

**ELMA VE KARA HAVUÇ SUYU KONSANTRESİ
KATI ATIKLARINDAN BİYOGAZ ÜRETİM
ŞARTLARININ ARAŞTIRILMASI**

HABİBE ELİF GÜLŞEN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**


YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Halil KUMBUR**

**MERSİN
ARALIK – 2014**

Habibe Elif GÜLŞEN tarafından Prof. Dr. Halil KUMBUR danışmanlığında hazırlanan 'Elma ve Kara Havuç Suyu Konsantresi Katı Atıklarından Biyogaz Üretim Şartlarının Araştırılması' başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Halil KUMBUR

İmza


Prof. Dr. Ayla ÖZER



Doç.Dr. Nadir DİZGE

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23./01./2015 tarih ve 2015.02/...../71..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN
Enstitü Müdürü


Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ELMA VE KARA HAVUÇ SUYU KONSANTRESİ KATI ATIKLARINDAN BİYOGAZ ÜRETİM ŞARTLARININ ARAŞTIRILMASI

Habibe Elif GÜLŞEN

ÖZ

Bu tez çalışmasında; elma ve kara havuç suyu konsantresi katı atıklarının kullanımı ile pH, atık miktarı, alıkonma süresi, C/N oranı vb. parametrelerin biyogaz üretimi üzerine olan etkileri kesikli beslemeli ve yarı sürekli sistemde araştırılmıştır. 60 gün boyunca devam eden çalışmada kullanılan meyve katı atıkları Mersin İli'nde faaliyet gösteren bir meyve suyu konsantresi üretim fabrikasından temin edilmiştir. Deneyle 280 L hacmindeki anaerobik reaktörde gerçekleştirilmiş olup üretilen gaz, 50 L'lik ayrı bir depolama tankına taşınmıştır. Deneylede meyve atıklarının reaktöre yüklenilmesinden önce, biyogaz üretim verimini arttırmak amacı ile kesikli beslemeli sistemde, 30 gün boyunca reaktörde bekletilen sıgır gübresinden bakteriyel aşu elde edilmiştir. Bakteriyel aşının optimum gaz üretim verimine ulaşması ile elma ve kara havuç katı atıkları eşit oranlarda reaktöre yüklenerek, 6 gün süresince kesikli beslemeli sistemde, 12 gün süresince HRT:20 gün ile ve 12 gün süresince HRT:30 gün ile yarı-sürekli beslemeli sistemde biyogaz üretim verimleri incelenmiştir. Çalışmalar, mezofilik (32-38 °C) sıcaklıkta gerçekleştirilmiş olup çalışma süresince pH değerlerinin optimum biyogaz üretimi verimini sağlayacak şekilde 6,5-8 değerleri arasında değişiklik gösterdiği gözlenmiştir.

Bakteriyel aşının oluşturulduğu 30 gün boyunca reaktörde günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 0,86 L/gün iken üretilen toplam biyogaz miktarı 26 L olarak bulunmuştur. Elma ve kara havuç katı atığı beslemesi yapılan anaerobik reaktörde 6 gün süresince kesikli sistemde adaptasyonu sağlanan gübre-meyve atığı karışımında günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 2,3 L/gün iken üretilen toplam biyogaz miktarı 14 L olarak hesaplanmıştır. Yarı-sürekli beslemeli sistemde ise, farklı alıkonma sürelerinde biyogaz elde edilmesi aşamasında; HRT:20 gün için günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 2,1 L/gün, üretilen toplam biyogaz miktarı 25,2 L; HRT:30 gün için günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 0,9 L/gün, üretilen toplam biyogaz miktarı ise 10,8 L olarak elde edilmiştir. Çalışmanın sonucunda; alıkonma süresinin artması ile biyogaz üretim veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Farklı alıkonma sürelerinde elde edilen biyogaza ait metan gazı (CH₄) içeriği ortalama % 60 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyogaz, Katı Atık, Meyve Suyu Konsantresi, Hidrolik Bekleme Süresi

Danışman: Prof. Dr. Halil KUMBUR, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

INVESTIGATION OF BIOGAS PRODUCTION CONDITIONS FROM SOLID WASTE OF APPLE AND BLACK CARROT JUICE CONCENTRATE

Habibe Elif GÜLŞEN

ABSTRACT

In this thesis; biogas production parameters that are pH, amount of waste, hydraulic retention time and C/N ratio were examined with the use of apple and black carrot juice concentrate solid wastes in batch-fed system and semi continuous system. Till the researching time of 60 days, the fruit solid wastes were obtained from a fruit juice concentrate production plant which operated in Mersin. Experiments had been carried out in an anaerobic reactor which had a volume of 280 L, and the produced gas had been moved to a separated storage tank that had a 50 L volume. Before loading fruit wastes to the reactor, a bacterial vaccine was created in fed-batch system from cattle manure which was incubated in the reactor till 30 days, in order to increase the biogas yield. With the achievement of the optimum gas production efficiency for bacterial vaccine, apple and black carrot solid wastes loaded into the reactor in equal proportions and the biogas yield was investigated for 6 days in fed-batch system, 12 days at HRT: 20 d and 12 days at HRT: 30 d in semi-continuous system. Thesis was carried out at a temperature of mesophilic conditions (32-38 °C) and during the operation time the pH value was varied between 6.5 to 8 which is optimum for biogas production.

For 30 days that bacterial vaccine was created, daily biogas production was average of 0.86 L/day while the total amount of biogas was 26 L. For 6 days that fed-batch tests of apple and black carrot solid wastes were carried, daily biogas production was average of 2,3 L /day while the total amount of biogas was 14 L. In semi-continuous system, the step of production biogas at different hydraulic retention times; Daily biogas production was average of 2,1 L/day while the total amount of biogas was 25,2 L for HRT: 20 d and daily biogas production was average of 0,9 L/day while the total amount of biogas was 10,8 L. for HRT: 30 d. As a result of the study; With the increase of the hydraulic retention time was found to decrease in biogas production efficiency. The methane (CH₄) content of biogas was determined average % 60 at different hydraulic retention times.

Key Words: Biogas, Solid Waste, Fruit Juice Concentrate, Hydraulic Retention Time

Advisor: Prof. Dr. Halil KUMBUR, Department of Environmental Engineering University of Mersin

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını esirgemeyen, her türlü çalışma ortamını sağlayan, tez çalışmamda tecrübe ve bilgileriyle beni aydınlatan Danışmanım Sayın Prof. Dr. Halil KUMBUR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin altyapı çalışmalarını oluşturmamda aldığım lisans dersleri ve değerli bilgileri ile beni aydınlatan Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hocalarıma ve Yüksek Lisans eğitimim süresince beni mesleğim adına geliştiren, değerli bilgileri ile yol gösteren ve eğiten saygıdeğer Hocalarım Prof. Dr. Fadime TANER'e, Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye, Prof. Dr. Savaş ŞENER'e, Doç. Dr. Ali ÜNYAYAR'a ve Doç. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI'ya ayrıca teşekkür ederim.

Deneysel çalışmamda bilgi ve öğretileri ile yardımlarını esirgemeyen, özverisi ile beni destekleyen değerli Hocam Doç. Dr. Nadir DİZGE'ye, tezimi yazma aşamasında göstermiş olduğu değerli yardımları için Arş. Gör. Gamze KOYUNCU'ya, bölüm Hocalarıma, manevi destekleri ve dostlukları ile yanımda olan çalışma arkadaşlarıma, teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullanmış olduğum hammaddeleri temin ettiğim, TARGID Tarım ve Gıda Ürünleri Sanayi A.Ş. kurucusu Sayın Alaaddin GÜÇ'e ve fabrika müdürü Sayın Kudret ŞİĞİT'e teşekkür ederim.

Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezinde(MEİTAM) gerçekleştirdiğim analizler sırasında yardımlarını esirgemeyen Bilim Uzm. Cihan GEÇGEL'e ve İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Uygulama ve Araştırma Merkezi Merkez Laboratuvarı'nda (MERLAB) yaptırmış olduğum analizler için yardımlarını esirgemeyen, İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim elemanlarından Sayın Doç. Dr. İlda VERGİLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek hayatımın her evresinde yanımda olan AİLEME kalpten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|----------|
| ÖZ | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | ix |
| SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ | x |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 1.1. ALTERNATİF ENERJİ KAYNAKLARI..... | 3 |
| 1.1.1. Alternatif Enerji Kaynaklarının Avrupa Birliği ile İlişkisi..... | 4 |
| 1.2. BİYOKÜTLE ENERJİSİ..... | 5 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI | 8 |
| 2.1. BİYOGAZ..... | 8 |
| 2.2. BİYOGAZIN TARİHÇESİ..... | 11 |
| 2.2.1. Dünya’da Biyogaz Planlaması ve Üretimi..... | 13 |
| 2.2.2. Türkiye’de Biyogaz Planlaması ve Üretimi..... | 15 |
| 2.3. BİYOGAZ ÜRETİM SİSTEMLERİNİN AMAÇLARI ve AVANTAJLARI ... | 18 |
| 2.3.1. Biyogaz Sistemlerinin Amaçları..... | 18 |
| 2.3.2. Biyogaz Sistemlerinin Avantajları..... | 19 |
| 2.3.2.1.Enerji ile ilgili yararlar..... | 19 |
| 2.3.2.2. Gübrelemeyle ilgili yararlar..... | 19 |
| 2.3.2.3. Sağlık ile ilgili yararlar..... | 20 |
| 2.3.2.4. Kalkınmayla ilgili yararlar..... | 20 |
| 2.3.2.5. Ekonomik yararlar..... | 20 |
| 2.3.2.6. Çevresel yararlar..... | 21 |
| 2.4. BİYOGAZIN ÖZELLİKLERİ ve KULLANIM ALANLARI..... | 21 |

| | |
|---|-----------|
| 2.5. BİYOGAZ ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER | 24 |
| 2.5.1. Biyogaz Üretilen Hammaddelerin Özellikleri | 26 |
| 2.6. BİYOGAZ ÜRETİMİ | 27 |
| 2.6.1. Fermantasyon | 27 |
| 2.6.1. 1. Anaerobik fermantasyon | 28 |
| <i>Hidroliz</i> | 31 |
| <i>Hidroliz bakterileri</i> | 32 |
| <i>Polisakkaritlerin hidrolizi</i> | 32 |
| <i>Yağların hidrolizi</i> | 33 |
| <i>Proteinlerin hidrolizi</i> | 34 |
| <i>Asit oluşumu</i> | 35 |
| <i>Asidojenesis</i> | 35 |
| <i>Asetojenesis</i> | 36 |
| <i>Metan oluşumu</i> | 39 |
| 2.7. BİYOGAZ ÜRETİMİNE ETKİ EDEN KOŞULLAR | 41 |
| 2.7.1. Biyogaz Terminolojisi | 41 |
| 2.7.2. Metan Gazı (CH ₄) Üretim Verimini Etkileyen Parametreler | 42 |
| 2.7.2.1. Ortam sıcaklığı | 43 |
| 2.7.2.2. pH etkisi | 45 |
| 2.7.2.3. Karbon/Azot oranı | 47 |
| 2.7.2.4. Bekleme süresi | 49 |
| 2.7.2.5. Organik Yükleme Hızı | 51 |
| 2.7.2.6. Karıştırmanın Etkisi | 52 |
| 2.7.2.7. Köpük Oluşumu ve Kontrolü | 54 |
| 2.7.2.8. Basıncın Etkisi | 55 |
| 2.7.2.9. Toksisite | 56 |
| 2.8. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR | 58 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 62 |
| 3.1. MATERYAL | 62 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.1. Çalışmada Kullanılan Madde ve Malzemeler | 62 |
| 3.1.1.1. Meyve suyu konsantresi işletme tesisi katı atıkları..... | 62 |
| 3.1.1.2. Bakteriyel Aşı..... | 63 |
| 3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar | 63 |
| 3.1.2.1. Hassas terazi..... | 63 |
| 3.1.2.2. Etüv | 63 |
| 3.1.2.3. Kül fırını..... | 64 |
| 3.1.2.4. pH metre..... | 64 |
| 3.1.2.5. Manyetik karıştırıcı | 65 |
| 3.1.2.6. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS)..... | 65 |
| 3.1.2.7. Elemental Analiz Cihazı | 66 |
| 3.1.2.8. Anaerobik reaktör (Biyogaz üretim reaktörü)..... | 66 |
| 3.1.2.9. Biyogaz depolama tankı..... | 69 |
| 3.2. YÖNTEM..... | 71 |
| 3.2.1. Su Muhtevası..... | 71 |
| 3.2.2. Uçucu Katı Madde Tayini..... | 72 |
| 3.2.3. Elemental Analiz Tayini | 72 |
| 3.2.4. Biyogaz Üretimi | 72 |
| 3.2.5. Üretilen Biyogaz Miktarının Hesaplanması..... | 74 |
| 3.2.6. Üretilen Biyogazın Metan İçeriğinin Belirlenmesi | 74 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA..... | 75 |
| 4.1. HAMMADDE ve GÜBREYE AİT ANALİZ SONUÇLARI..... | 75 |
| 4.1.1. Katı Madde Tayini Sonuçları..... | 75 |
| 4.1.2. Uçucu Katı Madde Tayini Sonuçları..... | 76 |
| 4.1.3. Elemental Analiz Sonuçları..... | 76 |
| 4.1.4. Çalışma Ortamı ve Reaktör Sıcaklığının Etkisi | 77 |
| 4.1.5. pH'nın Etkisi | 78 |
| 4.2. BİYOGAZ ÜRETİMİ ÇALIŞMALARI..... | 80 |
| 4.2.1. Bakteriyel Aşının Oluşturulması..... | 80 |
| 4.2.2. Elma ve Kara Havuç Atıklarının Reaktöre Yüklenmesi | 82 |
| 4.2.3. Sistemin Farklı Alıkonma Sürelerinde Yarı-Sürekli Sistemde Çalıştırılması.. | 83 |

| | |
|---|------------|
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER | 88 |
| 5.1. SONUÇLAR | 88 |
| 5.2. ÖNERİLER | 94 |
| KAYNAKLAR | 96 |
| ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ..... | 109 |



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Çizelge 1.1. Alternatif enerji ve kaynakları | 4 |
| Çizelge 2.1. Biyokütle kaynakları kullanılan çevrim teknikleri, elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları..... | 7 |
| Çizelge 2.2. Biyogaz bileşimi ve enerji eşdeğeri | 9 |
| Çizelge 2.3. Türkiye’de sektörlere göre biyogaz tesislerinin dağılımı, durumları ve toplam kurulum kapasiteleri..... | 17 |
| Çizelge 2.4. Biyogazın bileşenleri | 22 |
| Çizelge 2.5. Biyogazın teknik özellikleri..... | 22 |
| Çizelge 2.6. Biyogazın diğer yakıtlarla karşılaştırılması | 24 |
| Çizelge 2.7. Bazı hayvanların gübre üretimi ve özellikleri..... | 25 |
| Çizelge 2.8. Çeşitli kaynaklardan elde edilebilecek biyogaz verimleri ve biyogazdaki metan miktarları | 27 |
| Çizelge 2.9. Anaerobik arıtmada polimerik bileşiklerden metan gazı oluşumuna kadar gerçekleşen dönüşümler..... | 30 |
| Çizelge 2.10. Enzimatik hidrolize katkıda bulunan mikroorganizmalar..... | 32 |
| Çizelge 2.11. Asit oluşturan mikroorganizmalar ve oluşturdukları asitler | 37 |
| Çizelge 2.12. Asit ve metan üreten bakterilere ait temel ölçütler | 40 |
| Çizelge 2.13. C/N oranının çok yüksek ve çok düşük olması durumlarında oluşabilecek olumsuzluklar..... | 48 |
| Çizelge 2.14. Anaerobik çürütme proseslerinde ağır metallerin oluşturabileceği zehirlilik seviyeleri | 56 |
| Çizelge 2.15. Anaerobik çürütme proseslerinde görülen ağır metal zehirliliğinin bulunma durumları..... | 57 |
| Çizelge 3.1. GC-MS çalışma koşulları..... | 74 |
| Çizelge 4.1. Su miktarı tayini sonuçları | 75 |
| Çizelge 4.2. Uçucu katı madde tayini sonuçları..... | 76 |
| Çizelge 4.3. Elma ve kara havuç atıkları elemental analiz sonuçları..... | 77 |
| Çizelge 4.4. Tez çalışmasında kullanılan inek gübresi ve elma-kara havuç katı atıklarına ait pH değerleri | 78 |
| Çizelge 4.5. Farklı alıkonma sürelerinde, günlük oluşan ortalama biyogaz üretimi ve metan gazı içeriği | 87 |
| Çizelge 5.1. Tez çalışması süresince gerçekleştirilen deneysel aşamaların süresi, kullanılan hammaddeler ve miktarları, uygulanan sistem, günlük-kümülatif biyogaz üretimi..... | 92 |
| Çizelge 5.2. Ham madde temin edilen firmaya ait muhtemel biyogaz üretimi ve elektrik enerjisine ait ortalama hesaplamalar..... | 93 |
| Çizelge 5.3. Hammadde temin edilen firmaya ait muhtemel biyogaz üretim tesisi için elektrik ve su maliyeti..... | 95 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| Şekil 2.1. Biyogaz döngüsü ve kullanım alanları..... | 11 |
| Şekil 2.2. Türkiye’de sektörlere bağlı teorik biyogaz potansiyeli | 15 |
| Şekil 2.3. Türkiye’de sektörlere bağlı teknik biyogaz potansiyeli..... | 16 |
| Şekil 2.4. Anaerobik fermantasyon aşamaları..... | 30 |
| Şekil 2.5. Karıştırma sistemleri..... | 54 |
| Şekil 3.1. (a) Çalışmada kullanılan elma ve (b) kara havuç katı atıklarına ait numuneler | 62 |
| Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan etüv..... | 63 |
| Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan kül fırını..... | 64 |
| Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan manyetik karıştırıcı | 65 |
| Şekil 3.5. GC-MS cihazı | 66 |
| Şekil 3.6. Anaerobik biyoreaktör | 67 |
| Şekil 3.7. Anaerobik biyoreaktör ve bölümleri..... | 68 |
| Şekil 3.8. Tez çalışmasında üretilen biyogazın taşındığı ve depolandığı tank..... | 69 |
| Şekil 3.9. Anaerobik besleme tankında üretilen biyogazın taşındığı-depolandığı tank ve bölümlerine ait çizim | 70 |
| Şekil 3.10. Deneysel çalışmalarda, izlenen yöntem ve gerçekleştirilen aşamalar | 73 |
| Şekil 4.1. Biyoreaktör içi pH değişimleri..... | 79 |
| Şekil 4.2. Gübre-su karışımına ait günlük biyogaz üretim miktarı | 81 |
| Şekil 4.3. Farklı alıkonma sürelerinde günlük oluşan biyogaz miktarları | 85 |
| Şekil 4.4. Günlük üretilen biyogaz miktarları | 86 |
| Şekil 4.5. Tez çalışması süresince elde edilen kümülatif biyogaz miktarı (L) | 86 |
| Şekil 4.6. Elma ve kara havuç yüklemesi sonrasında oluşan kümülatif biyogaz miktarı (L) | 87 |

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| °C | Santigrat Derece |
| °K | Kelvin Derece |
| atm | Atmosfer Basıncı |
| kJ | Kilojoule |
| pJ | Petajoule |
| MJ | megajoule |
| W | Watt |
| kcal | Kilokalori |
| kWh | Kilowatt saat |
| TWh | Terawatt saat |
| gal | Galon |
| kg | Kilogram |
| mg | Miligram |
| mL | Mililitre |
| L | Litre |
| m ³ | Metreküp |
| mmol | milimol |
| kPa | Kilopascal |
| mbar | Milibar |
| R | Gaz Sabiti 8,314 J |
| n | Mol Sayısı |
| β | Beta |
| T | Sıcaklık |
| ppm | Milyonda Bir |
| BG | Beygir Gücü |
| HAc | Asetik Asit |
| C | Karbon |
| H | Hidrojen |
| N | Azot |
| P | Fosfor |
| CO ₂ | Karbondioksit |
| CH ₄ | Metan |
| H ₂ O | Su |
| H ₂ S | Hidrojen Sülfür |
| N ₂ O | Nitröz Oksit |
| NH ₄ ⁺ | Amonyum |
| NH ₃ | Amonyak |
| SO ₂ | Sülfit |
| SO ₄ ²⁻ | Sülfat |
| UK | Uçucu Katı Madde |
| VS | Uçucu Katı |
| TS | Toplam Katı Madde |
| TL | Türk Lirası |
| \$ | Amerikan Doları |
| A.B.D | Amerika Birleşik Devletleri |
| AB | Avrupa Birliği |

| | |
|------------------|---|
| EPA | The U.S. Environmental Protection Agency |
| EC | European Parliament and of the Council |
| LPG | Likit Petrol Gazı |
| MS. | Milattan Sonra |
| EPDK | Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu |
| ATP | Adenozin trifosfat |
| NAD ⁺ | Nikotinamid adenin dinükleotid |
| E. coli | Escherichia coli |
| C/N | Karbon/Azot |
| C/N/P | Karbon/Azot/Fosfor |
| HRT | Hidrolik Bekleme Süresi |
| RH | Reaktör Hacmi |
| SG | Sığır Gübresi |
| EKA | Elma Katı Atığı |
| KKA | Kara Havuç Katı Atığı |
| GS-MS | Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi |
| MERLAB | Merkez Araştırma Laboratuvarı |
| MEİTAM | Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi |
| TARGID A.Ş. | Targid Tarım ve Gıda Ürünleri Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi |

1.GİRİŞ

Enerji, ekonomik ve sosyal kalkınmanın temel ihtiyaçlarından biridir. Bir ülkenin yaşam standartlarını yükseltebilmesi, o ülkenin ihtiyaç duyduğu enerjiyi kendi kaynaklarını kullanarak sağlamasına bağlıdır. Sürdürülebilir sanayileşme ve kalkınma hedefi de ucuz, temiz, sürekli ve güvenli enerji kaynaklarıyla mümkün olabilmektedir.

Dünya enerji tüketimi sıralamasında petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtların daha çok tercih edildiği görülmektedir. Talep çokluğuna rağmen, fosil yakıtların çevreye geri dönüşü olmayan zararlar verdiği ve tükenir kaynaklar olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

Günümüzde, artan nüfus ve sanayileşmeden kaynaklanan enerji ihtiyacı mevcut bulunan Dünya kaynakları ile karşılanamamakta, enerji üretimi ve tüketimi arasındaki fark genişlemektedir. Ayrıca mevcut durumda tüketilen fosil yakıtlar da ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma vb. gibi birçok olumsuz çevre tehiti oluşturmaktadır. Bütün bu sebepler neticesinde sürdürülebilir çevrenin devam ettirilebilmesi için alternatif enerji başlığı ile ele alınan ve çevreyi kirletmeyen hidroelektrik, rüzgâr, güneş, jeotermal, biyokütle, dalga, biyoyakıt gibi yeni, yenilenebilir ve çevreci enerji kaynaklarının kullanımlarının arttırılmasına yönelik çalışmalar başlamıştır.

Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması gibi faydalar nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Biyokütle materyalleri biyokütle çevirim teknikleri ile işlenerek katı, sıvı ve gaz yakıtlara çevrilmekte ve çevrim sonunda biyodizel, biyogaz, biyoetanol, pirolitik gaz gibi ana ürün olan yakıtların yanı sıra gübre, hidrojen gibi yan ürünler de elde edilmektedir.

Bu süreçte yeşil enerji olarak da tanımlanan biyogaz üretimi, organik atıkların girdi olarak kullanması ve bu atıkları elektrik enerjisine dönüştürmesi ile önem kazanmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyogaz, hava kirliliğini azaltmasının yanında toprak kirliliğini de önleyerek avantaj sağlamaktadır. Organik atıkların kontrollü koşullarda depolanmasının sağlanması, arıtma etkisinin bulunması, organik atıklardan kaynaklanan koku sorununu büyük ölçüde çözmesi ve tarımda organik toprak şartlandırıcı kullanımını kolaylaştırması gibi önemli özellikler taşımaktadır.

Biyogaz; organik kökenli atık/atıkların oksijensiz ortamda bozunması (anaerobik fermentasyonu) sonucu ortaya çıkan renksiz-kokusuz, havadan hafif ve parlak mavi bir alevle yanan gaz karışımıdır. Hammadde sorunu olmayan biyogaz, ayçiçeği, hububat, şeker pancarı, kanola vb. bitkilerden (enerji bitkileri) elde edilebileceği gibi, bahçe atıkları, orman endüstrisi atıkları, kâğıt endüstrisi atıkları, yemek atıkları, sebze, meyve, tahıl ve yağ endüstrisi atıkları, gıda endüstrisi atıkları (çikolata, maya, süt vb.). şeker endüstrisi atıkları, hayvan dışkıları, deri ve tekstil endüstrisi atıkları, evsel ve şehirselle organik atıklar, atık su arıtma tesisi atıkları vb. atık organik maddelerden de elde edilebilmektedir [Gürel ve Senel, 2010].

Anaerobik parçalanma, organik maddelerin oksijen yokluğunda anaerobik mikroorganizmalarla ayrışması esasına dayanan ve bu sırada meydana gelen çok adımlı biyokimyasal reaksiyonlardan oluşan biyolojik bir süreçtir. Karmaşık organik maddelerin anaerobik parçalanması genel olarak hidroliz, asit oluşumu ve metan oluşumu olmak üzere üç safhalı bir süreç halinde ele alınmaktadır [Lastella ve diğ., 2002].

Hidroliz aşamasında karmaşık yapılı organik moleküller, mikroorganizmaların hücre dışı enzimleri ile daha küçük ve daha basit yapıda moleküllere dönüşmektedir. Asit oluşum aşamasında, hidroliz aşamasında asit oluşum aşamasında görev alan mikroorganizmalar tarafından kullanılacak yapılara

dönüştürülen organik moleküller valerik asit, bütirik asit, propiyonik asit ve asetik asit gibi organik asitlere, ve metanola dönüştürülmektedir. Bu aşamada çözünmüş karbonhidratlar etanol, H₂ ve CO₂'e, amino asitler, süksinik asit ve H₂'e, yağ asitleri ise asetat ve H₂'e dönüşmektedir. Metan oluşum aşamasında ise, asit oluşum aşamasında oluşan organik asitler, H₂ ve asetat, metan oluşturan mikroorganizmalar tarafından kullanılmakta ve biyogaza dönüştürülmektedir. [Speece, 1996].

Bu tez çalışmasında, Türkiye'nin önemli sanayi dallarından biri olan gıda-içecek sanayisine ait meyvesuyu konsantresi üretim tesisi katı atıklarından elma ve kara havuçun, sığır gübresi ile kofermantasyonundan biyogaz üretim şartları araştırılmıştır. Elma ve kara havuç katı atıkları için uygun atık oranları belirlenerek optimum pH koşullarında ve mezofilik sıcaklıkta farklı alıkonma sürelerinde biyogaz üretim verimleri için en uygun koşullar belirlenerek literatürdeki diğer çalışmalara katkı sağlanmaya çalışılmıştır.

1.1. ALTERNATİF ENERJİ KAYNAKLARI

Dünyadaki kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların özellikle 20. yüz yılda yoğun bir şekilde kullanılması ile hava kirliliği, ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma gibi etkiler, çevreyi sürdürülebilir yaşamdan uzaklaştırmakta ve çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmaktadır. Çevre kirleticilerinin yaygınlaşması ise giderek artan enerji ihtiyacının karşılanmasında ham madde olarak kullanılan doğal kaynakları da ulaşılamaz hale getirmektedir. Bütün bu sebepler neticesinde sürdürülebilir çevrenin devam ettirilebilmesi için alternatif enerji başlığı ile ele alınan ve çevreyi kirlilemeyen enerji kaynaklarına yönelim başlamıştır.

Alternatif enerji kaynakları, çoğunlukla, geleneksel olmayan ve çevreye olumsuz etkisi az olan enerji türleri için kullanılmaktadır. Alternatif kelimesi bazı kaynaklarda, fosil yakıtlara karşıt olacak şekilde yer alırken, bazı kaynaklarda da 'yenilenebilir enerji' kavramı ile eşleştirilerek kullanılmaktadır. Söz konusu alternatif enerjiler ve kaynakları Çizelge 1.1'de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Alternatif enerji ve kaynakları [http://www.bilgiustam.com/]

| Yenilenebilir Enerji Çeşidi | Kaynak/Yakıt |
|-----------------------------|------------------------------|
| Güneş Enerjisi | Güneş |
| Rüzgâr Enerjisi | Rüzgâr |
| Dalga Enerjisi | Deniz veya okyanuslar |
| Biyokütle Enerjisi | Biyolojik artıklar |
| Jeotermal Enerji | Yer altı suları |
| Hidrolik Enerji | Nehirler |
| Hidrojen Enerjisi | Su ve hidroksitler |
| Nükleer Enerji | Uranyum gibi ağır elementler |

Yenilenebilir enerji kaynakları, konvansiyonel enerji kaynaklarının yerini daha düşük maliyetlerle tutabilmeleri, üretim ve kullanım aşamalarında çevreyi daha az kirletmeleri ya da hiç kirletmemeleri gibi önemli sebeplerle hemen hemen her ülkenin önem verdiği bir konuma gelmiştir[Bükecik, 2002].

1.1.1. Alternatif Enerji Kaynaklarının Avrupa Birliği ile İlişkisi

AB Komisyon'unca üye ülkelerin Beyaz Rapor 'da belirtilen strateji ve eylem planına yönelik uygulamaları değerlendirilerek sera gazlarının azaltılmasını öngören Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Anlaşması ve ilgili Kyoto Protokolü çerçevesinde AB tarafından taahhüt edilen hedefe (2008–2010 döneminde sera gazları emisyonlarının 1990 yılı düzeyinin % 8 kadar altına indirilmesi) ulaşmak için ihtiyaç duyulan önlemler konusunda da bir politika oluşturmak üzere 27 Eylül 2001 tarihinde "İç Elektrik Piyasasında Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Elektrik Üretiminin Teşvik Edilmesi" isimli bir direktif (2001/77/EC Direktifi) yayımlanmıştır.

Direktifin amacı çevrenin korunması ve sürdürülebilir kalkınmaya katkıda bulunması şartlarıyla yenilenebilir enerji kaynaklarının teşvik edilmesidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması aynı zamanda yerel istihdam yaratarak

sosyal bütünleşmeye olumlu etki yapacak, arz güvenirliliğine katkıda bulunacak ve Kyoto Protokülü hedeflerine daha hızlı ulaşılmasına imkân sağlayacaktır. Bu direktife göre ulusal hedeflerin 2010 yılına kadar erişilmesi öngörülen %12'lik Beyaz Rapor hedefiyle ve özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektriğin Topluluğun toplam elektrik tüketimi içerisindeki payının 2010 yılına kadar %22,1 olması hedefiyle uyumlu olması istenmektedir.

Komasyon ilki 31 Aralık 2005 tarihinden geç olmamak üzere ve bu tarihten itibaren her 5 yılda bir Avrupa Parlamentosu ve Konsey'ine bu direktifin uygulanması hakkında bir değerlendirme raporu sunması öngörülmektedir.

Ülkemizde 10.05.2005 tarihinde kabul edilen 5346 nolu yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimi amaçlı kullanımına ilişkin kanunun birinci bölümünde belirtilen amaç yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimi amaçlı kullanımının yaygınlaştırılması, bu kaynakların güvenilir, ekonomik ve kaliteli biçimde ekonomiye kazandırılması, kaynak çeşitliliğinin artırılması, sera gazı emisyonlarının azaltılması, atıkların değerlendirilmesi, çevrenin korunması ve bu amaçların gerçekleştirilmesinde ihtiyaç duyulan imalat sektörünün geliştirilmesidir.

Bu kanun; yenilenebilir enerji kaynak alanlarının korunması, bu kaynaklardan elde edilen elektrik enerjisinin belgelendirilmesi, bu kaynakların kullanımına ilişkin usul ve esasları kapsar. Bu kanunun ikinci bölümünde yenilenebilir enerji kaynak alanlarının belirlenmesi, korunması, kullanılması ile yenilenebilir kaynaklardan elde edilen elektrik enerjisinin belgelendirilmesi ile ilgili maddeler bulunmaktadır[<http://www.enerji.gov.tr/mevzuat/5346/>].

1.2. BİYOKÜTLE ENERJİSİ

Biyokütle (Biomess), biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütlesidir. Biyokütlenin gelişmiş ülkelerde enerji tüketimine %3'lük bir payı olmasına

karşılık gelişmekte olan ülkelerde %87'lik bir paya sahiptir [Demirci ve Türkavcı, 1999].

Biyokütle enerjisini; klasik ve modern anlamda olmak üzere iki grupta ele almak mümkündür.

Birinci grup; konvansiyonel ormanlardan elde edilen yakacak odun ve yine yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıklarından (tezek vb.) oluşmaktadır.

İkinci grup; enerji ormancılığı ve orman-ağaç endüstrisi atıkları, tarım kesimindeki bitkisel atıklar, kentsel-evsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıkları olarak sıralanabilir.

Biyokütleyle örnek olarak, ağaçlar, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkileri, otları, yosunları, denizlerdeki algleri, evlerden atılan meyve ve sebze artığı gibi tüm organik çöpler, hayvan dışkılarını, gübre ve sanayi atıklarını saymak mümkündür.

Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması gibi faydalar nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Petrol, kömür, doğal gaz gibi tükenmekte olan enerji kaynaklarının kısıtlı olması, ayrıca bunların çevre kirliliği oluşturması nedeni ile de biyokütle kullanımı büyüyen enerji sorununu çözmek için giderek değer kazanmaktadır [Demirci ve Türkavcı, 1999].

Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisinin fotosentez yardımıyla depolanan bitkisel organizmalar olarak adlandırılır. Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların belirli bir zamanda sahip olduğu toplam kütle olarak da tanımlanabilir. Endüstriyel anlamda biyokütle, yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış

biyolojik maddelerden yakıt elde edilmesi ya da diğer endüstriyel amaçlarla kullanılması ile ilgilidir.

Biyokütle materyalleri biyokütle çevirim teknikleri ile işlenerek katı, sıvı ve gaz yakıtlara çevrilir. Çevrim sonunda biyodizel, biyogaz, biyoetanol, pirolitik gaz gibi ana ürün olan yakıtların yanı sıra, gübre, hidrojen gibi yan ürünler de elde edilmektedir. Biyokütleden enerjinin yanı sıra, mobilya, kâğıt, yalıtım malzemesi yapımında da yararlanılmaktadır.

Halen elde edilmekte olan biyokütle enerjisinin; % 64'ü orman bakım ve üretim çalışmalarında ortaya çıkan ince çaplı materyaller, orman endüstrisinde oluşan talaş ve yongalar, kullanılmayan (hurda) odunlar olmak üzere, orman ve odun atıklarından, % 24'ü belediye katı atıklarından (çöplerden), % 5'i tarımsal bitki ve artıkları ve sert meyve kabukları (zeytin çekirdeği ve posası, fındık vb. kabukları) gibi tarımsal atıklardan, % 5'i ise deponi gazlarından üretilmektedir. Günümüzde tercih edilen biyokütle türleri ve kullanım ve uygulama alanları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyokütle kaynakları kullanılan çevirim teknikleri, elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları [http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle_cevrim_tekno.aspx]

| Biyokütle | Çevrim Yöntemi | Yakıtlar | Uygulama Alanı |
|-------------------|----------------------------------|----------------|--------------------------|
| Orman atıkları | Anaerobik çürüme | Biyogaz | Elektrik üretimi, ısınma |
| Tarım atıkları | Piroliz | Etanol | Isınma, ulaşım araçları |
| Hayvansal atıklar | Anaerobik çürüme ve fermantasyon | Biyogaz, metan | Ulaşım araçları, ısınma |
| Enerji bitkileri | Doğrudan yakma | Hidrojen | Isınma |

Çizelge 2.1 (devamı)

| | | | |
|------------------------|-------------|---------|--------------------------|
| Organik atık (çöp vb.) | Gazlaştırma | Metanol | Uçaklar |
| Algler | Hidroliz | | Sentetik yağ roketler |
| Enerji ormanları | Biyofotoliz | Motorin | Ürün kurutma |

| | | | |
|------------------------------|-----------------------|---------|------------------------------------|
| Bitkisel ve hayvansal yağlar | Esterleşme reaksiyonu | Motorin | Ulaşım araçları, ısınma, seracılık |
|------------------------------|-----------------------|---------|------------------------------------|

Biyokütle olarak katı artıkların değerlendirilmesi bu yöntemlerden yalnızca birisidir. Ülkemiz enerji kaynaklarının rezervleri son derece kısıtlı olması yenilenebilir enerji kaynaklarından biyogaza üretime ve kullanımına olan talebi artırmıştır. Gelişmiş ülkelerdeki gibi tüm organik atıklardan biyogaz üretilerek çeşitli amaçlar doğrultusunda insanların enerji ihtiyacı karşılanabilmektedir. Fosil kökenli yakıtların yakın gelecekte bitmesine karşın ülkemiz, tamamen çevreci biyokütle enerjisi bakımından son derece zengin kaynaklara sahiptir. Biyokütle enerji kaynaklarından özellikle biyogaz üretimi; sürdürülebilir tarım ve ekonomik bağımsızlık açısından hayati öneme sahip bir kaynaktır[Korkmaz ve diğ., 2012].

Biyoenjerji kaynaklarından biyogaz, diğ er enerji kaynaklarına göre hem yenilenebilir olması hem de üretim sürecinde yeterince hammaddeye sahip olması ve ekonomik açıdan katma değer sağ laması biyogaza yönelimi zorunlu kılmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. BİYOGAZ

Biyogaz; organik kökenli atık/atıkların oksijensiz ortamda bozunması (anaerobik fermantasyonu) sonucu ortaya çıkan renksiz-kokusuz, havadan hafif ve parlak mavi bir alevle yanan gaz karışımıdır. Biyogazın bileşiminde, %50-70 oranında metan, %30-40 oranında karbondioksit, %5-10 oranında hidrojen ve çok az

miktarlarda da; azot (%1-2), su buharı (%0,3) ve hidrojen sülfür bulunur. Biyogazın bileşimi ve enerji eşdeğeri Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Biyogaz bileşimi ve enerji eşdeğeri[Kaya ve Öztürk, 2012]

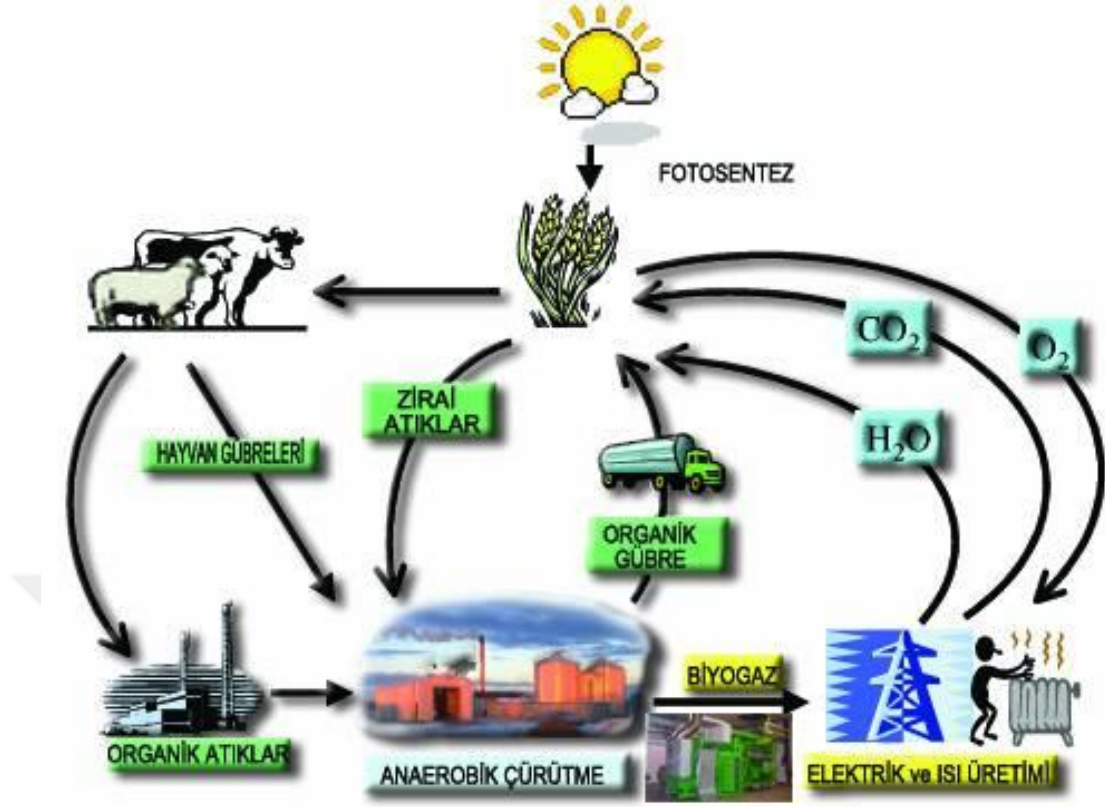
| BİYOGAZ BİLEŞİMİ | | | BİYOGAZ ENERJİ EŞDEĞERİ | |
|------------------|------------------|----------|-------------------------|---|
| Gaz | Simge | Oran (%) | Uygulama | 1 m ³ Biyogaz Eşdeğeri |
| Metan | CH ₄ | 50-70 | Aydınlatma | 60-100 W gücünde ampul ile 6 saat aydınlatma sağlar. |
| Karbondioksit | CO ₂ | 30-40 | Pişirme | 5-6 kişilik bir aile için 3 öğün yemek pişirimi gerçekleştirir. |
| Hidrojen | H ₂ | 5-10 | Yakıt | 0,7 kg petrol |
| Azot | N ₂ | 1-2 | Şaft gücü | Motorun (1BG) 2 saat çalıştırabilir |
| Su Buharı | H ₂ O | 0,3 | Elektrik | 1,25 kWh elektrik üretebilir. |
| Hidrojen sülfür | H ₂ S | Çok az | | |

Biyogaz, biyolojik olarak bozunabilir bir materyalden anaerobik koşullarda metan bakterileri ile üretilen bir gaz karışımıdır. Havadan yaklaşık %20 oranında daha hafif olup, tutuşma sıcaklığı 650-750 °C aralığındadır. Isıl değeri yaklaşık 20 MJ/m³ ve yanma verimi % 60'dır[Kaya ve Öztürk, 2012].

Hammadde sorunu olmayan biyogaz, ayçiçeği, hububat, şeker pancarı, kanola vb. bitkilerden (enerji bitkileri) elde edilebileceği gibi, bahçe atıkları, orman endüstrisi

atıkları, kâğıt endüstrisi atıkları, yemek atıkları, sebze, meyve, tahıl ve yağ endüstrisi atıkları, gıda endüstrisi atıkları (çikolata, maya, süt vb.). şeker endüstrisi atıkları, hayvan dışkıları, deri ve tekstil endüstrisi atıkları, evsel ve şehirselle organik atıklar, atık su arıtma tesisi atıkları vb. atık organik maddelerden de elde edilebilmektedir [Gürel ve Senel, 2010]. Özelliklerine göre bazı organik maddelerden elde edilen biyogaz oranı yüksek iken, bazılarında ise bu oran düşüktür. Örneğin, pastane atıkları, kanola küspesi, mısır silajı ve bayat ekmekten daha fazla biyogaz elde edilirken, peynir altı suyu, patates posası gibi maddelerden daha az biyogaz elde edilmektedir [Karakuz, 2007].

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyogaz, hava kirliliğini azaltmasının yanında toprak kirliliğini de önleyerek avantaj sağlamaktadır. Yanıcı bir gaz karışımı olan biyogaz, evsel ve endüstriyel katı atıklar, hayvan dışkıları, bitkisel atıklar gibi çeşitli organik atıkların oksijensiz ortamda fermantasyona uğratılması sonucu elde edilmektedir. Bunun yanında biyogaz, organik atıkların kontrollü koşullarda depolanmasının sağlanması, arıtma etkisinin bulunması, organik atıklardan kaynaklanan koku sorununu büyük ölçüde çözmesi ve tarımda organik toprak şartlandırıcı kullanımını kolaylaştırması gibi önemli özellikler taşımaktadır. Biyogaz döngüsü ve kullanım alanları Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Biyogaz döngüsü ve kullanım alanları [Çanka Kılıç, 2011]

Organik maddelerin anaerobik fermantasyonu sonucunda elde edilen biyogaz, özellikleri nedeniyle doğal gaza benzeyen yanıcı bir gazdır. Doğal gaz veya LPG ile çalışan tüm cihazlarda, küçük modifikasyonlar yapılarak rahatlıkla kullanılabilir. Biyogaz sistemlerinin çekiciliği, çevre ve sağlık sorunlarına yol açan organik atıkların girdi olarak kullanımına imkân sağlaması ve bu atıkları değere dönüştürebilmesinden ileri gelmektedir[<http://www.eusolar.ege.edu.tr/>].

2.2. BİYOGAZIN TARİHÇESİ

İnsanoğlu 200 yılı aşkın bir süredir biyogazı kullanmaktadır. Londra’da elektrik kullanımından önce fosseptik çukurlarından alınan gaz ile sokak aydınlatması sağlanmıştır, kullanılan aydınlatıcıya gaz lambası adı verilmiştir. Biyogaz daha sonra dünyanın birçok yerinde ısıtma, aydınlatma ve pişirme amaçlı kullanılmıştır.

Biyogaz, Asurlular tarafından M.Ö. 1000 yıllarında kullanılmaya başlanmıştır. M.S. 23 ile 79 yılları arasında yaşayan Plinius, bataklıkların üzerinde titreyerek yanan alevlerden bahsetmektedir. 17. yüzyılda Jan Baptista Van Helmont organik maddelerin bozunumuyla yanıcı gazın üretilebildiğini belirtmiştir. 1682 yılında Robert Boyle, hayvansal ve bitkisel atıkların çürümesiyle gaz üretiminin oluştuğunu belirtmiştir. Kont Alessandro Volta 1776 yılında, bozunan organik madde miktarı ile üretilen yanıcı gaz miktarı arasındaki ilişkiyi göstermiştir. 1804-1810 yıllarında John Dalton, Sir Humphry Davy ve William Henry sığır gübresinden anaerobik fermantasyon ile metan üretimini ispatlamışlardır[Verma, 2002]. 1821 yılında Avogadro metanı tanımlamıştır. 1868'de Bechamp ve 1873'de Popoff, metan üretimine neden olan olguyu bakterilere bağlamıştır. 1876'da Herter lağım suyundaki asetatin, eşit oranda CO₂ ve CH₄'de dönüştüğünü rapor etmiştir[Marchaim, 1992]. Pasteur 1884'de hayvan atıklarından biyogaz eldesi ile ilgili araştırmalar yapmış ve at gübresinden biyogaz elde edilerek sokak lambalarının yakılmasını önermiştir. İlk modern biyogaz reaktörü 1859'da Bombay'da işletilmeye başlamıştır[Mazza, 2002]. Biyogazın ticari değeri, 1895'de İngiltere'de fosseptikten elde edilen gazın ışıklandırmada kullanılmasıyla anlaşılmıştır [Mazza, 2002]. 1930'larda Buswell ve arkadaşları, anaerobik bakterileri ve metan oluşumuna sebep olan şartları araştırmışlardır[Lusk ve Moser, 1996].

20. yüzyılın ikinci yarısına kadar geçen sürede dünyanın pek çok yerinde biyogaz üretme, enerji elde etme ve biyogaz oluşum sürecine etki eden biyolojik, fiziksel ve kimyasal faktörler ile ilgili birçok çalışma ve uygulama yapılmış olmasına rağmen 1950'li yıllardan sonra petrol rezervlerine ulaşılması, petrolün daha düşük maliyetle elde edilmesi biyogaz üretim çalışmalarını sekteye uğratmıştır.

1970'deki petrol krizinden sonra biyogaza olan talep artmış ve 1990'lı yıllarda, biyogazdan elde edilen enerjinin daha karlı olması ve çevresel risklerin artmasından dolayı biyogaz üretimi teşvik edilmiştir [http://baymuhendis.com/biyogazin-tarihcesi-ve-onemi/].

2.2.1. Dünya’da Biyogaz Planlaması ve Üretimi

Almanya’daki güncel biyogaz kullanımı, tesisin bulunduğu yerdeki elektrik üretimine dayanır. Bu amaçla, ağırlıklı olarak elektrik üretimi için jeneratörü çalıştıran içten yanmalı motorlar kullanılır. Bunun ötesinde biyogazı mikro gaz türbinlerinde, yakıt hücrelerinde ve stirling motorlarında da kullanma imkânı bulunmaktadır. Jeneratör ile elektrik enerjisi üretimi dışındaki değerlendirme yöntemlerinin, kazanılan biyogazın elektriğe dönüştürülmesine hizmet etmesine rağmen, bugüne kadar yok denecek ölçüde az gerçekleştirilmiştir. Bir diğer kullanım alanı ise, uygun brülörlerde veya ısıtma kazanlarında ısı enerjisi üretimi amaçlı kullanımdır. Bunun yanı sıra, son yıllarda, biyogazın hazırlandıktan sonra doğalgaz şebekesine verilmesi seçeneği de yaygın kullanım alanı bulmuştur. Almanya’da Ağustos 2010 tarihinde üretilen biyometan doğalgaz hattına veren 38 tesis bulunmaktadır. Çok sayıda başka proje de önümüzdeki yıllarda gerçekleştirilecektir. Almanya Federal Hükümeti’nin 2020 yılına kadar altı milyar metreküp doğalgazı biyogaz ile ikame etmeye yönelik iddialı bir hedefi vardır. Şebeke beslemesine alternatif olarak biyometanın doğrudan yakıt olarak kullanılması da söz konusudur. Ancak, bu dünya genelindeki uygulamalarda henüz çok küçük bir oranda gerçekleşmiştir[<http://www.geka.org.tr>].

Hindistan’da halen çeşitli büyüklükte bir milyondan fazla biyogaz üretim tesisi bulunmaktadır. Çin’de 1 milyarın üzerindeki nüfusun büyük çoğunluğu yakıt olarak biyokütle kullanmakta olup daha çok pişirme ve aydınlanma için kullanılan biyogaz üretimi için 5 milyondan fazla küçük tesis yaklaşık 25 milyon insan tarafından işletilmektedir. Sayıları 10,000 dolayında olan orta ve büyük ölçekli tesislerden üretilen biyogaz ise elektrik üretimi ve büyük fabrikaların enerji gereksinimi için kullanılmaktadır. Çin’de büyüklüğü 10 kW ve üzeri olan 800 biyogaz üretim tesisinin toplam kapasitesi 8500 kW dolayındadır[Ar ve diğ., 2003]. Çin 2020 yılında biyogaz tesisi sayısını 200 milyona çıkarmayı hedeflemekte ve biyogaz tesisi başına 150 \$ teşvik vermektedir [Türker, 2008; Türker, 2007; Lukehurst, 2007].

Çin’in yanısıra Danimarka, Hindistan ve Hollanda insan ve hayvan atıklarını anaerobik sindiriciler aracılığı ile enerji haline dönüştürmektedir. İngiltere’deki

çöplüklerin 51 tanesinde, metan gazı geri kazanılmaktadır [Ar ve diğ., 2003].

[Ar ve

Danimarka'da 2002 yılında 3.35 PJ (Peta Joule) biyogaz üretilmiştir. Bunun çoğu, hayvan gübresine dayalı biyogaz tesislerinden, atıksu arıtma tesislerindeki çamur çürütme tesislerinden ve deponi alanlarından gelmektedir.

Danimarka gibi biyogaz teknolojisini etkin olarak kullanan öncü ülkelerden biri de İsveç'tir. İsveç'te 12 civarında çiftlik tipi biyogaz tesisi mevcuttur. Bu tesislerde biyogaz üretimi hayvan gübresi ve gıda endüstrisi organik atıkları karıştırılarak gerçekleştirilmektedir. Her biyogaz tesisinde yıllık ortalama 10.000 ton hammadde, biyogaz üretiminde kullanılmaktadır. 1990'ların ortalarından sonra 12 civarında, Danimarka'daki merkezi biyogaz tesislerine benzer büyük biyogaz tesisleri kurulmuştur. Bu tesislerde hayvan gübresi diğer organik kökenli evsel ve endüstriyel atıklarla karıştırılarak kullanılmakta ve her tesis yıllık 20.000-70.000 ton hammadde kullanmaktadır. Ayrıca İsveç'te hemen hemen bütün şehir arıtma tesislerinin aktif çamurunu anaerobik olarak çürütüp biyogaza dönüştürmek üzere aktif çamur tesislerinin yanında 135 adet çamur çürütücü kurulmuştur. İsveç en fazla biyogaz enerjisini aktif çamurun anaerobik çürütülmesinden elde etmektedir[Türker, 2008; Türker, 2007].

Latin Amerika, Nepal gibi Güneydoğu Asya ülkelerinde kullanılan biyogaz tesisleri genellikle 3-10 m³ hacindedir ve sayıları çok fazladır. Bu tesisler günde günde 3-10 m³ biyogaz üretmekte ve bir ailenin günlük enerji ihtiyacını karşılamaktadır. Nepal'de 145.000 biyogaz tesisi mevcuttur ve sayının dünya bankası destekleriyle yakın bir gelecekte 83.500 daha artması planlanmaktadır[Türker, 2008; Türker, 2007; Lukehurst, 2007].

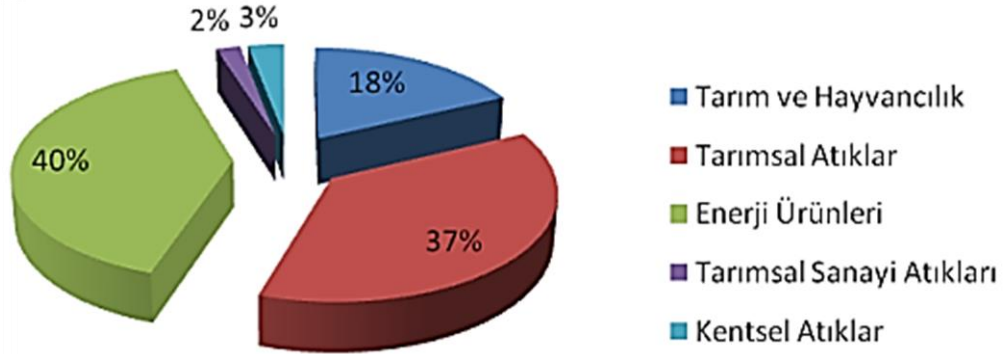
Rusya'da 70'den fazla, Kazakistan'da 30 civarında biyogaz tesisi mevcuttur. Ayrıca Rusya'da küçük hacimli (3-10 m³) ev tipi biyogaz tesisleri de kullanılmaktadır.

İngiltere’de 75 civarında biyogaz tesisi mevcuttur. Gelişmiş ülkelerde tasarlanan biyogaz tesislerinin hacimleri gittikçe artmaktadır [Deublein, 2008; Lukehurst, 2007].

Biyogaz tesislerinden elde edilen gübre tekrar çiftçilere dağıtılarak değerlendirilmektedir. Çürütücülerden elde edilen gübre katı ve sıvı kısımdan oluşmaktadır. Katı kısım (digestate) kompost olarak da adlandırılır ve tarımda ve çiçek yetiştiriciliğinde toprağın kalitesini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Sıvı fraksiyonu ise bitkiler için kıymetli besin maddelerini içerir ve toprağa püskürtülerek verilmektedir[Türker, 2008].

2.2.2. Türkiye’de Biyogaz Planlaması ve Üretimi

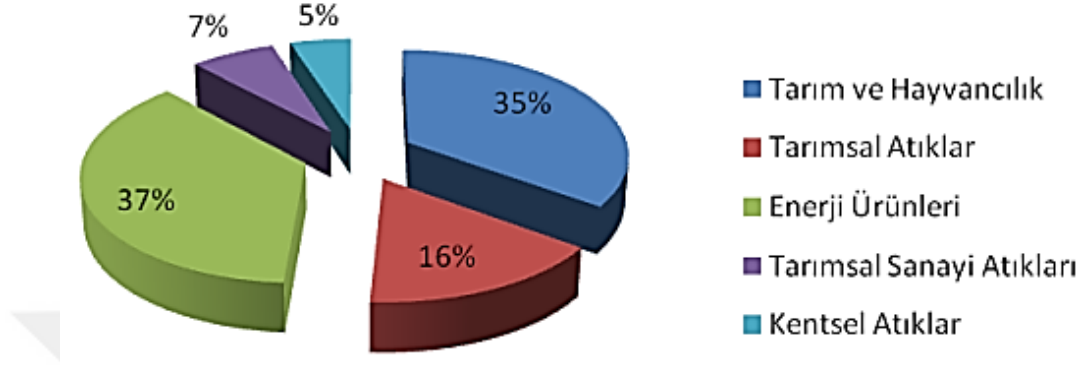
Yapılan teorik ve teknik çalışmalara göre Türkiye’de biyogaz üretim potansiyelinin en yüksek olduğu sektörel alanlar belirlenmiştir. Türkiye’de teorik olarak en iyi biyogaz potansiyeli tarımsal atıklar, hayvancılık sektörü ve enerji ürünlerinden elde edilebilmektedir. Bu sektörlerin teorik biyogaz üretim potansiyeline bağlı dağılımı Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Türkiye’de sektörlere bağlı teorik biyogaz potansiyeli [DBFZ-Deutches Biomasse Forchungs Zentrum, 2011]

Teknik biyogaz potansiyeli değerlerine göre, Türkiye’de en yüksek biyogaz üretim potansiyeli hayvancılık sektöründeki sığır atıklarından sağlanabilir. Bununla

birlikte enerji ürünlerine yönelik tarımsal çalışmalar da biyogaz üretim potansiyeli açısından oldukça önemlidir. Şekil 2.3’de Türkiye’deki teorik biyogaz üretim potansiyelinin sektörlere göre dağılımı verilmektedir.



Şekil 2.3. Türkiye’de sektörlere bağlı teknik biyogaz potansiyeli [DBFZ-Deutsches Biomasse Forchungs Zentrum, 2011].

Sonuç olarak, organik atıklardan (tarımsal atıklar, kentsel atıklar, yemek endüstrisi atıkları) elde edilebilecek teknik biyogaz potansiyeli değerleri 112,6-221,5 PJ/yıl, yani 31,3- 61,5 TWh/yıl değerleri arasında olacak şekilde hesaplanmıştır (enerji ürünleri dâhil ve hariç olacak şekilde). Bu durum, Türkiye genelinde yıllık 3,13-6,15 milyar m³ metan üretim potansiyeli olduğunu göstermektedir.

Biyogaz tesisleri Türkiye genelinde henüz çok yaygın olmamakla birlikte, dünya genelinde özellikle Avrupa Birliği ülkelerinde ve Japonya’da, uygulama alanı ve sayısını her geçen gün arttırmaktadır. Yapılan araştırmalara göre, Türkiye’nin sadece çiftlik dışıkları kapsamında 2000 biyogaz tesisi işletilme potansiyeli mevcuttur. Ancak mevcut durumda 85 biyogaz tesisinin sadece 36 tanesi işletilmektedir. Bu tesislerin ise çoğunluğunu belediye ve endüstriyel sektörler (çöp gazı veya atıksu arıtma tesisleri) oluşturmakta ve bunlar Türkiye’nin batı bölgelerinde (örneğin İstanbul ve Kocaeli) yer almaktadır. Tarım sektörü içinde var olan tesislerin sayısı tam olarak tespit edilememiştir. Türkiye’de tarım, belediye ve sanayi

bünyesinde çalışmakta olan biyogaz tesislerinin sayıları ve kapasiteleri hakkında genel bilgiler Çizelge 2.3.' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Türkiye’de sektörlere göre biyogaz tesislerinin dağılımı, durumları ve toplam kurulum kapasiteleri [DBFZ-Deutches Biomasse Forschungs Zentrum, 2011].

| SEKTÖR/ TESİS | İşletme Halindeki Tesisler | İşletme Kapasitesi (MW) | Planlanan Tesisler | Planlamadaki Tesis Kapasitesi (MW) | Toplam Biyogaz Tesisleri | Toplam Kapasite (MW) |
|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| Tarım (hayvansal atıklar, bitkiler) | 2 | 0,68 | 12 | 11,99 | 14 | 12,58 |
| Gıda Sanayi (atıksu, organik atık) | 17 | 13,68 | 2 | 3,88 | 19 | 17,56 |
| Belediye (çöpgazı, atıksu) | 17 | 96,98 | 12 | 34,72 | 29 | 131,70 |
| Belediye (çöpgazı) | 13 | 93,04 | 9 | 32,03 | 22 | 125,08 |
| Belediye (atıksu) | 4 | 3,94 | 3 | 2,69 | 7 | 6,62 |
| Sınıflandırılmamış | 0 | 0 | 23 | 61,16 | 23 | 61,16 |
| Toplam | 36 | 111,23 | 49 | 111,76 | 85 | 222,99 |

Türkiye’de biyogaz arıtma ve saflaştırma konusunda eksiklikler yaşanmaktadır. Üretilen biyogaz, gaz motorlarında kullanılmak üzere, yalnızca hidrojen sülfid ve kondensattan ayrılmaktadır. Pek çok biyogaz tesisi EPDK’dan sertifika/lisans almak için beklerken, yalnızca çok azı işletmeye alınmıştır. İşletmede olan pek çok biyogaz tesisi, Gaziantep, İstanbul ve Kocaeli illeri civarında konumlanmıştır. Türkiye’de özellikle belediyeler, yüksek kapasiteli biyogaz tesisleri kurma konusunda daha ilgilidir. Şebeke bağlantı uygulamalarına (elektrik, gaz, boru hattı) dair mevcut durum ise hala net değildir. Biyogaz tesislerinden çıkan katı ürünün (gübre-digestat), özelliklerine ve kullanım yöntemlerine dair hiç bir yönetmeliğin olmaması da diğer bir sorunu teşkil etmektedir.

2.3. BİYOGAZ ÜRETİM SİSTEMLERİNİN AMAÇLARI ve AVANTAJLARI

2.3.1. Biyogaz Sistemlerinin Amaçları

Anaerobik fermantasyon işlemi sonucunda, atık olarak katı ve sıvı formda iki tür materyal açığa çıkmaktadır. Sıvı fazda olan atık materyal, değerli ve besleyici maddeler içerdiğinden gübre olarak kullanılabilir. Katı durumdaki materyal ise, toprak kalitesi ve verimini arttırmak için organik madde olarak kullanılabilir.

Hayvansal ve bitkisel organik atık/artık maddeler, genellikle yakılmakta veya tarım topraklarına gübre olarak verilmektedir. Bu tür atıkların özellikle yakılarak ısı üretiminde kullanılması daha yaygın olarak görülmektedir. Bu şekilde istenilen özellikte ısı üretilmediği gibi, ısı üretiminden sonra atıkların gübre olarak kullanılmasına olanak kalmamaktadır. Biyogaz teknolojisi ise, organik kökenli atık maddelerden hem enerji elde edilmesine hem de atıkların toprağa kazandırılmasına olanak tanır. Biyogaz üretiminin amaçları aşağıdaki gibi özetlenebilir [Acaroğlu, 2003].

- Çevre kirliliği yaratmayan temiz bir enerji elde etmek,
- Bitki büyümesi ve gelişimine uygun kalitede gübre elde etmek,
- Gübre kokusunu azaltmak,
- Gübrenin korozif etkisini azaltmak,
- Patojenleri gidermek,
- Atmosferdeki metan ve amonyak miktarını azaltmak,
- Organik katı ve sıvı atık sorununun çözümüne yardımcı olmak.

2.3.2. Biyogaz Sistemlerinin Avantajları

2.3.2.1. Enerji ile ilgili yararlar

Yenilenebilir enerji üretimi sayesinde ticari ve ticari olmayan yakıtların yerine alır. Ticari yakıtlarda, ülke ve birey ekonomisine finansal yararlar sağlar [Mendis ve Van Nes, 1999]. Lokal enerji üretimi sonucunda enerji iletim kayıpları azalır [Dennis ve Burke, 2001].

Anaerobik fermantasyonda, özellikle termal çevrimlerle karşılaştırıldığında, nem oranının fazla olması nedeniyle verimin düşmemesi önemli bir avantajdır. Elde edilen gaz diğer çevrim yöntemlerinde elde edilenlere göre daha az bileşene sahiptir. Bu da kullanımdan önce elde edilen biyogazın arıtılmasının diğer gazlara oranla daha basit ve ekonomik olmasını sağlar [Chynoweth ve Jerger, 1988].

2.3.2.2. Gübrelemeyle ilgili yararlar

Anaerobik fermantasyondan sonra geriye kalan atık organik gübre olarak adlandırılır. Beslemede kullanılan materyalin katı maddesinin yaklaşık % 70'ini oluşturan elementler, fermantasyondan sonra miktarları ve yapıları değişmeden kalmaktadırlar. Fermente gübre içerisinde bulunan azot başlıca amonyum formundadır [Arnott, 1985]. Bu form bitkilerin gelişimi açısından daha uygundur [Sasse, 1988]. Çin'de yapılan çalışmalarda fermente hayvansal atıkların, fermente olmamışların kullanımına göre tarımsal verimliliği % 10–30 oranında arttırdığı rapor edilmiştir [Sasse, 1988]. Böylece ticari gübrenin kullanımı azalmaktadır.

Anaerobik fermantasyon sırasında özellikle hayvansal atıklar içerisinde bulunan zararlı ot tohumlarının giderimi sağlanır. Diğer bir avantajı organik tarımın yapılmasına imkân sağlamasıdır. Fermente gübre ham atıktan daha sıvıdır ve uzak bölgelere pompalanması daha basit ve ekonomiktir [Klingler, 2000 ; Leggett ve diğ., 2002].

2.3.2.3. Sağlık ile ilgili yararlar

Bacasız olarak uygulanan doğrudan yakma sistemlerinde odun ve bitkisel atıkların kullanılması, kırsal kesimde yaşayan insanlarda ve hayvanlarda çeşitli solunum yolu hastalıklarına neden olmaktadır[Sinha ve diğ., 1994]. Kırsal kesimde odun ateşi ile yemek pişiren kadınların, biyogaz kullanımına geçtikten sonra gözlerinde ve solunum sistemlerinde yaşadıkları sıkıntıların gözle görülür bir şekilde azaldığı rapor edilmiştir[Mendis ve Van Nes, 1999]. Ayrıca atık yığınlarından oluşan sinek ve hastalıklar da bu kesimde yaşayanların sağlığını tehdit etmektedir. Anaerobik fermantasyon sırasında atıklarda bulunan patojenler ve parazitlerin büyük kısmı bertaraf edilmekte ve patojen oranında % 90'lık bir giderim sağlanmaktadır. [Marchaim, 1992]. Böylece sağlık harcamalarında azalma meydana gelmektedir[Xiaohua ve diğ., 2007].

2.3.2.4. Kalkınmayla ilgili yararlar

Biyogaz sistemleri, kırsal kesimde yaşayan halkın hayat standartlarının gelişmesini sağlar ve kırsal kesimden kente gerçekleşen göçü azaltır [Kishore ve diğ., 1987]. Ticari olmayan yakıtların yerine geçerek orman tahribatını engellemesi, yakacak odun ve bitkisel atık toplamaya harcanan zamanın azaltılması gibi finansal olmayan fakat ülke kalkınmasına katkı sağlayan faydaları da söz konusudur. Bu zaman azalması, biyogaz sistemi için su temini ve gübre-su karışımının hazırlanarak reaktöre beslenmesi için gerekli süre ile kıyaslandığında günde yaklaşık 3 saatlik bir kazanç sağlanmaktadır. [Mendis ve Van Nes, 1999].

2.3.2.5. Ekonomik yararlar

Biyogaz sistemlerinin kurulduğu bölgelerde tasarruf ve gelir artışları gerçekleşmektedir. Lokal enerji ve gübre üretimi sayesinde, genel ekonomik dalgalanmalardan etkilenme azalmaktadır. Makro seviyede enerji ve gübrede dışa bağımlılığı azaltmaktadır [Arnott, 1985]. Fermente atık gübreyle oranla kolay taşınması ve iletilmesi gibi artı özellikleri ile tarımda daha küçük makinalara ihtiyaç

göstermektedir. Böylece atık gideriminde ekonomi sağlanmaktadır[Werner ve diğ., 1989; Tafdrup, 1995].

2.3.2.6. Çevresel yararlar

CO₂'den 23 kat daha fazla sera gazı etkisine sahip metan, 310 kat daha fazla N₂O emisyonu ve amonyak emisyonu özellikle hayvansal atıkların depolanması sırasında oluşmaktadır. Ayrıca yüksek derecede sentetik azot gübrelenmesi sonucunda N₂O oluşmaktadır [Gielen vd., 1998]. Tam olarak ispatlanmamakla birlikte fermente gübre ham gübreden daha az N₂O emisyonuna neden olmaktadır. Çevre açısından en büyük problemlerden biri olan koku problemini yaratan amonyak emisyonu da anaerobik prosesler sayesinde azalmaktadır. Ayrıca fermente olmayan gübrelerin doğrudan kullanımı toprakta ve yeraltı sularında nitrat kirlenmesine yol açmaktadır. Domuz gübresi yüksek oranda bakır ve çinko gibi ağır metaller içermektedir. Biyogaz sistemleri, çevre kirliliği yaratan bu olumsuz etkileri büyük ölçüde azaltmaktadır [Dennis ve Burke, 2001]. Biyogaz sistemleri sayesinde, çeşitli mikropların ve zararlıların üremesi için ortam hazırlayan atıklar, değerlendirilerek bertaraf edilir [Arnott, 1985].

2.4. BİYOGAZIN ÖZELLİKLERİ ve KULLANIM ALANLARI

Biyogazın bileşimi elde edildiği organik maddenin cinsine ve fermantasyon şekline bağlı olarak değişir.

Biyogaz; organik atıkların anaerobik parçalanması sonucu oluşan, içerisinde % 40-70 metan, %30-60 karbondioksit, hidrojen sülfür, azot, su buharı ve hidrojen gazı bulunan, renksiz, kokusuz, havadan hafif, parlak mavi alevle yanan bir gaz karışımıdır. Biyogaz düşük sıcaklıklarda (-164 °C) sıvılaştırılabilmektedir [http://www.eie.gov.tr]. Biyogazın bileşenleri Çizelge 2.4.'de teknik özellikleri Çizelge 2.5.'de, diğer yakıtlarla karşılaştırılması Çizelge 2.6. verilmiştir.

Çizelge 2.4. Biyogazın bileşenleri [Yadava ve Hesse, 1981]

| Biyogazın Bileşenleri | | |
|-----------------------|------------------|--------------------------|
| Bileşenler | Sembol | Yüzdelerik Bulunma Oranı |
| Metan | CH ₄ | 40-70 |
| Karbondioksit | CO ₂ | 30-60 |
| Hidrojen | H ₂ | 5 - 10 |
| Azot | N ₂ | 1 - 2 |
| Su Buharı | H ₂ O | 0.3 |
| Hidrojen Sülfür | H ₂ S | İz miktarda |

Çizelge 2.5. Biyogazın teknik özellikleri[<http://www.wcasfmra.org>]

| Özellik | Açıklama |
|-------------------------------|---|
| Yanma | Yüksek derecede |
| Kullanım alanları | Elektrik enerjisi, pişirme, ısıtma, soğutma, kurutma vb. |
| Yoğunluk | 1,2 kg/m ³ (Havanın yoğunluğu 1,3 kg/m ³) |
| Tutuşma sıcaklığı | 700 °C |
| Yanma için gerekli hava | Teorik olarak 5,7 m ³ hava/ m ³ biyogaz |
| Patlama | Biyogaz tek başına yanmaz, çok dikkatli bir şekilde depolanmalıdır, hava ile teması veya gaz depolama kısmında sızma yoksa tehlike arz etmez. |
| Rengi | Renksiz |
| Kokusu | Metan kokusuzdur fakat biyogaz diğer gazları da içerdiğinden sarımsak kokusuna benzer bir kokusu vardır. |
| Biyogazın ortalama ısı değeri | 23000 kJ/m ³ (4700-6000 kcal/m ³) |

Biyogaz, hidrojen dışında diğer gaz formunda bulunan enerji kaynaklarına göre daha düşük enerji içeriğine sahiptir. Hava içerisinde bulunduğu durumda tabana

çökelmez. Bu nedenle havayla daha hızlı karışır ve havadaki oranı düşer. Bu özelliği ani patlama ve yanma tehlikesini azaltmaktadır. Tutuşma sıcaklığının yüksek olması bu açıdan önemli bir avantaj olarak değerlendirilmelidir. Hava içerisinde yanma hızı (0,25 m/s) düşüktür. Bunun nedeni CO₂ içermesidir. Yanması için hava içerisinde en az % 5 oranında bulunmalıdır. Yanması için 1m³ biyogaza 5,7 m³ hava gereklidir. Ancak bu oran ideal bir yanmanın sağlanması için % 20–30 olarak seçilmektedir.

Biyogazın yanması için gerekli miktarda hava ile karışması ve tutuşma sıcaklığına ulaşması gerekmektedir. Bu nedenle yanma ortamından geriye doğru alevin ilerleme tehlikesi çok azdır.

Biyogazın yanması sonucu su buharı, CO₂, SO₂, azot oksitler, karbon monoksit ve is oluşmaktadır. SO₂ oluşumunun nedeni gazda bulunan H₂S'dir. Biyogazdan temizlenmesi durumunda kükürt dioksitin oranı azalır[Acaroğlu, 2003].

1 m³ biyogazın etkili ısısı[<http://www.eie.gov.tr>];

- 0,62 L gazyağı
- 1,46 kg odun kömürü
- 3,47 kg odun
- 0,43 kg bütan gazı
- 12,30 kg tezek
- 4,70 kWh elektrik
- 1,18 m³ hava gazının sağladığı ısıya eşittir.

1 m³ biyogaz eşdeğer yakıt miktarları[<http://www.eie.gov.tr>];

- 0,66 L motorin
- 0,25 m³ propan
- 0,2 m³ bütan
- 0,85 kg kömüre eşdeğerdir.

Biyogaz üretim şekline göre genellikle nemlidir. Bu nedenle tesisatta biriken suyun zamanla alınması gerekir. Biyogaz içerisindeki metan gazı yanma ve ısı

değerleri yönünden diğer gazlara benzemekle birlikte bazı fiziksel özellikleri yönünden propan ve bütan gazlarından farklıdır.

Metan gazı miktarı uzun bekleme sürelerinde yüksektir. Bekleme süresi kısaltılırsa metan içeriği % 50'nin altına düşer, bu durumda biyogaz uzun süreli yanmaz. Propan, bütan vb. gazlar oda sıcaklığında, düşük basınçlar da sıvılaştırılabilirken biyogazın sıvılaştırılması çok yüksek basınç ve düşük sıcaklık gerektirdiğinden ekonomik olarak çok masraflıdır. Bu nedenle tüplere doldurulmamakta ve ancak üretildiği yerde kullanılabilen veya taşınması borularla yapılabilir. Biyogaz kolayca bozulmayan sabit bir yapıya sahiptir. Metan gazı değeri hammadde materyallerine bağlıdır. [Buğutekin, 2007]

Çizelge 2.6. Biyogazın diğer yakıtlarla karşılaştırılması (Metan miktarı: % 60) [http://temiz-enerji.ucoz.com/]

| Yakıt Cinsi | Isıl Değer (kcal/kg) | Biyogaz Miktarı Karşılıkları |
|---|-------------------------|---------------------------------|
| 1 kg No:6 Fuel-Oil | 9200 | 0,56 kg |
| 1 kg karışık dökme gaz | 11000 | 0,46 kg |
| 1 kg propan dökme gaz | 11000 | 0,46 kg |
| Sıvılaştırılmış petrol gazı (45 kg tüp) | 11000 | 0,46 kg |
| 1 kg motorin | 10200 | 0,50 kg |
| 1 m ³ doğalgaz | 8250 | 0,62 m ³ |
| 1 kg Soma kömürü | 4700 | 1,09 kg |
| 1 kg ithal linyit kömürü | 6500 | 0,79 kg |

2.5. BİYOGAZ ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

Biyogaz üretimi için kullanılabilen organik içerikli hammaddeler 3 grup altında incelenebilir.

Hayvansal atıklar; Sığır, at, koyun ve tavuk gibi hayvanlara ait dışkıları, mezbahane atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklar özellikle kırsal kesimler için önerilen biyogaz tesislerinde kullanılır[Kaya ve Öztürk, 2012]. Bazı hayvanların gübre üretimi ve özellikleri Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı hayvanların gübre üretimi ve özellikleri [Ekinci ve diğ., 2010]

| Hayvan | Gübre Üretimi (kg/hayvan.gün) | Kuru Madde İçeriği (%) | Buharlaşabilen Katı Madde İçeriği (%) | Özgül Metan Üretimi (m ³ CH ₄ /kg _{vs}) |
|----------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------------------|---|
| Süt sığırı | 43.00 | 13.95 | 11.63 | 0.18 |
| Besi sığırı | 29.00 | 14.66 | 12.41 | 0.33 |
| Koyun | 2.40 | 27.50 | 23.00 | 0.30 |
| Keçi | 2.05 | 31.71 | 23.17 | 0.30 |
| At | 20.40 | 29.41 | 19.61 | 0.30 |
| Et tavuğu | 0.19 | 25.88 | 20.00 | 0.35 |
| Yumurta tavuğu | 0.13 | 25.00 | 18.75 | 0.35 |
| Hindi | 0.38 | 25.53 | 19.36 | 0.35 |
| Ördek ve kaz | 0.33 | 28.18 | 17.27 | 0.35 |

Bitkisel atıklar; İnce kıyılmış sap, saman, anız ve mısır atıkları, şeker pancarı yaprakları ve çimen artıkları gibi bitkilerin işlenmeyen kısımları ile bitkisel ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklardır. Bitkisel artıkların kullanıldığı biyogaz tesislerinin işletilmesi sırasında, işlem kontrolü büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle kırsal kesimlerde bitkisel artıklardan biyogaz eldesi önerilmemektedir[Kaya ve Öztürk, 2012].

Organik içerikli şehir ve endüstriyel atıklar; Organik katı atıkların % 40’ dan fazlası biyolojik yollarla kolay parçalanabilir organik maddelerden oluşmaktadır [Björnsson,2000, Sosnowski, 2003]. Yerleşim yerlerinde karşılaşılan en büyük sorunlardan biri evsel ve endüstriyel katı atıklardır. Evsel atıklardan mutfak atıkları, yemek atıkları organik, plastik ambalajlar, kül, ev eşyası kırıkları inorganiktir. Cadde atıklarından pazaryeri atıkları, hayvan pisliği ve ağaç, yaprak ve dal atıkları organik, uçucu kül, toz ve cadde yüzeyi aşınmaları inorganiktir [Karpuzcu, 1996]. Evsel katı

atıkların % 68'ini organik atıklar, kalan kısmını ise kâğıt, karton, tekstil, plastik, deri, metal, ağaç, cam ve kül gibi maddeler oluşturmaktadır [www.wwf.org.tr].

Evsel katı atıkların bertarafında genellikle karışık olarak toplanan atıklar düzensiz olarak deponi alanlarına taşınmaktadır. Depo alanlarına taşınan atıkların değerlendirilebilir olanları çok basit ve sağlıksız şartlar altında satılmak amacıyla ayrılmaktadır. Kalan organik atıklar ve değerlendirilemeyen atıklar ise depolanmaktadır [Çelik ve diğ., 2004]. Katı atıkların içeriğinin farklı olması bazen parçalanma proseslerinde avantaj sağlamaktadır[Sosnowski, 2003].

Kanalizasyon ve dip çamurları da çözülmüş organik madde derişimi yüksek endüstriyel ve evsel atık sular biyogaz üretiminde kullanılmaktadır. Bu tür atıklar, özellikle belediyeler ve büyük sanayi tesisleri tarafından ileri teknoloji kullanılarak tesis edilen biyogaz üretim merkezlerinde kullanılır[Kaya ve Öztürk, 2012].

2.5.1. Biyogaz Üretilen Hammaddelerin Özellikleri

Anaerobik fermantasyon için birçok atık kullanılabilir. Bu maddeler aşağıdaki gibi gruplandırılabilir;

- Gıda atıkları
- Bahçe atıkları
- Hayvan gübreleri
- Atık sular
- Gliserin

Biyogaz üretiminde kullanılan bazı hammaddeler, bunlardan elde edilebilecek biyogaz verimleri ve biyogazdaki metan miktarları Çizelge 2.8.'de verilmektedir.

Çizelge 2.8. Çeşitli kaynaklardan elde edilebilecek biyogaz verimleri ve biyogazdaki metan miktarları[Kılıç, 2011].

| Kaynak | Biyogaz verimi (L/kg) | Metan-CH ₄ Oranı (% hacim) |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Sığır gübresi | 90-310 | 65 |
| Kanatlı gübresi | 310-620 | 60 |
| Domuz gübresi | 340-550 | 65-70 |
| Buğday samanı | 200-300 | 50-60 |
| Çavdar samanı | 200-300 | 59 |
| Arpa samanı | 290-310 | 59 |
| Mısır sapları ve artıkları | 380-460 | 59 |
| Keten, kenevir | 360 | 59 |
| Çimen | 280-550 | 70 |
| Sebze artıkları | 330-360 | Değişken |
| Zirai faaliyet artıkları | 310-430 | 60-70 |
| Dökülmüş ağaç yaprakları | 210-290 | 58 |
| Algler | 420-500 | 63 |
| Atık su arıtma çamuru | 310-800 | 65-80 |

2.6. BİYOGAZ ÜRETİMİ

2.6.1. Fermantasyon

Fermantasyon (mayalanma), bir maddenin bakteriler, mantarlar ve diğer mikroorganizmalar aracılığıyla, genellikle ısı vererek ve köpürerek kimyasal olarak çürümesi olayıdır. Fermantasyon anaerobik koşullarda, oksidatif fosforilasyonun olmadığı durumlarda, glikoz yoluyla adenozin trifosfat(ATP) üretimini sağlayan önemli bir biyokimyasal süreçtir. Biyokimyanın fermantasyonla ilgilenen dalı zoolojidir.

Fermantasyonda glikoz (veya başka bir bileşik), hidrojenlerini teker teker kaybederek enerji üretimini sağlar. Oksijen olmadığı için bu parçalanma sonucunda ortaya çıkan basit organik bileşikler, hücrenin kullanabileceği son elektron alıcısı ve hidrojen alıcıları olurlar. Fermantasyonun son adımı (pirüvatın fermantasyon ürünlerine dönüşmesi) enerji üretmese dahi, bu süreç anaerobik bir hücre için önemlidir. Çünkü glikozun pirüvata dönüşmesi sırasında harcanan nikotinamid adenin dinükleotit'in (NAD^+) yenilenmesini sağlar; glikozun devamı için bu gereklidir. Örneğin alkol fermantasyonunda pirüvattan oluşan asetaldehit, $\text{NADH} + \text{H}^+$ tarafından etanole dönüşür, bu da hücreden dışarı atılır [Kaya ve Öztürk, 2012].

Gliozun fermantasyonunda genelde en sık üretilen basit bileşik, pirüvat veya ondan türetilmiş bir veya birkaç bileşiktir. Bunlar arasında etanol, laktik asit, hidrojen, bütirik asit ve aseton sayılabilir. Şeker ve amino asitlerin fermantasyonu çeşitli canlılarda görülmekle birlikte bazı ender organizmalar alkonolik asitler, pürinler, pirimidinler ve başka bileşikler de fermente edilebilir. Çeşitli fermantasyon tipleri ürettikleri ürünlere göre adlandırılırlar.

Fermantasyon terimi, biyokimyada oksijen yokluğunda enerji üreten tepkimeler için kullanılmasına karşın, gıda sanayisinde daha genel bir anlam taşır. Mikroorganizmaların oksijen varlığında yaptığı parçalama tepkimelerini de kapsar (sirke fermantasyonu vb.) Biyoteknolojide bu terim daha genel anlamda kullanılır ve büyük tanklarda büyütülen mikroorganizmalara yaptırılan her türlü üretime (proteinler dahil) fermantasyon denir [Kaya ve Öztürk, 2012].

2.6.1. 1. Anaerobik fermantasyon

Karmaşık makro moleküllerin transferi mikroorganizmalar aracılığıyla olmaktadır. Anaerobik parçalanmada protein, karbonhidrat ve yağların parçalanması dört farklı basamakla gerçekleşmektedir. Bunlar hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesisdir [Van Haandel ve Lettiga, 1994; Vavilin ve Angelidaki, 2005; Juanga, 2005; Park ve diğ., 2005]. Metan gazı üretim aşamaları çeşitli kaynaklarda farklı

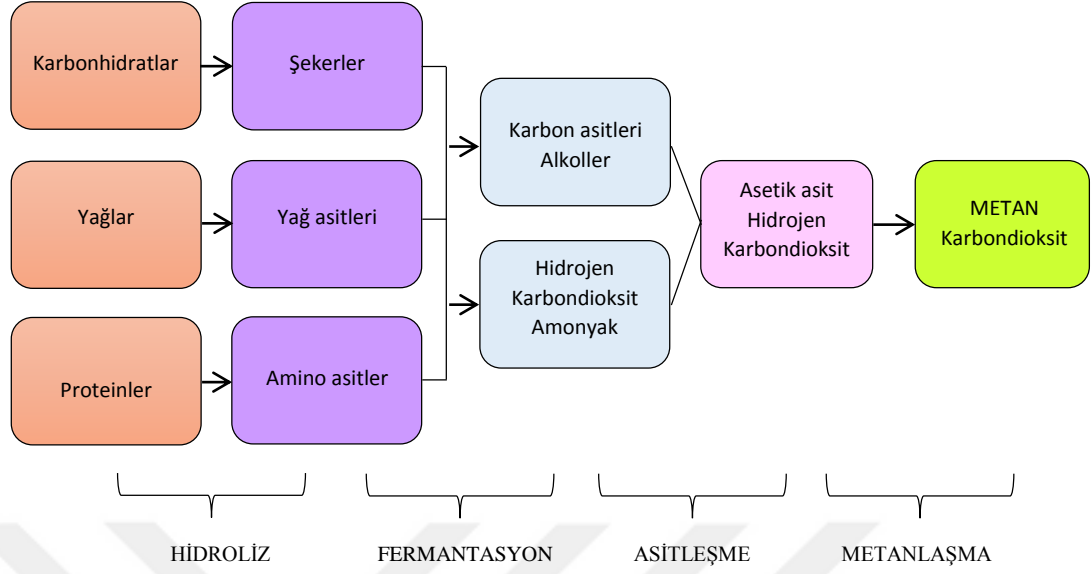
basamaklarla ele alınmaktadır. Bazı kaynaklarda asidojenesis ve asetojenesis evresi asit oluşumu adı altında birlikte verilmektedir. Metan fermantasyon sürecinde, uçucu yağ asitlerinin üretimi için asidojenik çürütme ve uçucu yağ asitlerinin metan ve karbondioksite dönüşümü olmak üzere iki temel proses meydana gelmektedir [Sosnowski ve diğ., 2003].

Karmaşık organik maddelerin anaerobik parçalanması bazı kaynaklarda genel olarak hidroliz, asit oluşumu ve metan oluşumu olmak üzere üç safhalı bir süreç halinde ele alınmaktadır [Lastella ve diğ., 2002; Björnsson, 2000; Solera ve diğ., 2002; Dewil ve diğ., 2007; Zaher ve diğ., 2007]. Anaerobik parçalanma birçok adımdan oluşmaktadır. Anaerobik fermantasyondaki önemli işlem aşamaları;

1. Hidroliz
2. Fermantasyon
3. Asitleşme
4. Metanlaşma'dır.

Asitleşme ve metanlaşma basamakları birbirleri ile bağlantılı iken, hidroliz fermantasyon işlemine uygulanır. Hidroliz aşaması ekstrasellüler bir işlemdir. Bu işlemde, hidrolitik ve fermantatif bakteri, karmaşık organik materyallerin daha küçük birimlere hidrolizini başlatmak için, enzimler salgılar. Daha sonra hidrolize olan maddeler, fermantatif bakteri tarafından kullanılır.

Asetat, hidrojen ve karbondioksit gibi fermantasyon sonucunda açığa çıkan ürünler, CH₄ ve CO₂ üreten mikroorganizmalar tarafından doğrudan kullanılabilir. Alkoller ve uçucu özelliği yüksek yağ asitleri gibi daha az olan ürünler, asetojenik bakteri tarafından daha ileri düzeyde oksitlenir [Kaya ve Öztürk, 2012]. Anaerobik fermantasyon aşamaları Şekil 2.4.'da verilmiştir.



Şekil 2.4. Anaerobik fermantasyon aşamaları[Kaya ve Öztürk, 2012].

Anaerobik parçalanma, askıda organik maddelerin oksijen yokluğunda anaerobik mikroorganizmalarla ayrışması esasına dayanan ve bu sırada meydana gelen çok adımlı biyokimyasal reaksiyonlardan oluşan biyolojik bir süreçtir [Lastella, 2002; İleri, 2000; Verma, 2002]. Anaerobik arıtmada polimerik bileşiklerden metan gazı oluşumuna kadar gerçekleşen dönüşümler Çizelge 2.9.'da verilmektedir.

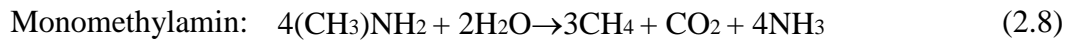
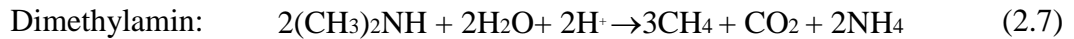
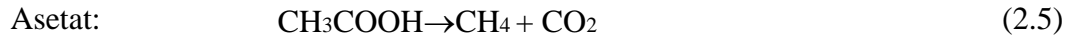
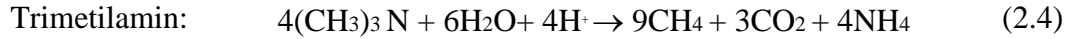
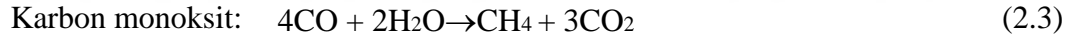
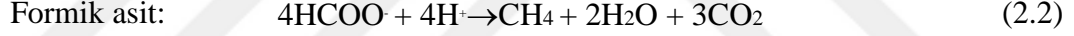
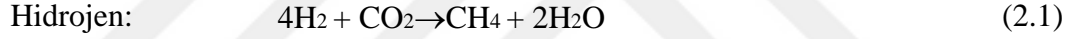
Çizelge 2.9. Anaerobik arıtmada polimerik bileşiklerden metan gazı oluşumuna kadar gerçekleşen dönüşümler [İleri, 2000; Metcalf&Eddy, 2003; Juanga, 2005]

| Reaksiyona giren ürünler | Mikroorganizmalar | Reaksiyon sonucu oluşan ürünler |
|---|--|--|
| Proteinler Yağlar Nişasta Selüloz | Hidrolizi gerçekleştiren mikroorganizmalar | Aminoasitler Yağ asitleri, Gliserin Glükoz Dextroz |
| Karbonhidratlar Aminoasitler Yağ asitleri Alkoller | Asit oluşturan mikroorganizmalar | Valerik asit Bütirik asit Propiyonik asit Laktik asit Etanol |

Çizelge 2.9 (devamı)

| | | |
|---|---|--|
| Valerik asit Bütirik asit Propiyonik asit Laktik asit Etanol | Asetik asit oluşturan mikroorganizmalar | Asetik asit CO ₂ H ₂ |
| Asetik asit Organik asitler Alkoller CO ₂ H ₂ | Metan oluşturan mikroorganizmalar | CH ₄ + CO ₂ |

Anaerobik parçalanmayla metan gazı elde edilir. Metan gazı oluşum reaksiyonlarında hidrojen, formik asit, karbon monoksit, metanol, metilamin ve asetattan metan gazı oluşmaktadır [Metcalf&Eddy, 2003; Juanga, 2005].



Hidroliz

Hidroliz bir çok fermantasyon prosesinde ilk adımdır. Karmaşık yapıdaki moleküllerin fermantasyon bakterileriyle hidrolize olabilen çözünebilir bileşiklere daha sonra basit yapılu moleküllere dönüştürülmesine hidroliz adı verilmektedir [Metcalf&Eddy, 2003; Ostrem, 2004; Buekens, 2005]. Anaerobik parçalanmanın ilk adımı olan hidroliz aşamasında; selülaz gibi ekstra selular enzimlerle polisakkaritler,

yağlar ve proteinler, şekerler, yağlar ve uzun zincirli asitlere dönüştürülmektedir [Lastella, 2002; Solera ve diğ., 2002].

Hidroliz, hücre dışı enzimlerce gerçekleştirilen oldukça yavaş bir süreçtir. [Björnsson, 2000, Verma, 2002]. Hidroliz anaerobik çürütmede hız belirleyici basamaktır [Van Haandel ve Lettiga, 1994; Öztürk ve diğ., 1999; Vavilin ve Angelidaki, 2005; Park ve ark., 2005; Cirne ve diğ., 2006; Dewil ve diğ., 2007; Lopez ve Espinosa, 2007; Torres ve ark., 2007]. Hidroliz basamağında hidroliz bakterileri rol almaktadır.

Hidroliz bakterileri

Hidroliz bakterileri; uzun zincirli kompleks karbonhidratları, proteinleri, yağları ve lipitleri kısa zincirli yapıya dönüştürmektedirler [Björnsson, 2000; Verma, 2002; Metcalf&Eddy, 2003; Dewil ve diğ., 2007]. Hidrolizde mikrobiyal canlılar çok çeşitli ve karışıktır [Cirne ve diğ., 2006]. Enzimatik hidrolize katkıda bulunan mikroorganizmalar Çizelge 2.10.'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Enzimatik hidrolize katkıda bulunan mikroorganizmalar [İleri, 2000]

| Hidroliz | Mikroorganizma |
|-------------------|---|
| Protein Hidrolizi | <i>E. Coli, Clostridia, Saccharomyces cerevisiae</i> , küfler |
| Yağ Hidrolizi | Anaerobik bakterilerin çoğu, mayalar, küfler |
| Nişasta Hidrolizi | <i>Clostridia, Bacillus, Aspergillus</i> |
| Selüloz Hidrolizi | <i>Trichoderma, Thermomonospora, Clostridia</i> , Beyaz çürükçül fungus, küfler |

Polisakkaritlerin hidrolizi

Nişasta, selüloz ve glikojen önemli polisakkaritlerdir. Hayvansal kaynaklı bir polisakkarit olan selüloz kolay hidrolize olmamaktadır. Selüloz moleküllerinin zincir uzunluğu 2000–6000 glikoz halkası olarak tahmin edilmektedir. Hemiselüloz ve pektinler, selülozun aksine karmaşık yapıdaki maddelerin heterojen karışımlarıdır.

Polisakkaritler genel olarak anaerobik ortamda ayrışabilmektedirler. Polisakkaritlerin hidroliz yolu ile monosakkaritlere parçalanması sırasında görülen tam anaerobik fermantasyon şu reaksiyon ile gösterilmektedir;

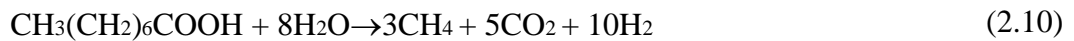


Bu şekilde üretilen biyogazın % 50 oranında metan ihtiva etmesi beklenmektedir. Fakat karbondioksitin çözünürlüğü dikkate alınırsa metan içeriğinin daha yüksek olması mümkün olmaktadır [Gökçay ve diğ., 2001].

Yağların hidrolizi

Yağlar, suda çözünmeyen ancak organik çözücülerde çözünebilir heterojen organik bileşiklerdir. Genel formülleri; $H_3(CH_2)_n COOH$ 'dur.

Yağ asitleri β oksidasyonu ile ayrışmaktadır. β oksidasyonu ile asitin –COOH kökünden asetil grupları ardışık olarak ayrılarak asetik asit ve hidrojene dönüşmektedir. Anaerobik β oksidasyonu yolu ile doymuş ve 14 ile 18 karbonlu yağ asitleri önce asetata daha sonra da CO_2 ve CH_4 'e dönüştürülmektedir. Uzun zincirli yağ asitlerini asetata çeviren bakterilerin varlığı kesin olmakla birlikte bu güne kadar teşhis edilmeleri mümkün olamamıştır. Bütirik ve propiyonik asitler gibi kısa zincirli yağ asitlerini ayrıştıran bakteriler ise izole edilebilmektedir. Uzun zincirli yağ asitlerinin anaerobik süreçlerle asetata dönüştürülmesi sistemin gaz üretimi ve KOİ giderimi bakımından hız sınırlayıcıdır. Evsel atıklar, mezbahalar ve et paketleme tesislerinin atık suları yüksek miktarda yağ içermektedir. Yağ asitlerinin tam anaerobik ayrışması sonucu yüksek verimlerle biyogaz üretilebilmektedir. Stearik asitin tam anaerobik ayrışması aşağıdaki şu denklem ile denkleminde ifade edilir [Gökçay ve diğ., 2001].



Proteinlerin hidrolizi

Proteinler, yirmi kadar doğal aminoasitin polimerleridir. Anaerobik fermantasyon öncesinde proteinlerin bünyesindeki azot, amonyak, asetat, propiyonat ve bütirat gibi belli başlı fermantasyon ürünlerine çevrilerek uzaklaştırılır. Anaerobik reaktörlerde proteinlerin mikroorganizmalarca gazlara ve amonyağa dönüştürülmesi süreci şu denklem ile ifade edilir [Gökçay ve diğ.,2001];



Asitin hidrolizinde asitin cinsi, derişimi ve basıncı önemli parametrelerdir. Enzimatik hidroliz ise normal şartlarda (25 °C-30 °C, 1 atm) oluşur ve daha özgül dönüşümler sağlamaktadır. Ancak asit hidrolizine göre daha yavaş ve pahalıdır [İleri, 2000]. Bazı lifli organik maddeler çözünür hale dönüştürülememektedir. Dolayısıyla bu maddeler biyoreaktörde birikebilir veya reaktörden bozunmadan çıkabilir. Su ve inorganik maddeler de biyoreaktörde değişmeden birikebilir veya reaktörden çıkabilir. Sindirilmemiş organik maddeler koku problemi oluşturmaktadır. Uzun zincirli polisakkaritler monosakkaritlere, proteinler peptidlere ve aminoasitlere dönüşmektedirler. Selülöz ve lignin gibi karmaşık maddeler zor hidrolize olurlar veya hidrolize olmazlar. Bu tür maddelerin bozunma reaksiyon hızı çok düşüktür [Öztürk, 2005].

Hidrolik aktivite, karmaşık yapılı organik atıklarda oldukça önemli ve hız sınırlayıcı bir etkidir. Bazı endüstriyel proseslerde, bu hız sınırlama hidrolizin verimliliğini artırmak için kimyasal madde kullanımıyla aşılr. Hidrolizin verimliliğini artırmak için kimyasallara başvurulmasıyla daha kısa zamanda çürütme ve daha verimli metan üretimi elde edilebilmektedir [Verma, 2002].

Asit oluşumu

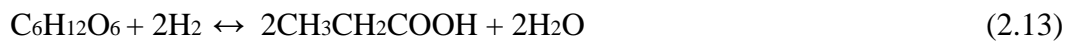
Anaerobik arıtmada ikinci adım asit oluşumudur. Uzun zincirli yağ asitleri ve aminoasitler, anaerobik oksitleyiciler ve fermantatif organizmalar tarafından substrat gibi kullanılırlar [Björnsson, 2000; Dewil ve diğ., 2007]. Fermantasyon olarak da adlandırılan asit oluşum sürecinde aminoasitler, şekerler ve bazı yağ asitleri parçalanarak fermantasyonun son ürünleri olan asetat, hidrojen (H₂), karbondioksit (CO₂), proporat ve bütirata dönüştürülürler. Proporat ve bütirat ilerde hidrojen (H₂) ve karbondioksit (CO₂)'e dönüştürülebilir. Bu fermantasyon son ürünleri metan oluşumunun habercileridir [Lastella, 2002; Metcalf&Eddy, 2003; Ostrem, 2004]. Asit oluşumu basamağı asidojenesis ve asetojenesis olmak üzere iki basamakta ele alınmaktadır.

Asidojenesis

Aminoasitler şekerler ve yağ asitlerinin asidojenik bakterilerle organik asitler ve alkollere dönüştürülme evresine asidojenesis adı verilir [Van Haandel ve Lettiga, 1994; Björnsson, 2000; Juanga, 2005].

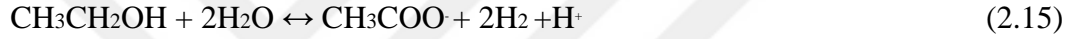
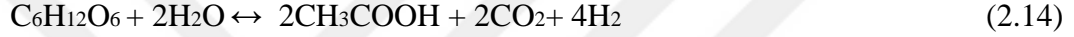
Hidroliz adımında oluşan çözünmemiş bileşikler fermantatif bakteri hücrelerinde dönüştürülür. Asidojenesisten sonra uçucu yağ asitleri, alkoller, laktik asit ve mineral bileşikler (karbondioksit, hidrojen, amonyak ve hidrojen sülfid) oluşur. Asidojenetik fermantasyon çoğunlukla zorunlu anaerobik olan bakteri gruplarıyla oluşur. Bazı fakültatifler oksidatif yolla organik maddeleri metabolize edebilirler [Van Haandel ve Lettiga, 1994]. Biyogaz sistemleri gibi karmaşık organik maddelerin anaerobik çürütülmesi sırasında metan gazı üretiminde asetat ara anahtar konumundadır [Schmidt, 2000].

Asidojenesis adı verilen asit üretim aşamasında meydana gelen glikozun etanol ve propiyanata dönüşüm reaksiyonları aşağıda verilmektedir [Ostrem, 2004];



Asetojenesis

Asetojenesis evresinde ise organik asit ve alkoller, asetojenik bakteriler yardımıyla asetik asit, hidrojen ve karbondioksit'e dönüştürülmektedir [Van Haandel ve Lettiga, 1994; Björnsson, 2000; Juanga, 2005]. Asetojenesis asidojenesisle birlikte tek bir adım olarak düşünülebilir. Biyolojik oksijen ihtiyacı ve kimyasal oksijen ihtiyacı bu yol ile azaltılır. Asetojenesis, asetatin ana ürün olduğu karbonhidrat fermantasyonu ve diğer metabolik prosesler içinde oluşur. Asetojenesis adımı önemli reaksiyonlar; glikozun ve etanolün ve bikarbonatın asetata dönüşümüdür [Ostrem, 2004];



Hidrojen anaerobik parçalanma reaksiyonlarında büyük önem taşımaktadır. Lipidlerden hidroliz aşamasında oluşan uzun zincirli yağ asitleri; asetat, propiyonat ve hidrojen gazına oksitlenir. Normal şartlarda, çözültide hidrojen yokluğunda oksidasyon engellenir. Reaksiyon, sadece çözültideki hidrojen kısmi basıncı termodinamik dönüşüme izin verecek kadar düşük olursa ilerler. Hidrojen tüketen bakteri yokluğunda, termodinamik dengeyi sağlamak için kısmi basıncı düşürmek tüm asitlerin dönüşümüne yardımcı olur. Kısmi basınçla ölçülen hidrojen konsantrasyonu çürütücünün sağlıklı işleyişinde indikatör parametredir. Örneğin, propiyonatın asetata dönüşüm reaksiyonunun serbest enerji değeri +76,1 kJ'dur, böylece bu reaksiyon termodinamik olarak uygulanamaz. Asetat ve hidrojen bakteriler tarafından tüketildiği zaman, serbest enerji negatif olur. Genel olarak, H₂ üreten reaksiyonlarda reaksiyonun oluşması için hidrojenin düşük kısmi basınca sahip olması gereklidir. Propiyonatın asetata dönüşüm reaksiyonu;



denklemleri ifade edilmektedir [Ostrem, 2004].

Asit üretimi safhasında iki farklı bakteri grubu görev yapmaktadır. Birinci grup bakteriler (fermentatif ve asidojenik bakteriler), organik polimerlerin hidrolizinde ve bunun sonunda açığa çıkan oligomen ve monomerler gibi hidroliz ürünlerinin organik asit ve solventlere dönüştürülmesinde rol alırlar. Bazı asidojenik bakteri türleri (homoasetik bakteri), karbonhidratları kullanarak asetik asit üretirler. Diğer bir tür de belirli şartlarda H₂ üretir. Asetik asit bakterileri, çoğalmaları için gerekli enerjiyi organik asit ve solventlerin asetik asit, H₂ ve CO₂'e parçalanması sonucu açığa çıkan enerjiden sağlarlar. Termodinamik sebeplerle asetik asit bakterileri sadece H₂ kullanan mikroorganizma alt grupları ile birlikte yaşarlar. Asetik asit bakterileri aynı zamanda H₂ üreten asetojenik bakteriler olarak da bilinmektedir [Öztürk ve diğ., 1999; Gökçay ve diğ., 2001]. Asit oluşturuçu bakteriler, çözünmüş organik maddeleri asetik asit başta olmak üzere uçucu yağ asitleri, hidrojen (H₂) ve karbondioksit (CO₂) gibi daha küçük yapıllı maddelere dönüştürürler [Verma, 2002; Metcalf&Eddy, 2003; Sorensen, 2004]. Asit oluşturan bakteriler anaerobiktirler ve asidik şartlarda büyürler. Asetik asit gibi uçucu yağ asit bakterilerinin büyümesi ve çoğalması için oksijene ve karbona ihtiyaçları vardır. Bakteriler çözeltideki bağlı haldeki oksijeni kullanarak büyüme ve çoğalmalarını sağlarlar. Asit oluşturuçu bakteriler, metan oluşturuçu bakteriler için anaerobik şartlar oluştururlar [Sorensen, 2004]. Asit oluşturan mikroorganizmalar ve oluşturdıkları asitler Çizelge 2.11'de verilmektedir.

Çizelge 2.11. Asit oluşturan mikroorganizmalar ve oluşturdıkları asitler [İleri, 2000]

| Mikroorganizma | Asit |
|--|---|
| <i>E. Coli, Enterobacter aerogenes</i> | Formik, asetik, butandiol, aseton, CO ₂ , H ₂ |
| <i>Clastridia</i> | Valerik, bütirik, bütanol, aseton, CO ₂ , H ₂ |
| <i>Propionibacteriae</i> | Propiyonik, CO ₂ , H ₂ |
| <i>Lactobacillus, Streptococcus, Leuconoctoc</i> | Laktik, etanol, CO ₂ |
| <i>Sacharomyces sp.</i> | Etanol, CO ₂ |

Anaerobik reaktörlerin işletmeye alınması safhasında uçucu yağ asidi konsantrasyonunun 1000–1500 mgHAc/L’ den fazla olması istenmemektedir. Asit üretim aşamasında; hidroliz ürünleri asetik asite veya reaktördeki kararlı işletme şartlarının olmaması halinde; propiyonik, butirik, izobutirik, valerik ve izovalerik asit gibi ikiden fazla karbonlu yağ asitlerine dönüştürülmektedir. Kararlı anaerobik arıtmada yağ asitleri konsantrasyonu oldukça düşük seviyelerde bulunmaktadır (100– 300 mg HAc/L) [Öztürk ve diğ., 1999].

Asit oluşumu evresi genellikle hızlıdır [Björnsson, 2000]. Asit üretim hızı metan üretim hızına göre daha büyüktür. Organik madde konsantrasyonundaki ani artışlar asit üretiminin artmasına ve pH düşmesine neden olmaktadır. Buda metan bakterileri üzerinde inhibasyon etkisi yapmaktadır [Gökçay ve diğ., 2001].

Sistemde serbest enerji değişimi; bütirat, asetat, propiyonat ve sistemde düşük konsantrasyonda bulunması gereken hidrojenin dönüşümüyle alakalıdır. Aksi takdirde reaksiyon ilerlemeyecektir [Metcalf&Eddy, 2003]. Organik atıkların fermantasyonunda asetik asit temel üründür. Uçucu yağ asitlerinin aşırı üretimi organik asitlerin fermantasyonuna toksik etki yapabilir [Elango ve diğ., 2007].

Sülfat gideren bakteriler özellikle metan üretimini çeşitli şekillerde etkileyebilmektedir. Bu etki düşük SO_4^{2-} konsantrasyonlarında belirgin olmamaktadır. Bu bakteriler bazı organik asit ve alkollerini asetik asite oksitlemelerinin yanı sıra sülfatları da H_2S ’e dönüştürmektedirler. H_2S , metan bakterileri için gerekli bir besin kaynağı olması nedeniyle H_2S ’ün başka kaynaklardan karşılanmaması halinde ortamdaki sülfatın kullanılması gerekmektedir. Sülfat giderimi sonucu çok yüksek SO_4^{2-} konsantrasyonlarında, H_2S konsantrasyonu metan bakterileri için zehirli olabilecek seviyelere ulaşabilmektedir. Bu durumda sülfat gideren bakteriler metan bakterileri ile H_2 için rekabete girebilirler. Sülfat gideren bakteriler ortamda yeterince SO_4^{2-} olmaması durumunda asetik asit üreten bakteriler gibi H_2 üretecek tarzda faaliyet gösterebilmektedir. Çözünmüş organik madde konsantrasyonundaki artış asit üretiminin artması sonucu sistemde asit birikimine yol açmaktadır. Böyle bir durum, sonraki adım olan metan üretimi aşamasında inhibasyona neden olabilmektedir. Asit üretimiyle birlikte protein ve aminoasitlerin ayrışmasından NH_4^+ da açığa çıkmaktadır.

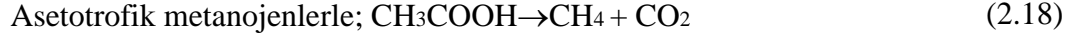
Amonyum konsantrasyonu genelde anaerobik parçalanmada inhibasyona sebep olacak seviyede bulunmamaktadır. Fakat azotça zengin endüstriyel atık sularda probleme neden olmaktadır [Öztürk ve diğ., 1999; Gökçay ve diğ., 2001]. Anaerobik arıtmada çözülmüş oksijenin metanojenler gibi zorunlu anaerobik mikroorganizmalara toksik etki yapabileceği göz önünde bulundurulmalıdır [Van Haandel ve Lettiga, 1994].

Metan oluşumu

Anaerobik arıtımın üçüncü adımı olan metan oluşum evresi metanojenler olarak bilinen mikroorganizma grubuyla gerçekleştirilir. Metan oluşum adımı genellikle proste hız sınırlayıcı adımdır. Metan, asetattan veya asetotrofik ve hidrojenotrofik bakterilerin hidrojeni kullanarak karbondioksidin indirgenmesiyle üretilmektedir [Verma, 2002; Zaher ve diğ., 2007].

İki grup metanojenik organizma metan üretiminde rol almaktadır. Birinci grup asetotrofik metanojenler olarak adlandırılır. Bu metanojenler asetati, metan ve karbondioksite ayırırlar. Böylece asetotrofik metanojenler karmaşık moleküllerin biyogaza dönüştürülmesine bağlı olarak genellikle hız sınırlayıcıdır [Van Haandel, 1994].

İkinci grup metanojenler, hidrojenotrofik metanojenler olarak adlandırılırlar. Bunlar da hidrojeni elektron verici, karbondioksiti ise elektron alıcı gibi kullanarak metan üretirler. Anaerobik proseslerdeki asetojenler olarak adlandırılan bakteriler de karbondioksiti kullanarak hidrojen ve asetik asit formuna okside edebilirler. Anaerobik çürütmede üretilen metanın çoğu asetik asitten oluştuğu için hidrojen kullanan metanojenler ikincil önem arz ederler [Metcalf&Eddy, 2003]. Hidrojen atık arıtımında kontrol parametresidir. Hidrojen kullanan metanojenler anaerobik çürütme proseslerinde en hızlı büyüyen mikroorganizmalardır. Hidrojenotrofik metanojenler için en az ikilenme zamanı yavaş büyüyen asetolastik metanojenlerin 2,6 gün olmasıyla karşılaştırıldığında 6 saat olarak tahmin edilmektedir. Hidrojen kullanan metanojenler, bazı kolay hidrolize olabilen atıkların anaerobik parçalanmalarında çevre koşullarının değişikliğine, hız sınırlayıcı olan asetolastik metanojenlerden daha duyarlıdır [Björnsson, 2000].



Denklemlerde iki tür metanojenler vasıtasıyla metan oluşumu görülmektedir. Hidrojen ve karbondioksitten metan üreten bakteriler asetat kullananlardan daha hızlıdır [Van Haandel, 1994]. *Methanosarcina* ve *Methanosaeta* mikroorganizmaları asetatın metana direk dönüşümünde rol alırlar [Schmidt ve diğ., 2000].

Metan oluşturucu bakteriler, asetik asitlerini parçalayarak ve hidrojen ile karbondioksit sentezi sonucu biyogaza dönüştürürler. Anaerobik koşullarda üretilen metanın % 70'i ise asetik asit'in parçalanmasından ve yaklaşık % 30'u ise hidrojen gazı ile karbondioksit gazından oluşmaktadır. Tüm çözünen organik bileşikler ve uçucu organik asitler biyogaza dönüşmemektedir. Bazı organik maddeler artırılmadan sistemden atılabilir.

Metan oluşturucu bakterilerin kullanılabilecekleri besin maddeleri oldukça sınırlıdır. Bunlar; asetik asit, hidrojen (H₂) ve tek karbonlu bileşiklerdir [Öztürk, 2005]. Ortamda yeterli miktarda H₂, CO₂ bulunduğu ve H₂'nin kısmi basıncı da uygun olduğu sürece hidrojenotrofik metanojenlerle CH₄ üretimi devam eder. Ancak metan üretimi adımının her zaman hız sınırlayıcı olması söz konusu değildir, bazen hidroliz safhası daha kritik olabilir.

Grup halinde metan bakterilerinin kullanılabilecekleri besin maddeleri olan H₂, asetik asit ve tek karbonlu bileşikler sınırlı olabilir. Sulu ortamlardaki dip çamurları ve evsel çamur çürütme tesislerindeki CH₄'nin % 70 asetik asitin metil grubundan, geri kalanı ise CO₂ den üretilmektedir [Öztürk ve diğ., 1999; Gökçay ve diğ., 2001]. Metanojenler sıcaklık değişimlerine duyarlıdır. İyi işletilen çürütücülerde, metanojenler pH 6,8–7,4'de optimum faaliyet gösterirler [Elango, 2006]. Asit ve metan üreten bakterilere ait temel ölçütler Çizelge 2.12.'de verilmiştir.

Çizelge 2.12. Asit ve metan üreten bakterilere ait temel ölçütler [Kaya ve Öztürk,2012]

| Ölçüt | Asit Üreten Bakteri | Metan Üreten Bakteri |
|-------|---------------------|----------------------|
|-------|---------------------|----------------------|

| | | |
|---|---|---|
| Etkin mikroorganizmalar | Havasız ortamda yaşamaya zorunlu olmayan, bağımlılığı bulunmayan mikroorganizmalardır. | Sadece havasız ortamda yaşayabilen mikroorganizmalardır. |
| Sıcaklık aralığı | 3-70 °C | 3-80 °C |
| En uygun sıcaklık | Yaklaşık 30 °C | Yaklaşık 35 °C 2-3 °C veya daha yüksek sıcaklık değişimine karşı duyarlıdır. |
| pH aralığı | Asidik (3.0) 5.0-6.5 Çoğaltma süresi kısmen kısa olup, genel olarak 24 saatten daha azdır. | Alkali 6.5-7.6 Çoğaltma süresi kısmen uzun olup, genel olarak 10-20 gündür. |
| Son metabolit | Organik asitler, H ₂ , CO ₂ | O ₂ , CH ₄ |
| Kütle transferi | Yoğun karıştırma | Hafif bir şekilde dolaşım |
| Ortam | Sulu (Su içeriği > %60) | - |
| Sitotoksinlere duyarlılık | Az | Önemli |
| Besin bileşimi ile ilgili gereksinimler | İyi dengelenmiş besin dengesi | - |
| Özel gereksinimler | Serbest oksijenle veya oksijensiz yaşayabilir. | Sadece karanlıkta ve serbest oksijen yokluğunda yaşayabilir. |

2.7. BİYOGAZ ÜRETİMİNE ETKİ EDEN KOŞULLAR

2.7.1. Biyogaz Terminolojisi

Katı içeriği; Biyometan üretiminde, hammaddenin toplam katı (TS; kg/m³) ve organik katı (uçucu katı) (VS; kg/m³) miktarları önemlidir. Her iki içerik de genellikle kütleli % olarak belirtilir. Biyometan üretiminde kullanılan hammaddelerin toplam katı ve su içerikleri çok değişkendir. TS içeriği, sürekli tip biyogaz tesisleri için %5-10, kesikli tip tesislerde ise %25 düzeyindedir. TS içeriğinin %15 veya daha yüksek olması durumunda, hammaddenin reaktöre yüklenmeden önce su ile seyreltilmesi gerekir.

Karbon/Azot (C/N) oranı; Biyogaz üretimi için kullanılan hammaddenin bileşimindeki karbon (C) miktarının azot (N) miktarına oranıdır. Bu oranın 30:1-10:1

aralığında olması istenir. C/N oranının 8:1'den daha düşük olması durumunda, aşırı amonyak içeriği nedeniyle bakteriyel etkinlik azalır.

Bekletme süresi; Reaktöre yüklenen materyalde fermantasyon işleminin tamamlanması için gerekli süredir.

Fermantasyon/Reaktör sıcaklığı; Fermantasyon işleminin tamamlanması için gerekli süre (bekletme süresi) ile doğrudan ilişkilidir. Fermantasyon sıcaklığın yüksek olması durumunda, bekletme süresi kısalmır.

Reaktör yükü; Birim reaktör hacmine (RH) günlük olarak eklenen hammadde miktarıdır ($m^3/m^3.gün$). Reaktör yükü, ($kg TS(VS)/m^3RHgün$) reaktör veriminin bir göstergesidir. Reaktör yükü esas olarak; hammadde, sıcaklık, hacimsel kütle ve tesis tipi olmak üzere başlıca dört etmene bağlıdır. Basit yapıdaki tarımsal biyogaz tesisleri için reaktör yükünün üst limiti yaklaşık olarak $1,5 kg VS/m^3gün$ değerindedir. Uygulamada, eklenen TS/VS miktarı, genel olarak reaktör yüküne eşit kabul edilir.

Biyogaz özgül verimi; Belirli kütledeki biyokütleden üretilen gaz hacmidir($m^3gaz/kg TS(VS)$). Gaz üretim hızı, doğal olarak reaktör sıcaklığı ve bekletme süresine bağlıdır.

2.7.2. Metan Gazı (CH₄) Üretim Verimini Etkileyen Parametreler

Üretilen biyogazın kalitesi ve miktarı, reaktördeki asit ve metan bakterileri arasındaki çalışma dengesinin korunmasına bağlıdır. Bu dengenin korunması; kullanılan hammaddenin tipi, C/N oranı, sıcaklık, pH, organik yükleme hızı ve reaktör yükünün katı derişimi gibi bazı faktörlerin kontrol edilmesi ile sağlanır. Biyogaz tesislerinde metan gazı (CH₄) üretiminde etkili etmenler;

- Ortam sıcaklığı
- Hammadde cinsi
- Hammadde miktarı
- Partikül büyüklüğü
- Fermantasyon süresi
- Karbon/Azot (C/N)oranı

- Ortamın pH'sı
- Toksikite
- Tesis tipi
- Kuru madde miktarı

olarak sıralanabilir[Yaldız, 2004].

2.7.2.1. Ortam sıcaklığı

Anaerobik çürütme, diğer biyolojik prosesler gibi büyük oranda sıcaklığa bağlıdır. Çürütme proseslerinin dönüşüm hızları; 35–40 °C arası mezofilik ve yaklaşık 55 °C'de termofilik aralıkta gerçekleşir. Sıcaklığın hıza ve anaerobik çürütücünün boyutuna etkisi birçok araştırmacı tarafından gözlenmiştir [Van Haandel, 1994]. Termofilik sıcaklık 50–65 °C arasında olmasına rağmen gerekli bekleme zamanını azaltmak için daha yüksek sıcaklıklarda da çalışmalar yapılabilmektedir [Juanga, 2005]. Metanojenik bakteriler çok yüksek ve çok düşük sıcaklıklarda aktif değildirler. Bakterilerin aktif oldukları sıcaklık aralıkları vardır. Bakteriler için optimum sıcaklık aralığı 30–40 °C'dir [Elango, 2006]. Sıcaklık artışı ile biyokimyasal reaksiyonlar ve mikroorganizmaların büyümesi artmaktadır. Anaerobik canlılar, mezofilik ve termofilik şartlarda daha aktiftirler. Biyoreaktörlerde biyokimyasal reaksiyon esnasında aşağıdaki sıcaklık aralıkları korunmalıdır [Yadvika ve diğ., 2004];

Psikofilik sıcaklık aralığı < 30 °C,

Mesofilik sıcaklık aralığı 30 °C - 40 °C

Termofilik sıcaklık aralığı 50 °C - 60 °C

Biyogaz üretiminde de biyoreaktör sıcaklığı 22 °C nin üzerinde tutulduğu zaman daha iyi performans sağlanır. Biyoreaktör sıcaklığı 22 °C nin altına düştüğü zaman biyogaz üretimi düşer. Bu sıcaklıkta biyogaz tesisinin işletilmesi ekonomik değildir. Çevre sıcaklığı 10 °C'nin altına düştüğünde gaz üretimi durmaktadır [Öztürk, 2005].

Yüzey gerilimi, viskozite, kütle transferi ve yüksek parçalanma hızı gibi fiziksel parametreler termofilik şartlarda değişiklik göstermektedir. Bunun nedeni

termofilik şartların mezofilik şartlara göre daha kararsız olmasıdır [Björnsson, 2000; Juanga, 2005].

Biyokimyasal reaksiyonlarda metan üretim hızı, sıcaklık artışı ile artar. Termofilik sıcaklıklarda mezofilik sıcaklıklara göre biyokimyasal reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşmektedir. Termofilik şartlarda metan üretim hızı mezofilik şartlara göre daha fazladır. Dolayısıyla reaktör hacmi mezofilik şartlara göre yarı yarıya daha küçüktür. Termofilik şartlarda mezofilik şartlara göre aynı hidrolik bekleme süresinde daha yüksek organik yükleme yapılabilir. [Juanga, 2005; Zaher ve diğ., 2007]. Mezofilik şartlarda çürüme sonucu oluşan katı madde miktarı termofilik şartlara göre daha fazladır [Zaher ve diğ., 2007]. Biyoreaktörü termofilik şartlarda çalıştırmak için ilave ısıya ihtiyaç vardır. Yüksek sıcaklıkta çalışıldığı zaman serbest amonyak miktarının sıcaklık artışı ile arttığı unutulmamalıdır. Bu da biyoreaktör performansını olumsuz yönde etkileyerek verimliliği azaltabilir [Öztürk, 2005]. Son yıllarda yapılan çalışmalar anaerobik parçalanmanın 65 °C sıcaklıkta hidrolik aktiviteyi arttıracakını bildirmektedir [Hartmann ve Ahring, 2005].

Biyoreaktörlerde biyokimyasal reaksiyon esnasında psikofilik, mezofilik ve termofilik sıcaklık aralıklarında meydana gelebilecek ısı değişim miktarları aşağıda görülmektedir [Gökçay ve diğ., 2001; Gülen ve Arslan, 2005];

Psikofilik şartlarda; ± 2 °C /saat

Mezofilik şartlarda; ± 1 °C/saat

Termofilik şartlarda; $\pm 0,5$ °C/saat

Biyoreaktörlerde sıcaklığın ani olarak değişmesi bakterilerin faaliyetlerini olumsuz yönde etkiler. Özellikle metan oluşturucu bakterilerin sıcaklık değişimine karşı çok hassas olması biyokimyasal reaksiyonu yavaşlatmaktadır [Yadvika ve diğ., 2004]. Biyogaz üretim tesisinin ısısından faydalanılarak reaktörün sıcaklığı sabit tutulabilir. Reaktörler, atmosferik sıcaklık değişiminden en az düzeyde etkilenecek şekilde zemin altına yapılır. Biyoreaktörler yeraltında kurulduğu zaman gece ile gündüz arasındaki sıcaklık değişimi büyük ölçüde önlenir. Tesisler mümkünse yerden

bir metre derinlikte kurulmalıdır. Mikroorganizmalar kısa süreli sıcaklık değişikliğine karşı dayanıklıdır. Küçük reaktörlerin birçoğu mezofilik şartlarda çalıştırılmaktadır. Buradaki uygun sıcaklık değeri 35 °C'dir. Reaktör ısısının korunması ve reaktörlerin çevresel şartlardan en az düzeyde etkilenmesi için yalıtılmasında yarar vardır. Birçok Avrupa ve A.B.D'deki tesislerde reaktörler yalıtılmaktadır [Öztürk, 2005]. Reaktörün uygun bir şekilde yalıtılmış olması, soğuk dönemlerde gaz üretiminin artmasına yardımcı olur. Ortam sıcaklığı 30 °C veya daha düşük olduğunda, reaktör içerisindeki sıcaklık, ortam sıcaklığından yaklaşık 4 °C daha yüksek olacaktır.

Sıcaklık, bütün anaerobik fermantasyon süreci için önemli bir değişkendir. Kimyasal tepkimeler, sıcaklık artışına bağlı olarak daha hızlı ilerler. Sıcaklığın azalması ile tepkimeler de yavaşlar. Her 10 °C'lik sıcaklık artışı, tepkime hızının 2-3 kat artmasına neden olur. Bununla birlikte, sıcaklık belirli bir değere kadar artırılabilir. Çünkü kullanılan hammaddenin bileşimi sıcaklık artışına bağlı olarak değişir. Sıcaklık ve tepkime hızı arasındaki ilişki biyolojik süreçlerde de geçerlidir. Çünkü bu süreçler, gerçekte canlı organizmalar tarafından kontrol edilen kimyasal süreçlerdir. Mikroorganizmaların kendileri de sıcaklığa duyarlı olduklarından, sıcaklığı arttırarak, tepkime hızını artırma oranı sınırlıdır[Kaya ve Öztürk, 2012].

2.7.2.2. pH etkisi

Anaerobik reaktörde pH'ın kararlılığı ve değeri çok önemlidir. Anaerobik fermantasyonda pH, mikroorganizmaların büyümesine etki eden önemli bir parametredir. Çürütücünün pH aralığı 6,8–7,2 arasında tutulmalıdır [Yadvika ve diğ., 2004]. Metan oluşturuucu bakteriler nötr veya hafif alkali ortamda yaşarlar. pH değeri 6,3'den düşük veya 7,8'den büyük olduğunda metanojenlerin sayısı azalır. Asitojenler düşük veya yüksek pH değerlerine az duyarlıdır. Bu sebeple fermantasyonda metanojenik fermantasyon baskındır [Van Haandel, 1994]. Anaerobik proste karbon dioksit ve uçucu yağ asitlerinin üretimi çürütücünün pH'ını etkiler. Anaerobik fermantasyonda uçucu yağ asitlerinin normal konsantrasyonunda asetik asit 2000 mg/L'nin altında olmalıdır [Yadvika ve diğ., 2004].

pH değerinin 6'nın altına düşmesi, metan bakterileri için olumsuz koşullar olan çok fazla asit oluşmasına neden olur. pH değeri 5'den yüksek olduğunda, CaO eklenerek eklenerek veya reaktördeki materyal süzülerek(seyreltilerek) dengeleme yapılır. Diğer taraftan pH değerinin 5'in altında olması durumunda, reaktörün hemen durması ve yeni substrat veya hammadde eklenmesi gerekmektedir[Kaya ve Öztürk, 2012].

Anaerobik bakteriler, özellikle metanojenler çürütücü içerisindeki asit konsantrasyonuna duyarlı olduklarından büyümeleri asidik şartlarda inhibe olabilir. Asit konsantrasyonu; pH değeri ve hidrojen iyonları konsantrasyonu ile alakalıdır. Suyun doğal şartlarda, hidrojen iyonları konsantrasyonu 10^{-7} ve pH: 7'dir. Alkali çözeltilerinde pH 7'den fazlayken asit çözeltilerinde pH 7'dir. Asit oluşumu ve metan oluşumu proseslerinde çürütme esnasında uygun proses kontrolü için farklı pH değerlerine ihtiyaç vardır. Çürütücüdeki bekleme zamanı pH'ı etkiler ve kesikli reaktörde asit üretimi hızlanır. Asit üretim aşamasında pH: 5'in altına düştüğünde çok miktarda organik asit birikmesi meydana gelir. Aşırı asit üretiminde metanojenler asidik ortama duyarlılıkları nedeniyle zehirlenebilirler. pH azalması, kireç eklenmesi ve çökelti arıtımı sırasında görülen geri dönüşümlü filtreye kontrol edilebilir. Bu durumda geri dönüşümlü filtre kireç gereksinimini dahi giderebilir. Çürütücüde metan oluşumu evresinde amonyağın konsantrasyonu artar ve pH değeri 8'in üzerine çıkabilir. pH seviyesi 7,2–8,2 aralığında olduğu zaman metan üretimi kararlıdır [Verma, 2002].

Asetojenik bakteriler için uygun değer pH: 6, metanojenler için ise pH: 7 civarındadır. Uygun pH değeri anaerobik sistemin kontrolü ve başarılı işletimi için önemlidir. Uçucu yağ asitlerinin birikmesi işletmede sıklıkla görülen bir problemdir. Tamponlama kapasitesi uygun olmadığı zaman pH azalmaktadır. Bu problemin çözümü için beslenmenin durdurulması ve tamponlama kapasitesinin artırılması gerekmektedir. Fakat bu yolun pahalı olması nedeniyle uygun proses tasarımı ve işletimiyle uçucu yağ asitlerinin birikmesine engel olunabilir [Björnsson, 2000]. pH

diğer parametreleri de etkilediğinden kontrol altında tutulmalıdır [Gülen ve Arslan, 2005].

pH 7,0 ve 8,0'de, çözülmüş karbondioksit (CO_2) iyon formundaki bikarbonat (H_2CO_3^-) halinde ortamda baskındır. Basınç arttıkça daha fazla CO_2 reaktördeki gaz fazından sıvı faza geçerek çözünür ve pH düşüşüne neden olur. İki fazlı arıtmada uçucu yağ asitlerinin biyogaza dönüşümü sırasında pH kontrolü, daha fazla alkali temini ile karşılanabilir[Öktem ve Sivri, 2005].

2.7.2.3. Karbon/Azot oranı

Hayvan gübreleri, insan atıkları, mutfak atıkları gibi besi maddelerinin tümü belli oranlarda karbon, azot ve oksijen içerirler. Anaerobik bakterilerin enerji ihtiyacının karşılanması için de organik maddede bulunan karbona ihtiyaç vardır. Karbon dışında diğer önemli besin maddeleri azot ve fosfordur. Azot, bakterilerin büyümesi ve çoğalması için önemlidir. Verimli bir biyolojik parçalanmada, azot, fosfor ve iz elementler gibi besi maddelerine ihtiyaç vardır. En iyi C/N/P oranı 100/28/6'dır [Björnsson, 2000].

Karbon ve azot oranı anaerobik çürütme prosesinin performansını tanımlamaktadır. Anaerobik proseslerde limit faktördür. Karbon mikroorganizmalar için kaynak oluşturur ve azot mikroorganizmaların büyüme hızını artırır. Azot miktarı sınırlı ise mikroorganizma popülasyonu azalır ve karbonun ayrışması uzun zaman alır. Mikroorganizmaların ihtiyacı dışındaki aşırı azot genellikle amonyak gazı olarak prostesten kaybedilir. Çürütücüdeki bakteriler karbonu azota göre 30–35 kat daha fazla parçalarlar. Ham materyalde karbon azot oranı 30/1'dir [Igoni ve diğ., 2008].

Besi maddesinde azot bulunmasının faydaları; aminoasitlerin, proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezi için gerekli elementi sağlaması ve amonyağa dönüşen azotun uçucu yağ asitlerini tamponlayarak pH'ın düşmesini önlemesidir. Metan oluşturu bakterilerin büyümesi için uygun pH şartlarının sağlanması önemlidir. Biyoreaktörde bulunan farklı bakteriler besi maddesinde bulunan bileşikleri kullanılırlar. Sistemde

C/N oranı bakterilerin metabolik işlemlerini gerçekleştirebilmeleri için uygun olmalıdır. Optimum çürüme için C/N oranı 23/1'den büyük olmamalıdır. C/N oranı 10/1'den küçük olduğunda ise bakterilerin büyümesini engellemektedir.

Hayvan gübresinde azot (N) kaynağı idrardır. Hayvan atığı içinde 5000 mg/L azotun bulunması biyokimyasal reaksiyon üzerine olumsuz etki yapmadığı deneysel çalışmalarda gözlenmiştir. Organik madde içinde 8000 mg/L değerlerinde bulunan azot ise amonyak azotuna dönüşmektedir. Bu engelleyici etkide en önemli rolü amonyum iyonu yerine serbest amonyak azotu oynamaktadır. Serbest amonyak azotunun, özellikle hidrojen ile karbondioksit gazlarından metan gazı üretiminde azaltıcı etkisi vardır. Asetattan metan oluşumunda ise amonyağın etkisi azdır. Hidrojen tüketiminin engellenmesi, propiyonik asitin parçalanmasını zorlaştırmaktadır. Buda metanojenik bakterilerin tükettiği asetatların engellenmesine neden olmaktadır [Öztürk, 2005].

Karbon ve azot arasındaki ilişki C/N oranıyla bulunur. Anaerobik çürütücüde optimum C/N oranı 20/30'dur. Yüksek C/N oranı metanojenlerde azotun tüketim hızının belirleyicisidir. Yüksek C/N oranında az miktarda gaz üretimi görülür. Diğer yandan, düşük C/N oranı metanojen bakterilere zehirleyici etki yapan pH 8,5 değeri üzerinde amonyak birikmesiyle sonuçlanır [Verma, 2002]. Sebze meyve ve market atıklarının C/N oranı ve su içeriği yüksektir [Lastella, 2002]. C/N oranının çok yüksek ve çok düşük olması durumlarında oluşabilecek olumsuzluklar Çizelge 2.13'de verilmiştir.

Çizelge 2.13. C/N oranının çok yüksek ve çok düşük olması durumlarında oluşabilecek olumsuzluklar[Kaya ve Öztürk, 2012].

| C/N Oranının Çok Yüksek Olması | C/N Oranının Çok Düşük Olması |
|--|---|
| Metan bakterileri protein gereksinimlerini karşılayabilmek | Amonyak(NH ₄) formunda azot serbest bırakılacak ve biriktirilecektir. |

| | |
|---|--|
| için azotu hızlı bir şekilde tüketecektir. | |
| Materyalin geri kalan karbon içeriği uzun süre tepkimeye girmeyecektir. | Amonyak, reaktördeki içeriğin pH değerini arttıracaktır. |
| Üretilen gaz miktarı çok az olacaktır. | pH değerinin 8.5'den daha yüksek olması, metan bakterilerinin popülasyonu üzerinde toksik etki göstermeye başlayacaktır. |

2.7.2.4. Bekleme süresi

Bekleme süresi, atık içindeki organik maddelerin bakteriler tarafından çürütülmesi sonucu biyogaz üretmesi için gerekli olan süre olarak tarif edilmektedir. Bu aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir [Verma, 2002];

$$\text{Bekleme Süresi} = \frac{\text{Reaktör hacmi}}{\text{Günlük debi}} = \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3/\text{gün}} \quad (2.20)$$

Hammaddenin çürütücüde kaldığı zaman dilimi alıkonma veya bekleme süresi olarak tanımlanmaktadır. Reaksiyona giren madde parçalanma işlemi tamamlanmaya kadar geçen sürede reaksiyonun gerçekleşmesi için uygun koşullarda bekletilir. Reaksiyonun hızı, bekletme süresinin artmasıyla azalmaktadır. Reaksiyonun tamamlanması için optimum zaman, en az maliyetle en iyi çürütmenin sağlandığı süredir. En uygun zaman; reaksiyona giren madde içeriğine, proses sıcaklığına, çevre koşullarına ve kullanılan çürütücünün tasarımına bağlıdır. Bekleme süresinin bulunması için tüm bu faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Bekleme zamanı, belirli bir çürütücüde çürütücüye giren maddenin değişmesiyle günden güne ya da sıcaklığın değişmesiyle mevsimden mevsime değişebilir. Birçok kuru proses için bekleme zamanı 14–30 gün arasındadır. Sıvı içeriği fazla olan çamurlar için bekleme zamanı ise 3 güne kadar olabilir. Bekleme zamanının azaltılması tesisin ilk yatırım masraflarını azaltmaktadır. Çünkü daha kısa sürede çürütmenin tamamlanmasıyla reaktör hacmi başına daha yüksek üretim hızı oluşur. Bu iki etki reaktörün

tasarlanmasında dengede olmak zorundadır. Bekleme süresini düşürmek için sürekli karıştırma yapılır ve katı içeriği az olan çamurlar kullanılır [Ostrem, 2004].

Mezofilik çürütücülerde atık parçalanması için bekletme zamanı 10–40 gün arasındadır. Termofilik şartlarda işletilen yüksek katı içeren reaktörde, bekleme zamanı 14 gündür [Verma, 2002]. Reaktör içindeki bazı organik maddeler tam olarak biyokimyasal reaksiyona girdiğinde, zamanla gaz üretimi azalmaya başlar. Seçilen bekleme süresi içinde besi maddelerinin % 70–80 oranında biyokimyasal reaksiyona girerek bertaraf olduğu kabul edilir [Öztürk, 2005]. Biyogaz tesislerinde işletme sıcaklığına bağlı olarak bekleme süresi 20 ile 120 gün arasında değişebilmektedir. Tropikal bölgelerde bekleme süresi 40–50 gündür. Çin'in soğuk bölgelerinde bu süre yaklaşık 100 gündür. Sürekli beslemeli sistemlerde, bakterilerin reaktörlerden kaçmasını önlemek ve bakterilerin iki katına çıkmasını sağlamak için bekleme süresi daha uzun seçilebilir [Öztürk, 2005].

Etkin olarak çalışan reaktörler için bekletme süresi kullanılan hammaddenin özelliklerine bağlıdır. Daha öncede açıklandığı gibi, fermantasyon işlemleri belirli sürelerde gerçekleşirler. Sonuç olarak, karışık durumdaki hammaddenin değişik bileşenlerinin her birinin tamamen fermente olabilmesi için farklı süreçlere gereksinim vardır. Hemiselüloz, yağ ve proteinlerin fermantasyonu birkaç gün alırken, saf şeker ve uçucu yağ asitleri birkaç saat içinde fermente olurlar.

Reaktör tasarımında, günlük olarak yüklenen hammadde miktarı ve bu hammaddenin hidrolik bekleme süresi dikkate alınır. Bu durumda kullanılan girdi aniden önemli oranda değiştirildiğinde, bekletme süresinin de aynı anda değiştirilmesi gerekmektedir. Bekletme süresinin çok kısa olması durumunda, reaktörün işletim dengesi bozulacaktır [Kaya ve Öztürk, 2012].

Yüksek verimlilikte biyogaz üretimi için yeni ve etkili prosesler geliştirilmelidir. Bazı bakterilerin büyüme hızları düşük olduğu için bekleme zamanı bu problemi çözmek için en uygun şekilde seçilmelidir. Fakat uygun bekleme zamanı belirlenirken reaktördeki aktif biyokütle atılması da önlenmelidir [Björnsson, 2000].

Singh ve diğ. 1984 yılında yaptıkları sığır atıklarının günlük beslemeli anaerobik çürütücüde çürütülmesini içeren çalışmada, atıktaki katı içeriğinin artmasıyla optimum bekleme hızının da arttığını bildirmişlerdir.

Elango ve diğ. 2006 yılında yaptıkları çalışmada; domates atıklarıyla yapılan anaerobik proste bekleme süresinin organik yükleme hızı ve sıcaklığa bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir.

2.7.2.5. Organik Yükleme Hızı

Organik yükleme hızı, birim hacim (m^3) biyoreaktörlere günlük olarak beslenen organik madde miktarı olarak tarif edilmektedir. Organik yükleme hızı anaerobik parçalanmada diğer kontrol parametreleri gibi önemli bir parametredir [Zaher ve diğ., 2007].

Yüksek organik yükleme hızında daha fazla bakteriye ihtiyaç duyulmaktadır. Anaerobik çürütücüde maksimum organik yükleme hızı; reaktör tasarımı, biyokütle elde edilmesi ve biyokütle aktivitesi gibi parametrelere bağlıdır. Organik yükleme hızına etki eden çeşitli faktörleri [Speece, 1996] ;

- 1) Anaerobik reaktörde alıkonulan yaşayabilecek durumda olan biyokütle
- 2) Giren atık su ve alıkonulan biyokütle arasındaki kütle transferi
- 3) Metabolizma ve hidrojen arasındaki biyokütle yakınlığı şeklinde sıralamıştır.

Anaerobik parçalanmada mümkünse uygun değerdeki organik yükleme hızı korunmalıdır. Sistemde organik yükleme hızı yüksek olduğunda biyoreaktör içinde asit birikmesi olur ve pH düşer. pH'ın düşmesi metanojenik bakterilerin faaliyetlerini olumsuz yönde etkiler. Organik yükleme hızı düştüğü zaman gaz üretim hızı da düşer [Öztürk, 2005]. Reaksiyon hızını etkileyen en önemli faktör; pH, sıcaklık ve çamur yaşı (mikroorganizma bekleme süresi)'dir [Öztürk ve diğ., 1999]. Genellikle

çürütücüde oluşan hatalar yüksek organik yükleme hızlarında meydana gelir [Vavilin ve ark., 2007].

Singh ve diğ. 1984 yılında yaptıkları çalışmada sığır atıklarının günlük beslemeli anaerobik çürütücüde çürütülmesi çalışmasında atıktaki katı içeriğinin artmasıyla yükleme hızının da arttığını bildirmişlerdir.

Vavilin ve Angelidaki 2004 yılında, anaerobik parçalanmada farklı katı atıklar ve farklı karıştırma hızlarında yaptıkları çalışmada; organik yükleme hızı ve karıştırma hızının yüksek olması ile asidifikasyon sürecinin zarar gördüğünü bildirmişlerdir. Düşük karıştırma hızı da sistemin verimini düşürebilmektedir. Bununla birlikte yükleme hızı düşük olduğunda karıştırma hızının prosese önemli etkisi olmadığını belirtmişlerdir.

2.7.2.6. Karıştırmanın Etkisi

Anaerobik çürütücülerin performansı, öncelikle reaktördeki substratın bekleme süresinden, yaşayabilecek durumda olan bakteriyel popülasyondan ve reaktöre giren substratın birbirleri arasındaki temas derecesinden etkilenir. Verimli substrat dönüşümü elde edilmesinde, karıştırmanın önemi pek çok araştırmacı tarafından vurgulanmıştır [Casey, 1986; Lee ve diğ., 1995; Smith ve diğ., 1996; Karim ve diğ., 2005]. Çürütücü içerisindeki substratın karıştırılması sayesinde mikroorganizmalar üniform bir biçimde dağıtılır ve aynı zamanda ısı transferi gerçekleşir [Sawyer ve Grumbling, 1960; Meynell, 1976; Karim ve diğ., 2005]. Karıştırma işlemi ayrıca çürümeyi ilerlettiği için partikül büyüklüğünü azaltmaya ve karışımda oluşan biyogazın serbest kalmasına yardım eder.

Karıştırma, mekanik karıştırıcılarla, biyogaz geri devri ile veya çamur geri döngüsüyle çok iyi yapılabilir. Mekanik karıştırıcılar, karıştırılan her bir galon (1 gal=3.78 L) başına tüketilen enerji açısından diğer karıştırıcılara oranla en verimli karıştırıcı olarak belirtilmiştir [Brade ve Noone, 1981; Karim vd., 2005]. Buna karşılık gaz sirkülasyonu ile karıştırma yapılan çürütücülerde gaz sirkülasyon hızının

artmasıyla metan üretim hızının azaldığı kaydedilmiştir. Bunun nedeni ise gazın sirkülasyonu hava pompasıyla yapıldığı için bu esnada sisteme bir miktar hava sızmasıdır(geçirimli borular, sızıntı ve diğer faktörler vasıtasıyla). Bilindiği üzere havanın içerisinde bulunan oksijenin metan üretimi üzerinde inhibisyon etkisi bulunmaktadır [Patel ve diğ., 1984]. Böylece metan üretimi yavaşlar ve olumsuz etkilenir. Karıştırma sistemlerini içeren örnekler Şekil 2.5.' de verilmiştir.

Fermenterdeki atığın karıştırılmasının veya çalkalamanın birçok avantajları vardır. Bunlar[Kossmann ve diğ., 2002] ;

- Metanojenler tarafından üretilen biyogaz çıkışınının kolaylaştırılması,
- Bakteri popülasyonu ile taze atığın birbirine karışımının sağlanarak reaksiyonun hızlandırılması,
- Fermantasyon esnasında atığın üst yüzeyindeki köpük oluşumunu ve atığın içindeki küçük partükülerin reaktörün taban kısmına çökmesinin engellenmesi,
- Reaktördeki atığın sıcaklık dağılımını eşitlemesi,
- Bulamacın içindeki bakteri popülasyon yoğunluklarının düzenlenmesi,
- Reaktördeki ölü alanı, karıştırma yöntemi ile kullanılarak reaktördeki boş hacmin fermantasyon üzerindeki olumsuz etkilerinin en aza indirmesidir.

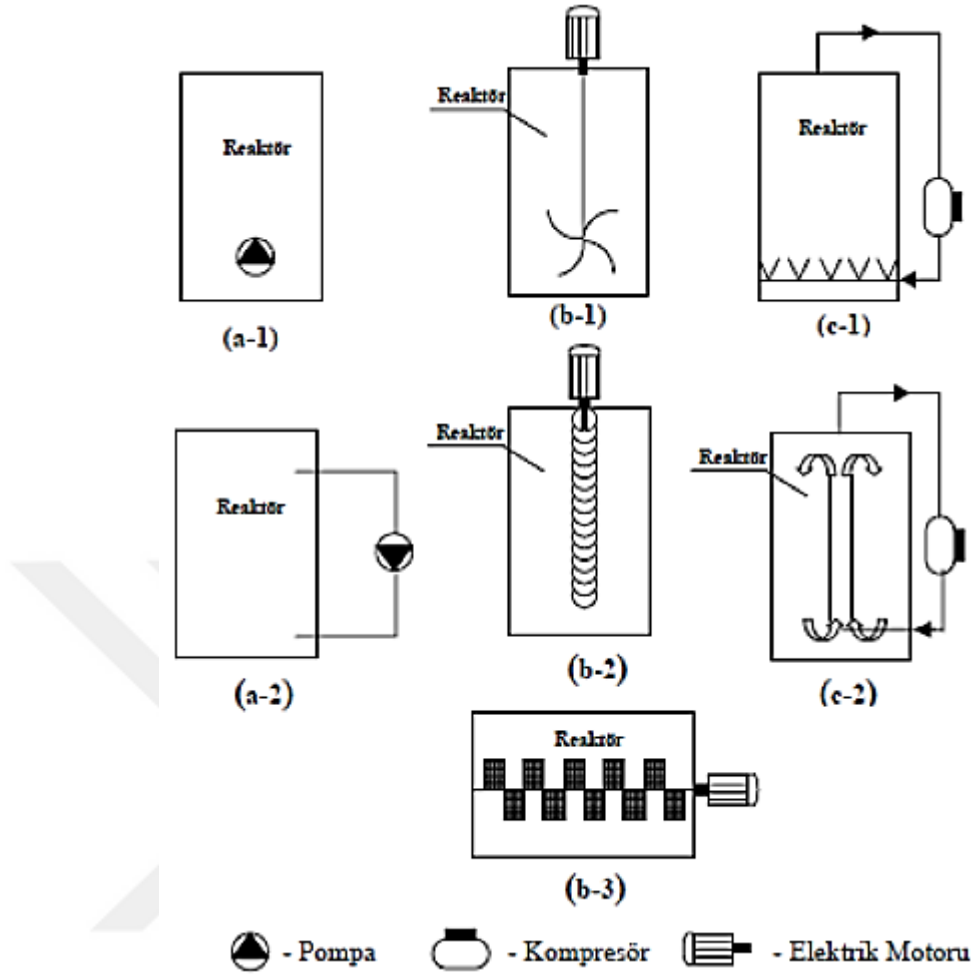
Yüksek katı miktarına sahip reaktörler 20 dakikada, düşük katı oranına sahip reaktörler ise 30 dakikada bir sirküle edilmelidir. Hidrolik karıştırmada minimum karıştırma sıklığı, toplam hacmin günde bir kere sirküle edilmesidir. Karıştırıcı reaktörlerde hidrolik bekletme süresi azalmaktadır. Mekanik karıştırma gücünün pratik hesabı aşağıdaki şekildedir;

$$P= 0,0066 \times TK \times V_R \quad (2.21)$$

P: Elektrik motorunun gücü (BG),

TK: Toplam katı madde oranı (%),

VR: Reaktör hacmi (m³)



Şekil 2.5. Karıştırma sistemleri [Demuyneck ve diğ., 1984]

| | | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------|
| a) Hidrolik karıştırma sistemleri | 1) Dahili pompalı | 2) Harici pompalı | |
| b) Mekanik karıştırma sistemleri | 1) Pervaneli | 2) Helezonlu | 3) Paetli |
| c) Biyogazlı karıştırma sistemleri | 1) Biyogaz difüzyonu ile karıştırma | 2) Biyogazın kaldırma kuvveti ile karıştırma | |

2.7.2.7. Köpük Oluşumu ve Kontrolü

Fazla miktarda gaz çıkışı çürütücülerde kaçınılmaz olarak kalıcı köpük tabakasına yol açabilir. Köpük oluşumu, inhibisyon sonrası iyileşme veya organik yükteki ani artıştan kaynaklanabilir [Mosey ve Foulkes, 1984; Öztürk ve diğ., 1999]. Köpük oluşumu, sıcaklık veya çamur bekleme süresinin yükselmesiyle azalır.

Anaerobik reaktörde sıcaklık, köpük oluşumunu iki yolla etkileyebilir bunlar; doğrudan çamur partiküllerine gaz kabarcıklarının adsorbsiyon etkisiyle veya dolaylı olarak ayrışma yönünü etkilemesiyle gerçekleşmektedir. Bununla birlikte yüksek köpük formasyonlu çamur, gaz üretiminin varlığında ortaya çıkar [Halalsheh ve diğ., 2005].

Çamur bekleme süresinin aynı zamanda yağların konsantrasyonu üzerinde bir etkisi vardır, çamur partiküllerini adsorblamaya ve yüzmeye meyillidir [Rollon, 1999; Halalsheh ve diğ., 2005]. Yağ gideriminin geliştirilmesiyle birlikte köpük oluşumunun düştüğü gözlenmiştir [Halalsheh ve diğ., 2005]. Kesimhanelerin çıkış sularından yağ ayrımı çözülmüş hava flotasyonu ile yapılabilir. Ayrıca pH'ın düşmesiyle de köpük olumunun yükseldiği gözlenmiştir. Köpüğün doğal sabun maddesi olan stearik ve palmitik asit gibi uzun zincirli yağ asitlerinin reaktörde geçici olarak birikimi ile enzimatik hidroliz yoluyla parçalanmaları sonucu oluştuğu yolunda görüşler de vardır [Mosey ve Foulkes, 1984; Öztürk ve diğ., 1999]. Böyle durumlarda çamur beslemesinin birkaç günlüğüne kesilmesi köpüğün önlenmesi için yeterlidir. Hidrolik bekleme süresinin 10 günden küçük olduğu hallerde de köpük sorunu yaşanmaktadır. Çürütücü üst kısmındaki kararlı köpük tabakasını ortadan kaldırmak üzere mekanik karıştırma ve bu kısma köpük söndürücülü su püskürtme gibi tedbirlere de başvurulmaktadır [Öztürk ve diğ., 1999].

2.7.2.8. Basıncın Etkisi

Reaktör içerisinde oluşacak basıncın anaerobik bakterilere ve dolayısıyla biyogaz üretim verimine etkisi söz konusudur. Literatürde konuyla ilgili olarak 0,75 – 1,5 kPa mutlak basınç aralığının, biyogaz üretimi için ideal olduğu ve bunun üzerindeki basınçlarda üretimin zorlaşacağı belirtilmektedir [Arnott, 1985]. Fakat özellikle büyük reaktörlerin alt kısmında bulunan metan bakterileri oldukça büyük hidrolik basınç altında faaliyetlerini sürdürmektedir ve bir performans düşüklüğü rapor edilmemiştir [Chynoweth ve Isaacson, 1987]. Yine bazı çalışmalarda, biyogaz üretiminin engellenmeden devam edebileceği basınç sınırı 120 kPa (gösterge) olarak verilmiştir [Nijaguna, 2002]. Diğer bir çalışmada, reaktör içerisinde oluşacak 3,75 kPa

negatif basıncın, termofilik fermentasyonda, metan üretimini % 5 arttırdığı belirtilmiştir [Chynoweth ve Isaacson, 1987]. Özellikle reaktör içerisindeki basınç değişimlerinden, toksik etki yaratacağı için kaçınılması gerektiği vurgulanmaktadır [Vavilin ve diğ., 1995]. Basınç yükseldiğinde metana göre 40 kez daha fazla çözünebilir özelliğine sahip CO₂'nin sıvı içerisindeki konsantrasyonu artmaktadır. Bu yüzden biyogaz içerisindeki metan oranı da yükselmektedir [Alvarez ve diğ., 2006].

2.7.2.9. Toksikite

Anaerobik parçalanmada her madde bazı konsantrasyonlarda zehirleyici olabilmektedir. Anaerobik parçalanmada ağır metaller, oksijen, mineral iyonlar, sülfid, kısa zincirli organik asitler ve diğer organik asitler mikroorganizmaların büyümelerini engelleyerek toksik etki yapabilirler [Hwu ve diğ., 1997; Björnsson, 2000]. Anaerobik parçalanmada; sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt gibi minerallerin az miktarda bulunması bakterilerin büyümelerini geliştirirken, fazla miktarlarda buldukları zaman toksik etki yaparlar. Ağır metal zehirlenmesi birçok anaerobik proste problemidir. Çinko, bakır, nikel, krom, kurşun gibi ağır metaller çok az miktarlarda mikrobiyal büyümeyi önemli ölçüde arttırırken, yüksek konsantrasyonlarda ise toksiktirler [Karri ve diğ., 2005; Zaher ve diğ., 2007; Elango ve diğ., 2007]. Anaerobik parçalanmaya etki eden birçok çözülmüş zehirleyici, yavaşlatıcı, engelleyici organik ve inorganik madde vardır [Mignone, 2005]. Bazı ağır metallerin oluşturabileceği zehirlilik seviyeleri Çizelge 2.14.'de, aerobik çürütme proseslerinde görülen ağır metal zehirlenmesinin bulunma durumları Çizelge 2.15'de verilmektedir.

Çizelge 2.14. Anaerobik çürütme proseslerinde ağır metallerin oluşturabileceği zehirlilik seviyeleri [Mignone, 2005].

| Ağır Metal | Zehirlilik seviyeleri (mg/L) |
|------------|------------------------------|
| Arsenik | 0,5 –1,0 mg/L |
| Kadmiyum | 0,01 –0,02 mg/L |

| | |
|-------|---------------|
| Krom | 1,0 –1,5 mg/L |
| Bakır | 0,5 –1,0 mg/L |
| Nikel | 0,5 –2,0 mg/L |
| Çinko | 0,5 –1,0 mg/L |

Çizelge 2.15. Anaerobik çürütme proseslerinde görülen ağır metal zehirliliğinin bulunma durumları [Mignone, 2005].

| Sürekli bulunanlar | Sık bulunanlar | Ara sıra bulunanlar |
|--------------------|----------------|---------------------|
| Kadmiyum | Arsenik | Alüminyum |
| Krom | Demir | Kobalt |
| Bakır | Manganez | Molibdenum |
| Kurşun | Civa | Selenyum |
| Nikel | Gümüş | Kalay |
| Çinko | | |

Uzun zincirli yağ asitleri, mezofilik ve termofilik anaerobik parçalanmada toksik etki gösterirler. Atık su çamurunun anaerobik çürütülmesinde, uçucu yağ asitleri konsantrasyonunun 2000 mg/L'yi aşması durumunda, toksik etkiler görüldüğü 1960'lı yıllardan bu yana bilinmektedir [Hwu ve ark., 1997]. Anaerobik parçalanmada metanojenler amonyak (NH₃) ve H₂S'e duyarlı organizmalardır. Uçucu yağ asitleri ve H₂S pH 7'nin altında zehirliken, amonyak ise pH 7'den yüksek olduğu zaman zehirlidir. Serbest amonyak seviyesi 150 mg/L'de zehirli olabilir [Björnsson, 2000].

Hidrojen iyonu konsantrasyonları dışında diğer çeşitli bileşikler ağır metaller ve kloro organik bileşikler, düşük oranda bulunmalarına rağmen anaerobik çürütmeyi etkilerler. Anaerobik proste toksik bileşikler, oksijen ve sülfid de olabilmektedir. Anaerobik proste sülfid, sülfat indirgenmesinde bulunabilmektedir. Ama yüksek oranlarda bulunması (>50 mg/L) toksik etki gösterebilir [Van Haandel, 1994]. Yüksek sülfat konsantrasyonunda sülfid zehirliliği, organik atıkların parçalanmasında genel bir problemdir. Sülfat organik atıkların parçalanmasında elektron alıcıdır ve sülfite dönüşür. Sülfid, demir, bakır ve çinko gibi ağır metallerle bileşik halindeyken zehirli

değildir. En zehirli form iyonize olmamış sülfid formudur. Sülfid 200 mg/L üzerinde zehirlidir. Teorik olarak 600 mg/L sülfattan 200 mg/L sülfid oluşur. Anaerobik parçalanmada normal pH'da sülfidlerin çoğu hidrojen sülfid (H_2S veya HS^-) formundadır. Asit üreten bakteriler metanojenlere göre hidrojen sülfite daha az duyarlıdır. Sabun gibi deterjanlar, antibiyotikler, sabunlar, organik çözücüler bakterilerin metan üretim kapasitelerini düşürürler [Zaher ve diğ., 2007]. Anaerobik proseste zehirlilik oksijen açısından değerlendirildiğinde, metanojenik bakteriler oksijene çok duyarlı olmalarına rağmen fakültatif anaerobik bakteriler çürütücünün bir yanında oksijeni tüketirler [Björnsson, 2000].

Anaerobik parçalanmada atık çamurun % 5–6'dan fazla yoğunlaşması durumunda, amonyak zehirlenmesi olabilmektedir. Amonyak, anaerobik çürütücüde amonyum iyonu (NH_4^+) ve çözülmüş amonyak gazı (NH_3) olmak üzere iki formda bulunabilir. Her iki formda sistem pH'ına bağlı olarak birbirleriyle denge halindedir. Anaerobik sistemde pH 7,2 ve daha küçük olduğu zaman denge iyonuna doğru kaymaktadır. Anaerobik sistemde pH 7,2'den daha büyük olduğu zaman denge gaz fazına doğru kaymaktadır. Toplam amonyak konsantrasyonu litrede 1500–3000 mg/L arasında ve pH 7,4'den fazla olursa anaerobik sistemde amonyak gazı sebebiyle zehirlenme görülebilir. Amonyak konsantrasyonu 1500–3000 mg/L arasında metanojenlere toksik etki yapar. Bu şekilde amonyak zehirlenmesi çamuru seyreltmeyle ve pH'ı 7,0–7,2 arasında tutup yeterince hidroklorik asit ekleyerek kontrol edilebilir. Toplam amonyak konsantrasyonu 3000 mg/L'den fazla olursa amonyum iyonunun artışıyla zehirlenme görülebilir. Bu şekilde amonyak zehirlenmesi çamuru seyreltmeyle ve 3000 mg/L'den ne kadar fazla olduğuna bağlı yeterince sodyum katyonu ekleyerek kontrol edilebilir [Mignone, 2005].

2.8. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ueno ve ark. yaptığı çalışmada katı maddeler içeren organik atıkların termofilik anaerobik bakteriler tarafından sindirilmesinde, hidrojen üretimi sırasında ürün oluşumu ve bakteri topluluğunun yapısı ile ilgili örnekteki değişimler

incelenmiştir. Asetat, bütirat üretimi ile birlikte hidrojen fermantasyonunun optimum değerleri, 1 günden az hidrolik alıkonma süresi (Hydraulic Retention Time-HRT) ve pH=5,0-6,0 değerleridir. Başlangıçta Termoaneobakteri-termsaccharolyticum baskın olan hidrojen-üretim mikroorganizmasıdır. Dört günlük HRT değerinden sonra ve pH=7,0-8,0 aralığında bilinmeyen organizmalar baskın hale gelmiştir. Bu değerlerde hidrojen üretimi olamamakla birlikte, katı maddelerin oldukça yüksek çözünürlük verimi gözlenmiştir. Dört farklı pH değerinde (pH= 5,6,7,8) ve her bir pH değeri için 7 farklı hidrolik alıkonma süresinde (0,5, 0,7, 1, 2, 3, 4, 6 gün) çalışılmıştır ve pH değeri 5 olduğunda metan oluşumu görülmemiş, pH'ın 7 ve 8 olduğu değerlerde yüksek alıkonma süresinde metan oluşumu gözlenmiştir. En yüksek metan miktarı pH=8 ve HRT=6 (11,3 mmol /L reaktör /gün) değerlerinde görülmüştür. Hidrojen gazı üretimi 1 günden küçük HRT değerlerinde ve pH=5.6 değerlerinde gözlemlenmiştir. En yüksek H₂ değeri pH=5, HRT=0,7 gün (112,4 mmol /L reaktör /gün) ve pH=6, HRT=0,5 gün (199,1 mmol /L reaktör /gün) değerlerinde görülmüştür. Asetat üretimi her koşulda görülmüş ve en büyük değer pH=7 ve HRT=0,5 iken görülmüştür (80,3 mmol /L reaktör /gün). Genel olarak HRT değeri artınca H₂, CO₂ ve asetat üretimi azalmış, CH₄ üretimi artmıştır [Ueno ve diğ., 2006].

Anozie ve ark. 58 cm eninde, 106 cm uzunluğunda 0,28 m³'lük pilot ölçekli kesikli biyogaz reaktöründe 40 günlük bekleme süresinde dört farklı atıktan biyogaz üretimini incelemişlerdir. Reaktör hacminin yarısı (140 L) kullanılmıştır. Atık olarak tavuk dışkısı, mısır sapı, sığır dışkısı ve bunların karışımını (aynı miktarlarda alarak) kullanmışlardır. Nemli haldeki atıkların her birinden 48,9 kg alarak 1:1 oranında suyla karıştırıp besleme olarak kullanmışlardır. Günlük ortalama gaz üretimi en fazla tavuk dışkısından (137 L), en az ise mısır sapından (16,38 L) elde edilmiştir. Sığır dışkısından günlük ortalama 17,78 L, bütün bunların karışımından 18,16 L biyogaz elde edilmiştir. Biyogaz üretimi tavuk dışkısından ikinci günde, mısır sapından altıncı günde, sığır dışkısından üçüncü günde başlamıştır. Reaktörün pH değeri 6,7 – 7,4 arasında, sıcaklığı ise 25 °C-29 °C arasında değişmiştir. Üretilen biyogaz %60 oranında metan içermektedir [Anozie ve diğ., 2005].

Callaghan ve arkadaşları 2002 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, sığır gübresine değişik oranlarda sebze-meyve atıkları, tavuk gübresi karıştırmış ve karışımların anaerobik arıtımlarını sürekli karıştırmalı tank reaktörde incelemişlerdir. Deneyle başlanmadan önce sebze ve meyve atıkları %10'a (ağırlık/hacim), tavuk gübresi %15'e (ağırlık/hacim), sığır gübresi ise % 7,6'ya (ağırlık/hacim) seyreltilmiştir. Reaktör hacmi 18 litre, çalışma sıcaklığı ise 35 °C olarak belirlenmiştir. Alıkonma süresi(HRT) 21 gün, yükleme hızı ise 3,19-5,01 kg UK(Uçucu Katı)/m³gün arasında tutulmuştur. Sığır gübresine diğer atıklar karıştırılmadan önce sığır gübresi ile 4 ay süresinde çalışılmış, daha sonra tüm karışım oranlarında 28'er gün çalışılmıştır. Sığır gübresi ve meyve ve sebze atıkları karışımında meyve ve sebze atıklarının karışımdaki oranı %20'den %50'ye (ağırlıkça) çıkarılınca; metan miktarı 0,23 m³CH₄/kg UK_{eklenen} değerinden 0,45 m³CH₄/kg UK_{eklenen} değerine yükselmiştir. Bu etki uçucu katı gideriminde önemsiz derecede azalmaya neden olmuştur. Sığır gübresi ve tavuk gübresi karışımındaki tavuk gübresi oranı arttıkça hem metan üretiminde hem de UK gideriminde azalma görülmüştür. Buna amonyak zehirlenmesi neden olmuştur [Callaghan ve diğ., 2002].

Neves ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada; arpa atığından metan gazı üretimini arttırmak amacıyla alakali ön işlem uygulamışlardır. 0,3 g NaOH 37 °C'de karıştırılarak eklenmiştir. Alkali ön işlemi ile elde edilen metan gazı verimi 222 m³ CH₄ /ton UK'dır. Ayrıca % 60 oranında organik evsel atıkla arpa atığını 37 °C'de karıştırarak anaerobik şartlarda elde ettikleri metan gazı verimi 363 m³ CH₄ /ton UK'dır [Neves ve diğ.,2006].

İşçi ve Demirer, (2007) pamuk atıklarından biyogaz üretim potansiyeli üzerine yaptıkları çalışmada; pamuk atıklarından kesikli reaktörlerde 35±2 °C'de metan gazı üretim verimini araştırmışlardır. Pamuk atıkları; pamuk sapı, pamuk tohumu ve pamuk yağı küspesinden oluşmaktadır. Yapılan çalışmada, pamuk üretiminin ülkemizdeki önemi de göz önünde bulundurularak pamuk atıklarının anaerobik olarak arıtılabilirliği ve önemli bir biyogaz kaynağı olduğu belirtilmiştir. İşçi ve Demirer (2007) mikro ve makro elementler eklemek suretiyle 1 g pamuk

atığından ortalama 65 mL, 86 mL ve 78 mL metan gazını 23 günde üretmişlerdir [İşçi ve Demirer 2007].

Tosun ve arkadaşlarının 2003 yılında yapmış oldukları çalışmada, gül prosesinden kaynaklanan posanın, 10 L hacimli ve tam karışimli bir reaktörde anaerobik olarak parçalanması araştırılmıştır. Reaktörün çevresine su ceketini yerleştirilerek 35 ± 1 °C’ de işletilmiştir. Posaya suya doymuş halde olup su muhtevası % 90, organik madde muhtevası % 91 seviyesindedir. Gül posasının anaerobik olarak ayrıştırılması ile 0,25 L CH₄/g UK metan oluşmaktadır. Oluşan gazın metan içeriği %72 olup atığın 35 °C’ de stabilizasyon süresi 20 gün olarak belirlenmiştir [Tosun ve diğ., 2003].

Sitorus ve arkadaşlarının 2012 yılında yapmış oldukları çalışmada, meyve ve sebze atıklardan oluşan bir karışım 200 L’lik tek kademeli beslemeli - kesikli anaerobik çürütücülü bir reaktörde 14 hafta alıkonularak ortam sıcaklığında anaerobik çürütmeye tabi tutulmuştur. Atık karışımı %78 sebze atıkları, %4 kök bitkisi atıkları ve %18’i ise meyve atıklarını içermektedir. Toplam atık ağırlığı 160 kg’dır ve besleme el ile yapılmıştır. İlk atık ve işlem sonrası atığa ait kimyasal analizler standart metodlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekten alınan sızıntı suyuna ait KOİ değerleri 7,2-56,4 g/L, pH değerleri 5,3-6,8 ve sıcaklık değerleri 28-46 °C arasında değişim göstermiştir. Biyogaz içerisindeki en yüksek metan oranı %65 iken biyogaz akış hızı 20-40 mL/dak olmuştur [Sitorus ve diğ.,2012].

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.MATERYAL

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Madde ve Malzemeler

3.1.1.1. Meyve suyu konsantresi işletme tesisi katı atıkları

Çalışmada kullanılan elma ve kara havuç suyu konsantresi atıkları Mersin İl'i Akdeniz İlçesi'nde faaliyet gösteren TARGID Tarım ve Gıda Ürünleri Sanayi A.Ş'den temin edilmiştir. Atıklar -18 °C sıcaklıktaki derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Kullanılacak atıklar bir gün öncesinden tartılarak 5 °C sıcaklıktaki buzdolabında çözünmeye bırakılmıştır.

Atıklar herhangi bir ön işlem uygulanmadan değerlendirilmiştir. Atık içeriğinde elma kabukları, elma çekidekleri ve sapları ile kara havuç küspesi bulunmaktadır. Çalışmada kullanılan elma ve kara havuç atığına ait görseller Şekil 3.1'de verilmiştir.



a)



b)

Şekil 3.1. (a) Çalışmada kullanılan elma ve (b) kara havuç katı atıklarına ait numuneler

3.1.1.2. Bakteriyel Aşı

Biyogaz üretiminin gerçekleştirilebilmesi için gerekli bakteri popülasyonu büyükbaş hayvan dışkısı kullanılarak sağlanmıştır. Çalışmada kullanılan büyükbaş hayvan dışkısı Mersin İl'i Yenişehir İlçesi Çiftlikköy Mahallesi'nden temin edilmiştir.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1. Hassas terazi

Numune tartımlarında maksimum 120 grama kadar 0,1 mg hassasiyetinde tartım yapabilen AND HR-120 model hassas terazi kullanılmıştır.

3.1.2.2. Etüv

Çalışmada kullanılan, büyükbaş hayvan dışkısı, elma ve kara havuç katı atıklarına ait su muhtevasının hesaplanmasında Heraeus marka, 250 °C'e kadar ayarlanabilen T-12 model etüv kullanılmıştır. Kullanılan etüve ait görsel Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan etüv

3.1.2.3. Kül fırını

Büyükbaş hayvan dışkısı, elma ve kara havuç katı atıklarına ait uçucu katı madde tayinlerinde Heraeus marka yaklaşık 1138 °C'e kadar ayarlanabilen K-114 Model otomatik kontrollü kül fırını kullanılmıştır. Kullanılan kül fırınına ait görsel Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan kül fırını

3.1.2.4. pH metre

Biyogaz üretiminin temel parametrelerinden olan pH'nın reaktör içi değerinin tespit edilmesinde, kullanılan büyükbaş hayvan gübresi, elma-kara havuç atıklarının pH değerlerinin belirlenmesinde WTW Multi 340i portatif multiparametre pH metre kullanılmıştır.

3.1.2.5. Manyetik karıştırıcı

Elma ve kara havuç katı atıklarına ait numunelerin pH ölçümlerinin gerçekleştirilmesi aşamasında, homojen bir karışım elde edilmesi için Ika-Werke RT 5 Power marka çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan manyetik karıştırıcıya ait görsel Şekil 3.4.'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Çalışmada kullanılan manyetik karıştırıcı

3.1.2.6. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS)

Elma ve kara havuç atıklarından farklı alıkonma sürelerinde (HRT) elde edilen biyogazın, gaz içeriğinin tespitinde Agilent marka 5975 C89 Model GC-MS cihazı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan GC-MS cihazına ait görsel Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. GC-MS cihazı

3.1.2.7. Elemental Analiz Cihazı

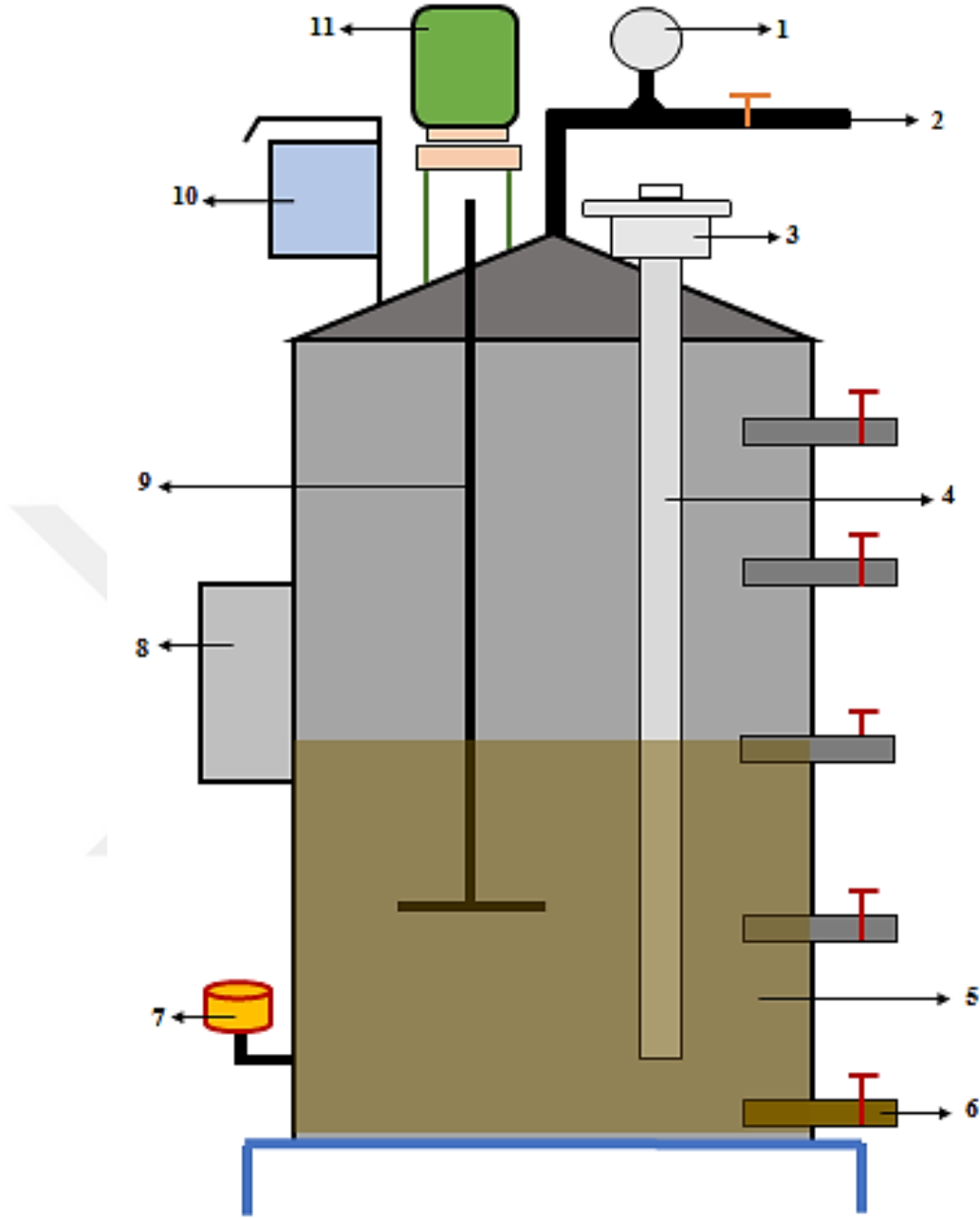
Elma ve kara havuç atıklarına ait elemental analizler İstanbul Üniversitesi Teknoloji Transfer Uygulama ve Araştırma Merkezi Merkez Laboratuvarı'nda (MERLAB), Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series Elemental Analiz Cihazı ile yapılmıştır.

3.1.2.8. Anaerobik biyoreaktör (Biyogaz üretim reaktörü)

Deneysel çalışmalarda toplam hacmi 280 L olan bir anaerobik biyoreaktör kullanılmıştır. Özel olarak paslanmaz çelikten yaptırılan bu biyoreaktör silindirik şeklindedir ve üst kısmı gaz geçişini sağlayacak şekilde konik olarak tasarlanmıştır. Anaerobik biyoreaktör Şekil 3.6.'da; Anaerobik biyoreaktör ve bölümlerine ait şematik çizim Şekil 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.6. Anaerobik biyoreaktör



Şekil 3.7. Anaerobik biyoreaktör ve bölümleri

| | |
|--|--|
| 1. Reaktör içi oluşan gaz basıncını gösteren manometre | 2. Üretilen biyogazı depolama tankına taşıyan boru hattı |
| 3. Numune besleme kapağı | 4. Numuneyi reaktör içine ileten boru hattı |
| 5. Katı atık ve su karışımı | 6. Fermente olan karışımın tahliye edildiği boru hattı |
| 7. Termometre | 8. Elektrik hattına ait panel |
| 9. Karıştırıcı | 10. Frekans inverteri |
| 11. Karıştırıcıya ait güç kaynağı | |

Biyogaz üretimini gerçekleştiren metan bakterileri sıcaklığa olduğu kadar ışığa karşı da duyarlıdır. Bu nedenle biyoreaktör ışık geçirmez şekilde tasarlanmıştır. Biyoreaktör üzerine, içi basınç değişimlerinin ölçülebilmesi için 16 mbar değerine kadar duyarlı Pakkens marka bir manometre yerleştirilmiştir.

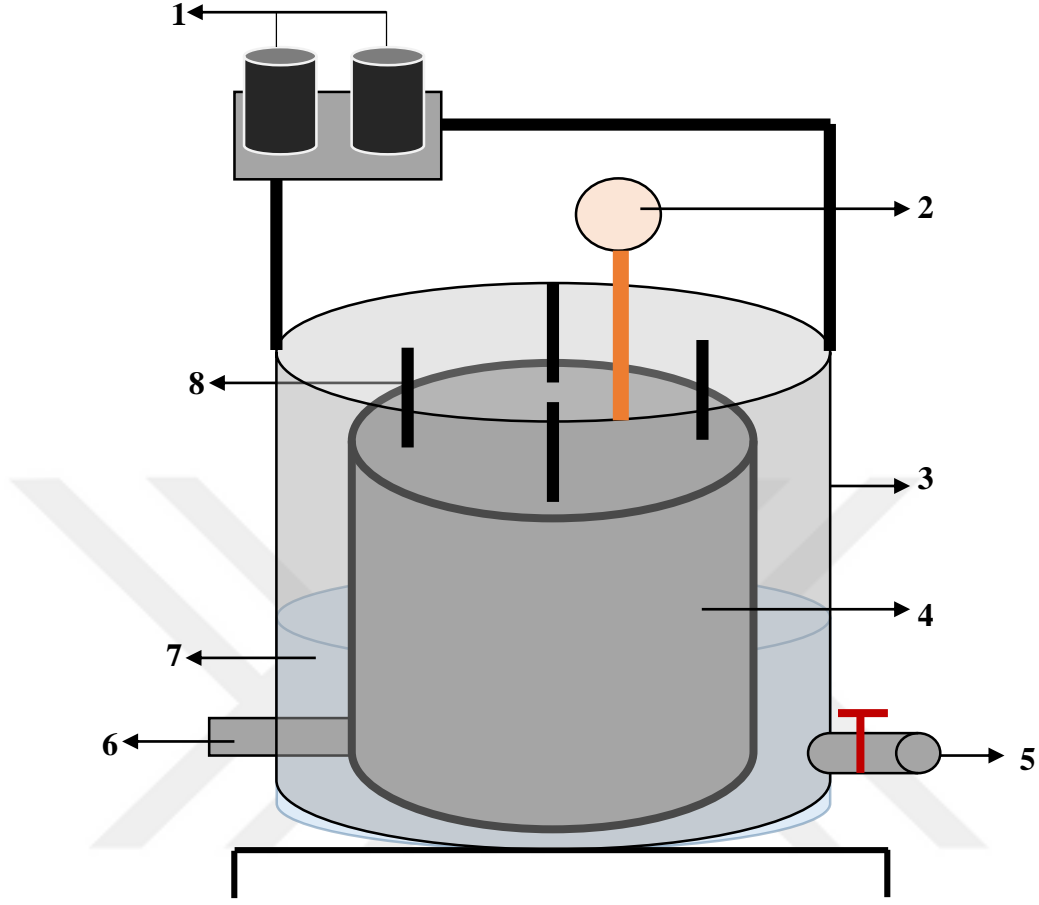
Biyoreaktör içi sıcaklık kontrolü fermentör üzerinde bulunan 100 °C'ye duyarlı termometre ile ölçülmektedir. Sıcaklık artışı kondensatör ile gerçekleştirilmektedir. Sistem izole edilmiş olduğundan homojen bir sıcaklık dağılımı sağlanmaktadır. Fermentörde bulunan numuneler, frekans inverterine bağlı olan mekanik karıştırıcı ile homojen olarak karıştırılabilmektedir. Atık ve su beslemesi, üst kısımda bulunan ve biyoreaktör içerisine silindir şeklinde inen kapaklı bölmeden yapılmaktadır. Fermente olmuş atığın bekleme sürelerine göre günlük olarak boşaltımında alt kısımda bulunan ve dış ortama uzanan boru sistemi kullanılmaktadır.

3.1.2.9. Biyogaz depolama tankı

Oluşan gazın depolanması ve kontrollü bir şekilde boşaltılması için besleme biyoreaktörüne dışarıdan bir boru sistemi ile bağlı ayrı bir tank kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan biyogaz depolama tankı Şekil 3.7.'de, depolama tankı ve bölümlerine ait çizim Şekil 3.8.'da verilmiştir.



Şekil 3.8. Tez çalışmasında üretilen biyogazın taşındığı ve depolandığı tank



Şekil 3.9. Anaerobik besleme tankında üretilen biyogazın taşındığı-depolandığı tank ve bölümlerine ait çizim

| | |
|---|---|
| 1. Her biri 3 mbar'a denk gelen ağırlık | 2. Depolama tankı içerisinde oluşan basıncı gösteren manometre |
| 3. Su cebi | 4. Biyogaz depolama tankı |
| 5. Su cebinde bulunan suyun tahliyesini sağlayan boru | 6. Besleme tankından depolama tankına gaz iletimini gerçekleştiren boru hattı |
| 7. Su | 8. Ağırlıkların yerleştirildiği çubuklar |

Anaerobik besleme tankında oluşan biyogazın, depolama tankına iletilmesinde doğalgaz taşınımına elverişli ve güvenilir boru hattı kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan biyogaz depolama tankının hacmi 50 L'dir

Biyogaz depolama tankı kendi hacminden büyük bir su cebi ile çevrili hazne içerisinde bulunmaktadır. Bu sayede gaz birikmesi ile su içerisinde yükselen depolama tankında iç basınç dengesi kurulmakta ve biriktirilen biyogazın basıncı depolama tankı üzerinde bulunan ve 100 mbar değerine duyarlı manometre ile ölçülmektedir. Depolama tankının su cebi içerisindeki dengesinin kurulması için her biri 3 mbar'lık basınca denk gelen iki adet ağırlık gerekli görüldüğünde depolama tankı üzerinde bulunan çubuklara çapraz bir şekilde yerleştirilmiştir.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Su Muhtevası

Isıya dayanıklı porselen kaplar (kroze) 105 °C'de 24 saat etüv içerisinde bekletilerek sabit tartıma getirilmiştir. Daha sonra desikatörden alınan porselen kaplar tartılarak daraları alınmıştır. Kapların içerisine büyükbaş hayvan gübresi, elma ve kara havuç suyu konsantresi üretim işletmesi katı atıkları ayrı ayrı ilave edilerek tartılmıştır. İçerisine numune doldurulan kaplar 105 °C'de 24 saat etüv içerisinde bekletilmiştir ve bu süre sonunda bekletilen kurutulmuş numuneler tartılmıştır [EPA, 1996].

Numunelere ait su miktarları aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su miktarı} = \frac{(A-B)}{A} * 100 \quad (3.1)$$

A: Ham numunenin ağırlığı (g),

B: Numunenin kurutma sonrası geriye kalan ağırlığı (g)

3.2.2. Uçucu Katı Madde Tayini

Kuru numunenin fırında 550 °C 'de 2 saat süre ile yakılması sonrası kalan külün başlangıçtaki kuru maddeden çıkarılması ile bulunmuştur[EPA, 1996].

Numunelere ait uçucu katı madde miktarları aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Uçucu Katı Madde} = \frac{(A-B)}{A} * 100 \quad (3.2)$$

A: Kuru numune ağırlığı(g),

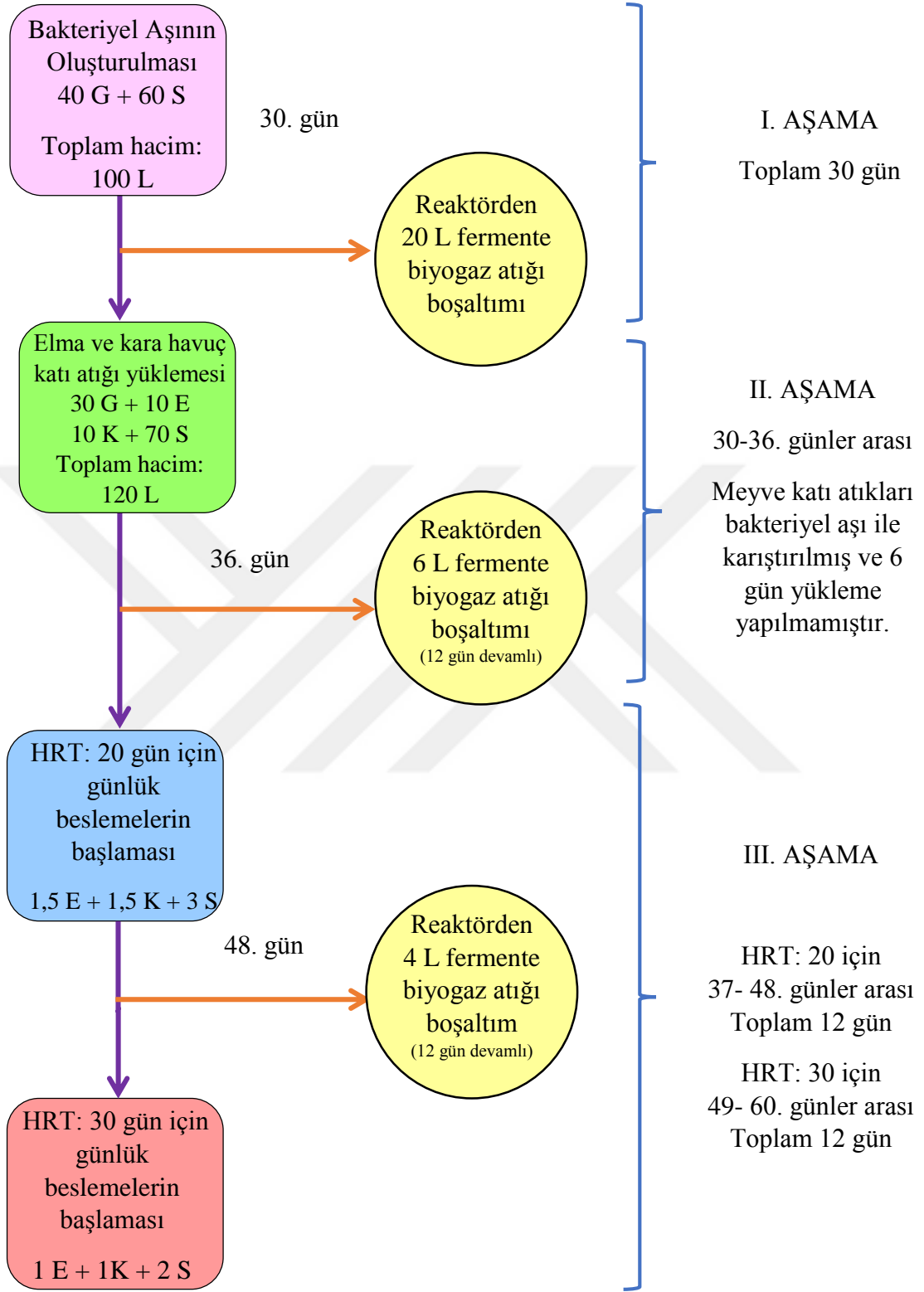
B: Yakma sonrası kalan külün ağırlığı(g)

3.2.3. Elemental Analiz Tayini

Elma ve kara havuç katı atıkları 105 °C'de 4 saat sabit tartıma gelinceye kadar kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Öğütülen örneklerden 2'şer mg alınarak 950-1000 °C deki elemental analiz cihazında analiz edilmiştir. Cihazda taşıyıcı gaz olarak Helyum (He) gazı, yakıcı gaz olarak ise Oksijen gazı kullanılmaktadır.

3.2.4. Biyogaz Üretimi

Deneysel çalışmalar; kesikli sistemde bakteriyel aşının oluşturulması, meyve katı atıklarının anaerobik biyoreaktöre yüklenilmesi ve farklı alıkonma sürelerinde yarı-sürekli beslemelerin biyogaz üretimine etkisinin incelenmesini takip eden toplam 60 günlük üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İzlenen yöntem ve gerçekleştirilen aşamalar Şekil 3.10'da şematize edilmiştir.



Şekil 3.10. Deneysel çalışmalarda, izlenen yöntem ve gerçekleştirilen aşamalar (G: kg gübre, E: kg elma katı atığı, K: kg kara havuç katı atığı, S: L su)

3.2.5. Üretilen Biyogaz Miktarının Hesaplanması

Biyogaz üretimi, her bir tankın boş hacim alanı (kafa alanı) içindeki basıncın ölçülmesi ve daha sonra, ideal gaz denkleminin uygulanmasıyla hacime dönüştürerek günlük olarak hesaplanmıştır.

Günlük basınç farkları, biyogaz hacmine dönüştürülmüştür [Mashad ve Zhang, 2010; Saitawee ve diğ.,2014]:

$$V_{\text{biyogaz}} = \frac{P \cdot V_{\text{boşluk}} \cdot C}{R \cdot T} \quad (3.3)$$

V_{biyogaz} = Günlük üretilen biyogaz hacmi (L);

P = Mutlak basınç farkı (mbar);

$V_{\text{boşluk}}$ = Toplam tank hacmi ile atık miktarı arasındaki fark (L).

C = Molar hacim (22,41 L mol⁻¹)

R = Uluslararası gaz sabiti (83,14 L mbar K⁻¹ mol⁻¹)

T_{ortam} = Mutlak sıcaklık farkı (°K);

3.2.6. Üretilen Biyogazın Metan İçeriğinin Belirlenmesi

Biyogaz üretimi sonrası oluşan metan gazı oranının belirlenebilmesi için Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (MEİTAM) bulunan Gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi (GC-MS) cihazı kullanılmıştır. GC-MS çalışma koşulları Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. GC-MS çalışma koşulları

| Kolon | Agilent/DB-23 FSC |
|------------------|-------------------|
| Uzunluk | 60 m |
| İç Çap | 0,25 mm |
| Film Kalınlığı | 0,25 µm |
| Enjeksiyon Hacmi | 1 µL |
| Split Oranı | 20 |
| İnlet Sıcaklığı | 250 °C |

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. HAMMADDE ve GÜBREYE AİT ANALİZ SONUÇLARI

4.1.1. Katı Madde Tayini Sonuçları

Büyükbaş hayvan dışkısı, elma ve kara havuç atıklarına ait su içeriği-katı madde tayinleri bölüm 6.2.1.'de belirtildiği şekilde Standart Metodlar (Metod 2540B) kullanılarak hesaplanmıştır [EPA,1996]. Katı madde tayinlerine ait sonuçlar Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Su miktarı tayini sonuçları

| Tayini Yapılan Numune | % Su miktarı | % Katı madde |
|-----------------------|--------------|--------------|
| Sığır gübresi | 72 | 28 |
| Elma katı atığı | 85 | 15 |
| Kara havuç atığı | 85 | 15 |
| Fermente kütle | 92 | 8 |

Gübre ile oluşturulan bakteriyel aşuya, elma ve kara havuç katı atıklarının beslenilmesinden sonra gerçekleştirilen yarı sürekli beslemeleri takip eden bir gün sonrasında biyoreaktörden tahliye edilen fermente kütleye ait katı madde tayini de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1.'e göre iyileştirilmiş gübre özelliği taşıyan biyogaz atığının (fermente kütle) başlangıçtaki gübre ve meyve katı atıklarının içerdiği katı madde miktarına göre daha az katı madde bulundurduğu gözlemlenmiştir. Bu da biyogaz üretiminin yanında, anaerobik arıtımın da gerçekleştiğinin göstergelerinden biridir.

4.1.2. Uçucu Katı Madde Tayini Sonuçları

Büyükbaş hayvan dışkısı, elma ve kara havuç atıklarına ait uçucu katı madde içeriği bölüm 3.2.2.'de belirtildiği şekilde standart metodlar (Metod 2540E) kullanılarak gerçekleştirilmiştir [EPA, 1996]. Uçucu katı madde tayinlerine ait sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Uçucu katı madde tayini sonuçları

| Tayini Yapılan Numune | % Uçucu Katı Madde |
|-----------------------|--------------------|
| Hayvan dışkısı | 83,21 |
| Elma katı atığı | 90,06 |
| Kara havuç atığı | 77,29 |

4.1.3. Elemental Analiz Sonuçları

Anaerobik bakteriler karbonu enerji elde edebilmek için kullanmaktadırlar. Azot ise bakterilerin büyümesi ve çoğalması için gerekli olan diğer maddedir. C/N oranı biyogaz elde edilecek olan atık için uygun değerlerde olmalıdır. Bu konuda yapılan çalışmalarda biyogaz üretimi için optimum C:N oranı 25-30:1 olarak bildirilmiştir[Dutta ve diğ., 1994]. Eğer C/N oranı yüksek ise karbon gaz oluşumunda sınırlayıcı rol oynar. Azot oranının fazla olması da amonyak oluşumu sebebiyle biyogaz üretimini olumsuz etkilemektedir.

Elma ve kara havuç atıklarına ait element yüzdeleri bölüm 3.1.2.6'da belirtildiği şekilde elemental analiz cihazı ile tespit edilmiştir. Numunelere ait elemental analiz sonuçları Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Elma ve kara havuç atıkları elemental analiz sonuçları

| Parametreler | Elma katı atığı (%) | Havuç katı atığı (%) |
|--------------|---------------------|----------------------|
| C | 47,29 | 41,04 |
| H | 8,40 | 7,59 |
| N | 8,98 | 1,40 |
| O | 35,33 | 49,97 |
| S | - | - |

Çizelge 4.3 incelendiğinde elma katı atığına ait C/N oranının biyogaz üretimi için düşük olduğu gözlemlenmektedir. Bu sebeple biyogaz üretimi için uygun bir düzeyde C/N (25:30/1) oranının sağlanabilmesi için tez çalışmasında yürütülen deneyler süresince, C/N oranı yaklaşık yaklaşık 30:1 oranında olan kara havuç katı atığı ile elma katı atığının % 50 oranında karıştırılarak kullanılması uygun görülmüştür.

4.1.4. Çalışma Ortamı ve Reaktör Sıcaklığının Etkisi

Oksijensiz biyogaz sistemlerinde; Psikofilik sıcaklık aralığı 12-20 °C, mezofilik sıcaklık aralığı 20-40 °C, termofilik sıcaklık aralığı 40-65 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık aralığında metan gazı üretmek mümkündür. Metan üretim süreci, Psikofilik sıcaklıklarda çok uzun, mezofilik sıcaklık aralığında orta, termofilik şartlarda ise süreç kısadır. Ancak termofilik süreç için gerekli olan ısıtma enerjisi de aynı oranda yüksektir. Bu nedenle biyogaz tesislerinde 35-37 °C aralığındaki mesofilik sıcaklık tercih edilmektedir[Şerit ve diğ., 2009].

Gerçekleştirilen deneyler laboratuvar ortamında yapılmış olup sıcaklıkta çok fazla bir salınım olmamıştır. Çalışma süresi boyunca ortam sıcaklıkları 22-28 °C olarak tespit edilmiştir.

Anaerobik biyoreaktör, metan üretim hızının orta düzeyde gerçekleşmesi ve reaktörü ısıtmak için gerekli ısıtma enerjisinin daha düşük olması nedenleri ile mezofilik sıcaklık aralığında çalıştırılmıştır. Deney süresince biyoreaktör içi sıcaklık,

reaktör üzerinde bulunan termometre ile kontrol edilmiştir ve 32-38 °C arasında değişiklik göstermiştir.

4.1.5. pH'nın Etkisi

Elma ve kara havuç katı atıklarına ait pH değeri atıklara 1:5 oranında CO₂'siz saf su eklenerek 10 dakika kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra pH metrede okuma yapılarak tespit edilmiştir[Gül, 2006].

CO₂'siz saf su kullanımında amaç; CO₂'in asidik özellik gösteren bir gaz olup, numune pH'sını düşürmesini engellemek için ortamdaki uzaklaştırılması gerekliliğidir. Bu sebeple saf su kaynatma işlemi ile muhtemel CO₂ giderimi sağlanmıştır. Sığır gübresi, elma ve kara havuç atıklarına ait pH değerleri Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sığır gübresi ve elma-kara havuç katı atıklarına ait pH değerleri

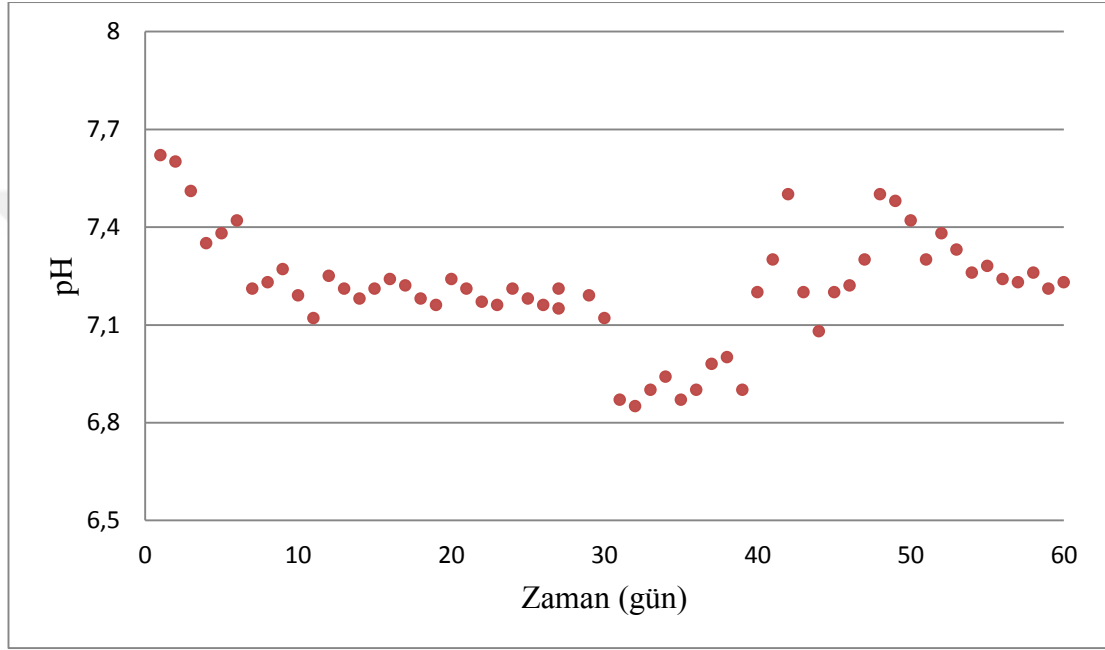
| Sığır gübresi pH | Elma katı atığı pH | Kara havuç katı atığı pH |
|------------------|--------------------|--------------------------|
| 7,80 | 4,87 | 7,68 |

Biyogaz üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda biyoreaktöre giren karışımın pH değerinin 6-7 değerleri arasında olması durumunda, en uygun miktarda gaz üretiminin sağlanacağı belirtilmektedir[Kaya ve Öztürk,2012]. Yapılan deneyler sonucunda kullanılan gübre ve katı madde karışımlarının pH değerinin biyogaz üretimi için uygun olduğu gözlenmiştir.

Metan bakterileri pH değerine karşı çok duyarlıdır ve pH değerinin 6,5'den düşük olması metan üretim işlevlerini önlemektedir. Metan üretim düzeyinin kararlı duruma gelmesi pH'nın 7,2-8,2 arasında olması koşulu ile sağlanmaktadır[Kaya ve Öztürk, 2012]. Metan gazının hidrojen veya asetik asit kullanılarak meydana gelme yüzdeleri pH değişimi ile farklılık gösterir. Özellikle anaerobik sitemde biyogaz üretiminin gerçekleşmesi için aşamalarda, ara ürün olarak uçucu yağ asitlerinin

oluşması ortamın pH değerini düşürmektedir. Ayrıca organik yükün artması da pH düşümüne yol açmaktadır[Şerit ve diğ., 2009].

Biyogaz üretimine pH'nın etkisinin belirlenebilmesi için anaerobik biyoreaktör içerisinde bulunan karışıma ait pH değişimleri kaydedilmiştir, elde edilen pH değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Biyoreaktör içi pH değişimleri

Deneysel çalışma süresince gözlemlenen pH değişimlerinin (6,5-8) yapılan araştırmalarla uyum sağladığı gözlenmiştir. Çalışma süresince en yüksek pH değeri 7,6 en düşük pH değeri ise 6,87'dir (Şekil 7.1.). pH değeri 7,6'nın üzerine çıkmadığı için herhangi bir amonyak (NH_3) kısıtlaması gerçekleşmediği düşünülmektedir. Aynı zamanda pH değeri 6,2'nin altına düşmediği için asit kısıtlaması sorunu da yaşanmadığı gözlenmiştir.

Elma ve kara havuç atıklarının anaerobik biyoreaktöre yüklemesinin gerçekleştiği 30. günden itibaren pH değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bunun sebebi pH değeri bakteriyel aşırıya oranla daha düşük olan elma ve kara havuç atıklarının biyoreaktör içinde homojen olarak karışarak mevcut pH değerini aşağıya çekmesi

şeklinde yorumlanabilir. Aynı zamanda asidojenik bakterilerin çalışması ile gerçekleşen organik asit oluşumu da, pH değerinin düşmesine neden olmuş olabilir.

4.2. BİYOGAZ ÜRETİMİ ÇALIŞMALARI

Deneyle; kesikli sistemde bakteriyel aşının oluşturulması, meyve katı atıklarının anaerobik reaktöre yüklenilmesi ve farklı alıkonma sürelerinde yarı-sürekli beslemelerin biyogaz üretimine etkisinin incelenmesini takip eden toplam 60 günlük üç aşamada gerçekleştirilmiştir(Şekil 3.10).

4.2.1. Bakteriyel Aşının Oluşturulması

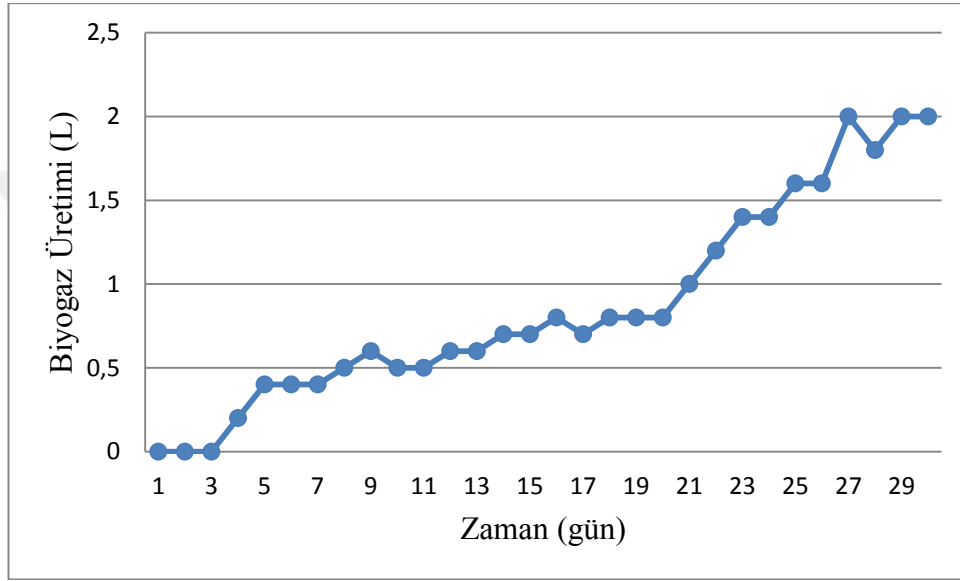
Elma ve kara havuç suyu konsantresi işletmesi katı atıklarının anaerobik reaktöre yüklenmesinden önce, biyogaz üretimini gerçekleştirecek olan metan bakterilerinin sığır gübresini besin maddesi olarak kullanarak gelişmesi ve metan üretim hızını artırması amacı ile biyoreaktöre gübre yüklemesi yapılmıştır.

Bakteriyel aşılama için Mersin İl'i Yenişehir İlçesi Çiftlikköy Mahallesi'nden temin edilen 40 kg büyükbaş hayvan dışkısı kullanılmıştır.

Gübre reaktöre beslenmeden önce sığır gübresinin taze ya da yarı-kuru özellik taşımasına göre 1:1 ya da 1:2 oranında sulandırılması gerekmektedir. Biyogaz üretiminin verimi açısından toplam katı miktarını % 7-10 oranında sürdürebilmelidir[Kaya ve Öztürk, 2012].

% 28 katı madde içerdiği hesaplanan gübrenin (Çizelge 4.1.), yarı-kuru nitelik taşıması nedeni ile anaerobik biyoreaktöre gübre/su oranı 1: 1,5 olacak şekilde 60 L su ilave edilmiştir. Mezofilik sıcaklıkta (32-38 °C) çalıştırılmaya başlanmıştır. Gübre-su karışımı, Şekil 3.7'de gösterilmiş olan anaerobik biyoreaktör içerisindeki mekanik karıştırıcının frekans inverteri 40 Hertz (Hz) değerinde 24 saat süre ile çalıştırılması ile homojen hale getirilmiştir.

Bakteriyel aşının oluşturulması için 30 gün boyunca gübre-su karışımı ile çalıştırılan biyoreaktöre herhangi bir hammadde beslemesi yapılmayarak sistem kesikli olarak çalıştırılmıştır. Biyoreaktörde üretilen biyogazın, Şekil 3.9’da belirtilen biyogaz depolama tankına taşınması ile tank üzerinde bulunan manometredeki basınç artışlarından günlük üretilen biyogaz miktarları hesaplanmıştır. Gübre-su karışımına ait günlük biyogaz üretim miktarı Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Gübre-su karışımına ait günlük biyogaz üretim miktarı

Gübre-su karışımının biyoreaktöre beslenmesinin ilk üç günü biyogaz üretimi gerçekleşmemiştir(Şekil 4.2). Bu durum biyogaz üretimi için gerekli bakterilerin reaktöre alışmasının bir sonucu olarak açıklanabilir. Bakteriyel aşının oluşturulduğu 30 gün boyunca reaktörde günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 0,86 L/gün iken üretilen toplam biyogaz miktarı 26 L’dir.

Deneysel çalışmanın 4. günü gaz üretimi başlayan reaktörde günlük üretilen maksimum biyogaz değeri 2 L ile 27. gün gerçekleşmiştir. Bu değer bakteriyel aşı üretimi çalışmasının 27 ile 30. günü arasında maksimum biyogaz üretim değerine ulaşarak kararlı hale gelmesi nedeni ile elma ve kara havuç katı atıklarının anaerobik biyoreaktöre yüklenmesine başlanılmıştır.

4.2.2. Elma ve Kara Havuç Atıklarının Reaktöre Yüklenmesi

Gübre-su karışımının anaerobik biyoreaktörde kesikli sistemde 30 gün süresince bekletilmesiyle oluşturulan bakteriyel aşının 2 L/gün değerindeki maksimum biyogaz üretim değerine ulaşması ile, elma ve kara havuç katı beslemesine başlanılmıştır.

Prakash ve Singh'in (2013) yapmış oldukları bir çalışmada meyve ve sebze atıkları farklı oranlarda sığır gübresi ile karıştırılarak biyogaz üretim verimleri analiz edilmiştir. Çalışmada meyve katı atığı / sığır gübresi arasındaki oran 1:0.5, 1:1, 1:1.5 olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Biyogaz üretiminde 1:1,5 oranında yapılan deneylerde elde edilen biyogaz üretimi 1:0,5 ve 1:1 oranlarına göre 3 kat daha fazla olmuştur. Bu da meyve atığı ve gübre ile yapılacak olan biyogaz üretiminde gübre oranının meyve atığından daha fazla olmasını desteklemektedir[Prakash ve Singh, 2013].

Meyve-sebze atığı ve gübrenin kofermantasyonu ile yapılmış olan çalışmalar değerlendirilerek optimum biyogaz üretimi için anaerobik reaktör içerisindeki meyve katı atığı/ sığır gübresi arasındaki oran 1:1.5 olacak şekilde çalışılmaya karar verilmiştir.

Bu amaçla tez çalışmasının 30. günü doluluk oranı 100 L (40 kg gübre-60 L su) olan reaktörden 20 L (~10 kg gübre ve 10 L su) değerindeki fermente biyogaz atığı, reaktör altında bulunan tahliye borusu ile boşaltılmıştır.

Daha sonra reaktör içerisine meyve katı atığı / gübre oranı 1:1,5 olacak şekilde (30 kg gübre, 20 kg meyve katı atığı) meyve suyu konsantresi işletmesine ait 10 kg elma katı atığı ve 10 kg kara havuç katı atığı beslenilmiştir. Elma ve kara havuç katı atığı beslemesinden sonra katı-sıvı dengesinin sağlanması için 20 L su ilave edilmiştir.

Elma ve kara havuç atığı yüklenen anaerobik biyoreaktör 6 gün herhangi bir besleme yapılmadan (kesikli sistem) 120 L (30 kg gübre- 20 kg meyve katı atığı- 70 L su) doluluk hacminde çalıştırılmaya başlanmıştır. Bu şekilde gübre-meyve katı atıklarının tam olarak karışması ve pH dengesinin kontrol altına alınması amaçlanmıştır.

31. gün reaktörde bir günlük süre sonunda 2,8 L hacimde biyogaz üretimi gerçekleşmiştir(Şekil 4.3). Günlük biyogaz üretimindeki bu artış meyve katı atıklarında bulunan organik maddenin bakteriler tarafından besin olarak kullanılması ve metan üreten bu bakterilerin çoğalmaya başlaması ile gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir.

Elma ve kara havuç katı atığı beslemesi yapılan anaerobik reaktörde 6 gün süresince kesikli sistemde adaptasyonu sağlanan gübre-meyve atığı karışımında günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 2,3 L/gün iken üretilen toplam biyogaz miktarı 14 L'dir.

Son doluluk hacmi 120 L olan biyoreaktörde 36. gün üretilen biyogaz miktarı, organik madde miktarının azalması nedeni ile 1,6 L'ye düşünce yarı sürekli beslemeli sistemde çalışılmaya başlanılmıştır.

4.2.3. Sistemin Farklı Alıkonma Sürelerinde Yarı-Sürekli Sistemde Çalıştırılması

Mezofilik sıcaklıkta yarı-sürekli olarak sürdürülen deneyler 20 ve 30 günlük hidrolük alıkonma sürelerinde (Hydraulic Retention Time=HRT) gerçekleştirilmiştir ve günlük biyogaz üretim miktarları ölçülmüştür.

Çalışmanın 37- 48. günleri arasında 12 gün boyunca HRT=20 gün için her gün 6 L (Biyoreaktör doluluk oranı/HRT süresi= 120L / 20 gün) meyve katı atığı-su karışımı reaktöre ilave edilmiştir. Biyoreaktör içerisinde bulunan karışım kompozisyonunun değişmemesi için HRT: 20 gün için reaktöre yüklenen 6 L'lik

karişımın içeriğini 1,5 kg elma katı atığı, 1,5 kg kara havuç katı atığı ve 3 L musluk suyu oluşturmaktadır.

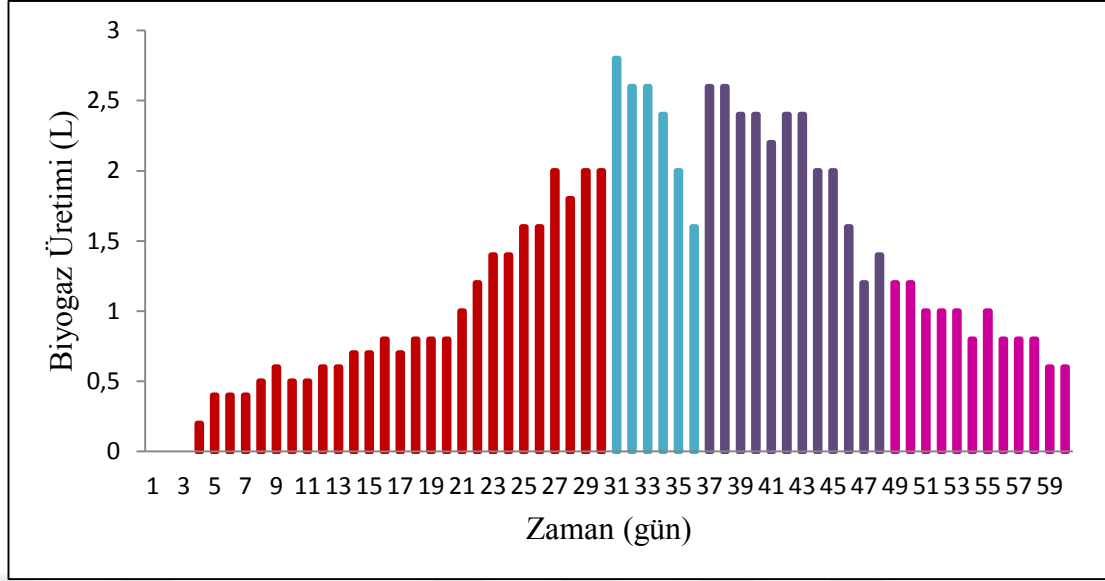
Farklı alıkonma sürelerinde biyogaz elde edilmesi aşamasında; HRT: 20 gün için günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 2,1 L/gün iken üretilen toplam biyogaz miktarı 25,2 L'dir.

Çalışmanın 49 - 60. günleri arasında 12 gün boyunca HRT=30 gün için her gün 4 L (Reaktör doluluk oranı/HRT süresi= 120 L / 30 gün) meyve katı atığı-su karişımı reaktöre ilave edilmiştir. Biyoreaktör içerisinde bulunan karişım kompozisyonunun değişmemesi için HRT: 20 gün için reaktöre yüklenen 6 L'lik karişımın içeriğini 1,5 kg elma katı atığı, 1,5 kg kara havuç katı atığı ve 3 L su oluşturmaktadır. HRT: 30 gün için reaktöre yüklenen 4 L'lik karişımın içeriğini ise 1 kg elma katı atığı, 1 kg kara havuç katı atığı ve 2 L su oluşturmaktadır.

Farklı alıkonma sürelerinde biyogaz elde edilmesi aşamasında; HRT: 30 gün için günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 0,9 L/gün iken üretilen toplam biyogaz miktarı 10,8 L'dir.

Farklı alıkonma sürelerinde yapılan deneylerde her gün reaktöre yapılan besleme miktarınca fermente olmuş biyogaz atığı reaktör altında yer alan tahliye borusu vasıtası ile boşaltılmıştır. Bunun amacı reaktör içerisinde bulunan katı madde-su dengesinin korunmasıdır.

Farklı alıkonma sürelerinde (HRT) oluşan günlük biyogaz miktarının net bir şekilde ifade edilebilmesi için Şekil 4.3'de farklı alıkonma sürelerinde günlük oluşan biyogaz miktarları gösterilmiştir.



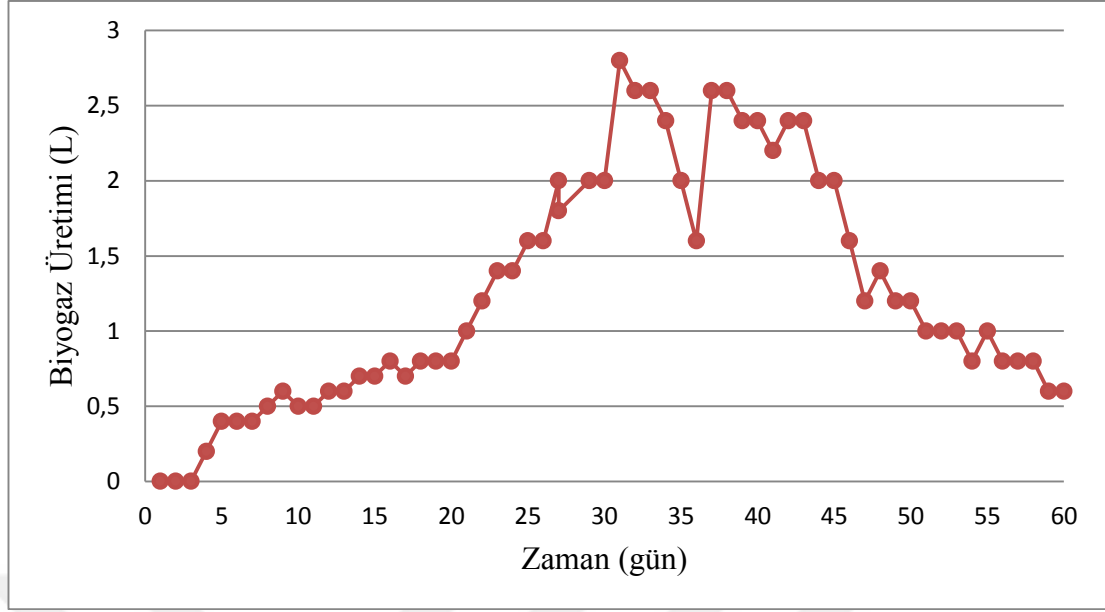
| I. Aşama | II. Aşama | III. Aşama | |
|-------------|--------------------------|------------|------------|
| Gübre ve su | Gübre, su Meyve atığı | HRT:20 gün | HRT:30 gün |

Şekil 4.3. Farklı alıkonma sürelerinde günlük oluşan biyogaz miktarları

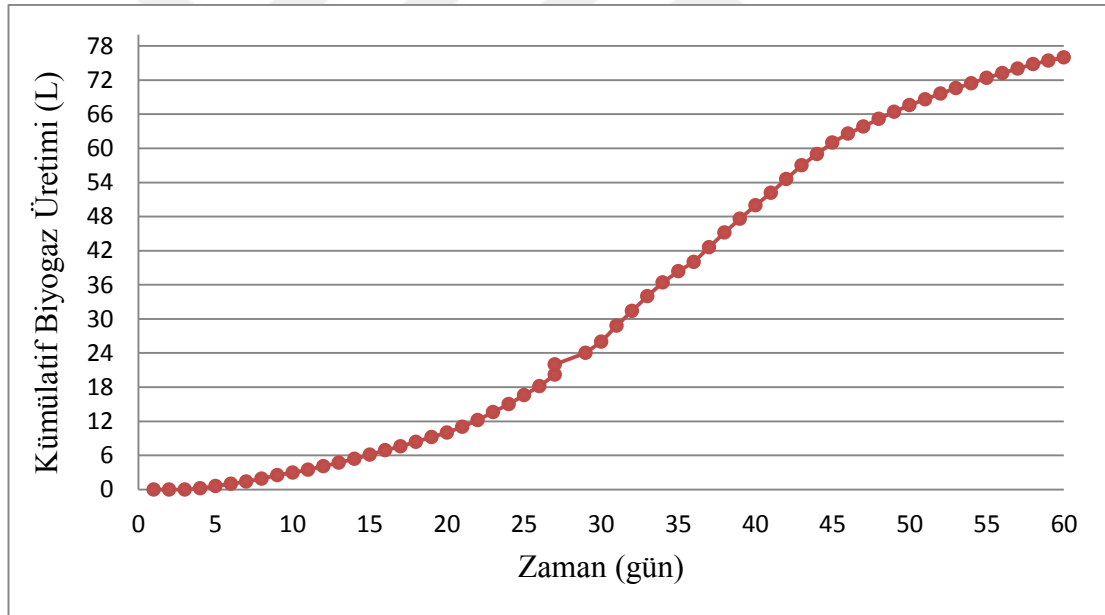
HRT: 30 gün için sürdürülen çalışmada günlük üretilen biyogaz miktarının zamanla bakteriyel aşının oluşturulduğu I. aşamada gözlenen biyogaz miktarının altına düştüğü görülmüştür. Bunun nedeninin reaktör içerisinde bulunan organik madde miktarının azalması ve bakteri üreme hızının düşmesi olarak düşünülmektedir.

Ayrıca HRT:20 gün için sürdürülen çalışmada üretilen günlük biyogaz hacmi HRT:30 gün de üretilen günlük biyogaz hacminin 2,3 katıdır. Bu da alıkonma süresinin artması ile elma ve kara havuç katı atıklarından üretilen günlük biyogaz hacminin azaldığını ortaya koymaktadır. Bunun nedeninin, anaerobik reaktör içindeki organik maddelerin tam olarak biyokimyasal reaksiyona girmesi ile zamanla gaz üretiminin azalmaya başlaması olduğu düşünülmektedir.

Bakteriyel aşının oluşturulması, meyve katı atıklarının reaktöre kesikli sistemde yüklenilmesi ve farklı alıkonma sürelerinde yarı-sürekli sistemde elma ve kara havuç katı atıkları gerçekleştirilen çalışmada elde edilen günlük biyogaz miktarları Şekil 4.4.'de, kümülatif biyogaz üretimi Şekil 4.5'de verilmiştir. verilmiştir.



Şekil 4.4. Günlük üretilen biyogaz miktarları

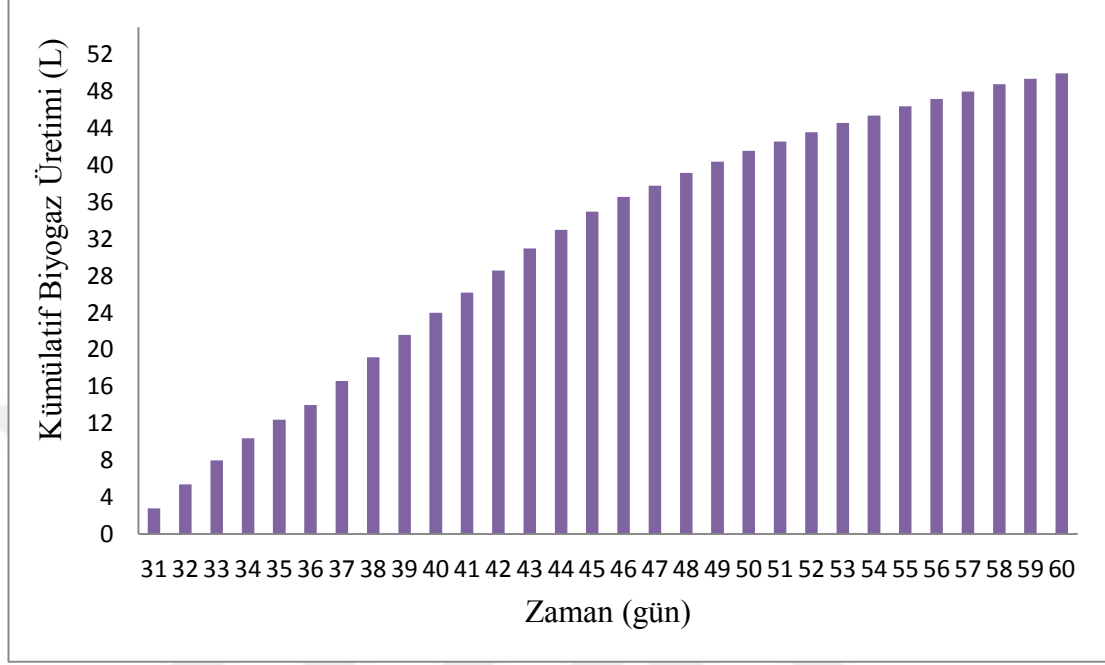


Şekil 4.5. Tez çalışması süresince elde edilen kümülatif biyogaz miktarı (L)

Çalışma süresince toplam 76 L biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Buna karşılık HRT:20 gün için deney süresince elde edilen toplam biyogaz miktarı 25,2 L iken HRT:30 gün için üretilen toplam biyogaz miktarı 10,8 L olmuştur.

Anaerobik biyoreaktöre yalnızca elma ve kara havuç katı atıklarının beslenildiği günlerde elde edilen biyogazın kümülatif değeri Şekil 4.6' da sunulmuştur.

Elma ve kara havuç beslemesinin başladığı 31. günden itibaren üretilen toplam biyogaz miktarı 50 L'dir.



Şekil 4.6. Elma ve kara havuç yüklemesi sonrasında oluşan kümülatif biyogaz miktarı (L)

Biyogaz üretimi sonrası oluşan metan gazı oranının belirlenebilmesi için Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM)'da bulunan Gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi (GC-MS) cihazı kullanılmıştır. HRT: 20 gün ve HRT: 30 gün için gerçekleştirilen biyogaz içeriğinin belirlenmesi analizlerinde elde edilen metan (CH₄) gazı oranı Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı alıkonma sürelerinde, günlük oluşan ortalama biyogaz üretimi ve metan gazı içeriği

| HRT (gün) | Ortalama Biyogaz Üretimi (L/gün) | Ortalama Metan Gazı Oranı (%) | Giriş İçeriği |
|-----------|----------------------------------|-------------------------------|--|
| 20 | 2.11 ± 0,470 | 61,53 | EKA (1,5 kg) KKA (1,5 kg) Su (3 L) |

| | | | |
|----|------------------|-------|--------------------------------------|
| 30 | $0,90 \pm 0,200$ | 60.92 | EKA (1 kg) KKA (1 kg) Su (2 L) |
|----|------------------|-------|--------------------------------------|

EKA: Elma katı atığı KKA: Kara havuç katı atığı

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Üretilen biyogazın kalitesi ve miktarı, reaktördeki asit bakterileri ve metan bakterileri arasında belirli bir dengenin korunmasına bağlıdır. Bu dengenin korunması; reaktör beslemesinde kullanılan ham maddenin tipi, C/N oranı, sıcaklık, pH, hidrolik bekleme süresi (HRT), reaktör yükünün katı derişimi gibi bazı faktörlerin kontrol edilmesi ile sağlanmaktadır. Tez çalışması kapsamında da bu faktörlere ait optimum

koşullar sağlanarak farklı alıkonma sürelerinde kesikli beslemeli ve yarı sürekli sistemde elma ve kara havuç katı atıklarından biyogaz üretim verimleri araştırılmıştır.

Deneysel, toplam hacmi 280 L olan anaerobik biyoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Özel olarak paslanmaz çelikten yaptırılan bu biyoreaktör silindirik şeklindedir ve üst kısmı gaz geçişini sağlayacak şekilde konik olarak tasarlanmıştır(Şekil 3.7.). Anaerobik biyoreaktörde oluşan gazın depolanması ve kontrollü bir şekilde boşaltılması için besleme tankına dışarıdan bir boru sistemi ile bağlı 50 L hacmindeki ayrı bir depolama tankı kullanılmıştır(Şekil 3.9).

Anaerobik biyoreaktör, metan üretim hızının orta düzeyde gerçekleşmesi ve reaktörü ısıtmak için gerekli ısıtma enerjisinin daha düşük olması nedenleri ile mezofilik sıcaklık aralığında çalıştırılmıştır. Deney süresince reaktör içi sıcaklık 32-38 °C arasında değişiklik göstermiştir.

Biyogaz üretimine pH'nın etkisinin belirlenebilmesi için çalışma süresince anaerobik biyoreaktör içerisinde bulunan karışıma ait pH değişimleri kaydedilmiştir. pH değişimleri, biyogaz üretiminin önemli parametrelerinden biri olan pH'nın optimum değerinin (6,5-8) sağlanmasını destekler şekilde devam etmiştir. Gözlemlenen en yüksek pH değeri 7,6 en düşük pH değeri ise 6,87'dir (Şekil 4.1.).

Deneysel aşamalar, kesikli sistemde bakteriyel aşının oluşturulması, meyve katı atıklarının anaerobik reaktöre yüklenilmesi ve farklı alıkonma sürelerinde yarı-sürekli beslemelerin biyogaz üretimine etkisinin incelenmesini takip eden toplam 60 günlük üç aşamada gerçekleştirilmiştir(Şekil 3.10).

Elma ve kara havuç suyu konsantresi işletmesi katı atıklarının anaerobik reaktöre yüklenmesinden önce, biyogaz üretimini gerçekleştirecek olan metan bakterilerinin sıgır gübresini besin maddesi olarak kullanarak gelişmesi ve metan üretim hızını artırması amacı bakteriyel aşı oluşturulmuştur.

Bakteriyel aşılama için Mersin İl'i Yenişehir İlçesi Çiftlikköy Mahallesi'nden temin edilen 40 kg değerindeki büyükbaş hayvan dışkısı kullanılmıştır. Sığır gübresine ait katı madde tayini analizi sonucunda % 28 katı madde içerdiği hesaplanan gübrenin(Çizelge 4.1.), yarı-kuru nitelik taşınması nedeni ile anaerobik biyoreaktöre gübre / su oranı 1: 1,5 olacak şekilde 60 L su ilave edilmiştir. Bakteriyel aşının oluşturulması için 30 gün boyunca gübre-su karışımı ile çalıştırılan reaktöre herhangi bir hammadde beslemesi yapılmayarak sistem kesikli olarak çalıştırılmıştır.

Gübre-su karışımının biyoreaktöre beslenmesinin ilk üç günü biyogaz üretimi gerçekleşmemiştir(Şekil 4.2). Bu durum biyogaz üretimi için gerekli bakterilerin reaktöre alışmasının bir sonucu olarak açıklanabilir. Bakteriyel aşının oluşturulduğu 30 gün boyunca reaktörde günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 0,86 L/gün iken üretilen toplam biyogaz miktarı 26 L'dir.

Bakteriyel aşının 2 L/gün değerindeki maksimum biyogaz üretim değerine ulaşması neticesinde, elma ve kara havuç katı atıklarının anaerobik reaktöre yüklenilmesine başlanmıştır.

Organik maddelerdeki karbon, anaerobik ortam bakterilerinin enerji ihtiyacı için gereklidir. Karbon gibi önemli olan bir diğer besin maddesi de azottur. Azot bakterilerin büyümesi ve çoğalması için gereklidir. Metabolik işlemler için gerekli optimum C/N oranı bakteriler için 25/1 civarında olmalıdır.

Elemental analiz cihazı ile C, N, H, S ve O değerleri analiz edilen elma ve kara havuç katı atıklarının C/N oranları değerlendirilerek biyogaz üretim verimini arttırmak ve optimum koşulları sağlamak (25:1) için bu iki farklı meyve atığının birlikte kullanılmasına karar verilmiştir(Çizelge 4.3).

Meyve-sebze atığı ve gübrenin kofermantasyonu ile yapılmış olan çalışmalar değerlendirilerek optimum biyogaz üretimi için anaerobik reaktör içersindeki meyve katı atığı/ sığır gübresi arasındaki oran 1:1.5 olacak şekilde çalışılmaya karar verilmiştir. Biyoreaktörden 20 L (~10 kg gübre ve 10 L su) fermente biyogaz atığı

boşaltılarak meyve katı atığı / gübre oranı 1:1,5 olacak şekilde (30 kg gübre, 20 kg meyve katı atığı) meyve suyu konsantresi işletmesine ait 10 kg elma katı atığı ve 10 kg kara havuç katı atığı beslenilmiştir. Elma ve kara havuç katı atığı beslemesi yapılan anaerobik biyoreaktöre katı-sıvı dengesinin sağlanması için 20 L su ilave edilmiştir. Elma ve kara havuç atığı yüklenen anaerobik reaktör 6 gün herhangi bir besleme yapılmadan (kesikli sistem) 120 L (30 kg gübre- 20 kg meyve katı atığı- 70 L su) doluluk hacminde çalıştırılmaya başlanmıştır. Bu sürede ortalama 2,3 L/gün biyogaz üretilirken toplam biyogaz miktarı 14 L olarak hesaplanmıştır.

Son doluluk hacmi 120 L olan anaerobik biyoreaktörde 36. gün üretilen biyogaz miktarı, fermentör içerisindeki organik madde miktarının azalması ile 1,6 L'ye düşünce yarı sürekli beslemeli sistemde çalışılmaya başlanılmıştır(Şekil 4.3). Mezofilik şartlarda gerçekleştirilen deneylerde hidrolik alıkonma süresi (HRT) elma ve kara havuç konsantresi katı atıkları için 20 ve 30 gün olarak belirlenmiştir.

HRT=20 gün için 37- 48. günler arasında 12 gün boyunca her gün 6 L (1,5 kg elma atığı, 1,5 kg kara havuç atığı, 3 L su) , HRT=30 gün için 49-60. günler arasında 12 gün boyunca her gün 4 L (1 kg elma atığı, 1 kg kara havuç atığı, 3 L su) meyve katı atığı-su karışımı reaktöre ilave edilmiştir. Farklı alıkonma sürelerinde yapılan deneylerde her gün reaktöre yapılan besleme miktarınca fermente olmuş biyogaz atığı reaktör altında yer alan tahliye borusu vasıtası ile boşaltılmıştır. Bu şekilde reaktör içerisinde bulunan katı madde-su dengesinin korunması amaçlanmıştır.

HRT: 20 gün için günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 2,1 L/gün iken üretilen toplam biyogaz miktarı 25,2 L, HRT: 30 gün için günlük oluşan biyogaz miktarı ortalama 0,9 L/gün iken üretilen toplam biyogaz miktarı 10,8 L olarak hesaplanmıştır.

HRT:20 gün için sürdürülen çalışmada üretilen günlük biyogaz hacmi HRT:30 gün de üretilen günlük biyogaz hacminin 2,3 katı olmuştur. Bu da alıkonma süresinin artması ile elma ve kara havuç katı atıklarından üretilen günlük biyogaz hacminin azaldığını ortaya koymaktadır. Bunun nedeninin, anaerobik reaktör içindeki

organik maddelerin tam olarak biyokimyasal reaksiyona girmesi ile zamanla gaz üretiminin azalmaya başlaması olduğu düşünülmektedir.

HRT: 30 gün için sürdürülen çalışmada günlük üretilen biyogaz miktarının zamanla, bakteriyel aşının oluşturulduğu I. aşamada gözlenen biyogaz miktarının altına düştüğü görülmüştür(Şekil 4.5). Bunun nedeninin reaktör içerisinde bulunan organik madde miktarının azalmasıyla metanojen bakterilerin üreme hızının düşmesi olduğu düşünülmektedir.

Farklı alıkonma sürelerinde elma ve kara havuç katı atıklarından biyogaz üretiminin gerçekleştirildiği günlerde oluşan gazın metan (CH₄) gazı oranının belirlenebilmesi için gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi (GC-MS) ile gerçekleştirilen analizlerde HRT: 20 gün için biyogazın metan gazı içeriği % 61,53 değerinde olmuştur. HRT: 30 gün için üretilen biyogazın metan gazı içeriği ise % 60,92 değerinde olmuştur. Hidrolik alıkonma süresinin değişmesi ile biyogaz içeriğindeki metan (CH₄) miktarında büyük bir farklılık gözlenmemiştir.

Anaerobik biyoreaktöre yalnızca elma ve kara havuç katı atıklarının beslenildiği günlerde elde edilen biyogazın kümülatif değeri 50 L iken, çalışma süresince toplam 76 L biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Deneysel çalışma süresince gerçekleştirilen deneysel aşamaların süresi, kullanılan hammaddeler ve miktarları, uygulanan sistem, günlük-kümülatif biyogaz üretimi Çizelge 5.1.'de özetlenerek verilmiştir.

Çizelge 5.1. Tez çalışması süresince gerçekleştirilen deneysel aşamaların süresi, kullanılan hammaddeler ve miktarları, uygulanan sistem, günlük-kümülatif biyogaz üretimi

| | (I. Aşama) Bakteriyel aşı | (II. Aşama) Meyve katı atığı yüklemesi | (III. Aşama) Farklı Alıkonma Sürelerinde Meyve katı atığı yüklemesi | | TOPLAM |
|--|---------------------------------|---|---|--------|--------|
| | | | HRT: 20 | HRT:30 | |
| | | | | | |

| Çalışma süresi | 30 gün | 6 gün | 12 gün | 12 gün | 60 gün |
|--------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Kullanılan ham madde | SG ve su | EKA, KKA Su | EKA, KKA Su | EKA, KKA Su | 40 kg SG |
| Reaktöre yüklenen hammadde miktarı | 40 kg SG 60 L su | 10 kg EKA 10 kg KKA 20 L su | 18 kg EKA 18 kg KKA 36 L su | 12 kg EKA 12 kg KKA 24 L su | 40 kg EKA 40 kg KKA 140 L su |
| Kullanılan Sistem | Kesikli beslemeli | Kesikli beslemeli | Yarı-sürekli beslemeli | Yarı-sürekli beslemeli | - |
| Ortalama pH | 7,25 ± 0,353 | 6,88 ± 0,02 | 7,19 ± 0,367 | 7,30 ± 0,176 | - |
| Günlük üretilen ortalama biyogaz (L) | 0,86 ± 1,41 | 2,3 ± 0,848 | 2,11 ± 0,470 | 0,90 ± 0,200 | - |
| Kümülatif biyogaz üretimi (L) | 26 | 14 | 25,2 | 10,8 | 76 |

SG: Sığır gübresi, EKA: Elma katı atığı, KKA: Kara havuç katı atığı

Çalışmada elde edilen en yüksek biyogaz üretim verimine sahip HRT: 20 günde elde edilen veriler dikkate alınarak, ham madde olarak kullanılan elma ve kara havuç katı atıklarının temin edildiği TARGID A.Ş. firmasına ait elma ve kara havuç suyu konsantresi üretim prosesi sonrasında ortaya çıkan katı atık miktarından elde edilebilecek olası biyogaz üretim verimi Çizelge 5.2.'de, tesis içi elektrik ve su maliyetleri hesaplanarak tahmini değerler Çizelge 5.3.'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Hammadde temin edilen firmaya ait muhtemel biyogaz üretiminden elde edilebilecek elektrik enerjisine ait ortalama hesaplamalar

| GELİRLER | Hesap Yöntemi | Elma Katı Atığı | Kara havuç Katı Atığı |
|---------------------------------|---------------|-----------------|-----------------------|
| Üretim Süresi (ay) | - | 3 | 3 |
| İşlenen meyve miktarı (ton/ay) | - | 3667 | 3333 |
| İşlenen meyve miktarı (ton/gün) | - | 122 | 111 |

| | | | |
|--|---|---------|--------|
| Meyve Atığı miktarı (ton/gün) | İşlenen Meyve Oranı x 0,50 | 61 | 56 |
| Meyve Atığı miktarı (kg/gün) | İşlenen Meyve Oranı x 0,50 x 1000 | 61 000 | 56 000 |
| TOPLAM ATIK (kg/gün) | - | 117 000 | |
| ^{1*} Üretilebilecek Biyogaz miktarı (L/gün) | Atık miktarı (kg/gün) x 2,6 L / 3 kg | 101 400 | |
| ^{1*} Üretilebilecek Biyogaz miktarı (m ³ /gün) | Atık miktarı (kg/gün) x 2,6 L / 3 kg / 1000 | 101,4 | |
| ^{2*} Üretilebilecek Elektrik Değeri (kWh/gün) | Günlük Biyogaz Üretimi(m ³ /gün)x 4.7 kWh/1 m ³ | 476,58 | |
| ^{3*} Üretilebilecek elektrik enerjisinin TL olarak karşılığı (TL/gün) | Elektrik enerjisi(kWh/gün) x 0,32 TL / 1 kWh | 152,5 | |
| Üretilebilecek elektrik enerjisinin TL olarak karşılığı (TL/ay) | Günlük kazanç (TL/gün) x 30 gün /1 ay | 4575 | |

1*: Tez çalışması sonucu HRT: 20 için elde edilen optimum değerler kullanılarak hesaplanmıştır. (3 kg meyve atığı karışımından günde yaklaşık 2,6 L biyogaz üretimi gerçekleşmiştir.)

2*: 1m³ biyogaz yaklaşık 4,7 kWh elektrik enerjisine eşdeğerdir kabulü ile hesaplanmıştır.

3*: Sanayi tesisleri için 1 kwh enerji 0,32 TL'dir.

Çizelge 5.3. Hammade temin edilen firmaya ait muhtemel biyogaz üretim tesisi için elektrik ve su maliyeti

| GİDERLER | Hesap Yöntemi | |
|---|---|-------|
| ^{1*} Su Maliyeti (TL/ay) | 0,29 TL x 117 m ³ su x 30 gün/1 ay | 1000 |
| ^{2*} Elektrik Maliyeti (TL/ay) | 4575 TL/ay x 0,10 | 457,5 |
| AYLIK NET GELİR (TL/ay) | 4575-1457,5 | 3118 |

1*: 2014 yılı sanayi içim birim m³ başına su maliyeti

2*: Bir biyogaz tesisi kapasitesine bağlı olmakla birlikte genellikle kapasitesinin %10'u kadarını kendi tüketmektedir[<http://prioenerji.com/>].

5.2. ÖNERİLER

Bu sistemin daha verimli kullanılabilmesi için aşağıdaki önerilerin dikkate alınması önem taşımaktadır;

Gaz üretiminin günlük olarak azalmadan devamlılığının sağlanabilmesi için teknik fermantasyon süresinden sonra devamlı olarak atık ilave edilmelidir. Aksi halde sistemde ekşime meydana gelebilir.

Sisteme, bakteriyel aşılama süresinin dışında belirli aralıklar ile gübre yüklemesi yapılarak metan üreten bakterilerin popülasyonunda artış sağlanabilir. Bu da üretilen biyogaz miktarının artmasına katkı sağlar.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen biyogaz üretimi aşamalarında gübre ve elma-kara havuç katı atıkları ile karıştırılan musluk suyu yerine katı atıkların temin edildiği, TARGID A.Ş.'ye ait olan ve meyve suyu konsantresi üretim prosesi sonrasında açığa çıkan atık suyun, musluk suyuna oranla daha fazla organik madde içermesi nedeni ile kullanılması üretilen biyogazın verimini arttırabilir. Bu şekilde biyogaz üretimi için gerekli olan su maliyetinden de kar sağlanabilir.

Biyogaz üretiminde hammaddeye ön işlem uygulamasının yapıldığı çalışmalar incelendiğinde enzimatik ön işlem ve asidik ön işlemin biyogaz üretim verimini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Fakat bir diğer ön işlem metodu olan ısı ön işlemin arıtma çamurlarına uygulanması ile biyogaz üretim veriminin arttığı kaydedilmiştir. Aynı şekilde ısı ön işlemin meyve katı atıklarına uygulanması ile biyogaz üretim verimlerine etkisi incelenebilir.

Reaktörden biyogaz üretimi sonrasında çıkan fermente atık/ürün sera ve tarla bitkileri için gübre olarak değerlendirilebildiği gibi, tüm kümes hayvanları ve balıklar için yem olarak değerlendirilebilir. Bu konuda daha fazla verim alınabilmesi için geniş araştırmalar yapılabilir.

Meyve suyu konsantresi üretim işletmelerine yönelik biyogaz üretim çalışmalarında kullanılan katı atıklar, firmaların birbirinden farklı meyvelere ait üretim periyotlarına göre düzenlenerek aynı zamanlarda işlenen meyvelerin birlikte anaerobik fermantasyonunun sağlanması ile biyogaz üretim verimleri arttırılabilir.

Reaktörden tahliye edilen hijyenik fermente olmuş biyogaz atığı, depolanarak gerekli olduğu takdirde tarlaya sıvı formda uygulanabileceği gibi granül hale getirilebilir veya toprak havuzlarda doğal kurumaya bırakılabilir.

Biyokütlenin biyogaza dönüştürülmesi ve akabinde kojenerasyon tekniğiyle elektrik ve ısı üretiminin gerçekleştirilmesi, büyük bir ekonomik faktör olarak değerlendirilebilir.

Türkiye'nin enerji ihtiyacının karşılanmasında ve enerji sorununun çözümünde potansiyel endüstriyel atıkların anaerobik işlemler ile değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla, bu atıkların üretim potansiyellerinin, anaerobik parçalanma koşullarının ve uygun üreteç türünün belirlenmesi, konuyla ilgili çalışmaların desteklenerek, anaerobik arıtma teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., "Alternatif Enerji Kaynakları", Atlas Yayın Dağıtım, İstanbul, ISBN: 975-6574-24-9, (2003).
- Alvarez, R., Villca, S., Lide'n, G., "Biogas Production From Llama and Cow Manure at High Altitude Generation and For Farm Machine Fuel", Biomass and Bioenergy, 66–75, (2006).
- Anozie, A.N., Layokun, S.K., Okeke, C.U., "An Evaluation of a Batch Pilot- Scale Digester For Gas Production From Agricultural Wastes", Energy Sources, 1301-1311, (2005).
- Ar, F. F., Akdağ, N. F., Malkoç, Y., Çalışkan, M., "Biyokütle Enerjisi ve Biyomotorin", TMMOB Türkiye IV. Enerji Sempozyumu, (2003).

- Arıkan, B., “Organik Evsel Katı Atıklardan Anaerobik Ortamda Biyogaz Üretiminin Verimliliğinin Araştırılması”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 155 s., (2008).
- Arnott, M., “The Biogas/Biofertilizer Business Handbook”, Peace Corps, Information Collection and Exchange, (1985).
- Björnsson, L., “Intensification of the Biogas Process by Improved Process Monitoring and Biomass Retention”, Doctoral Dissertation, Department of Biotechnology, Lund University, İsveç, (2000).
- Brade, C.E., Noone, G.P., “Anaerobic Digestion-Need It Be Expensive”, Water Pollution Control, 70–76, (1981) .
- Buekens, A., “Energy Recovery from Residual Waste by Means of Anaerobic Digestion Technologies”, Conference “The Future of Residual Waste Management in Europe, Brussel, (2005).
- Buğutekin A., “Atıklarda Biyogaz Üretiminin İncelenmesi”, İstanbul, (2007).
- Bükecik, C., “Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye’de Kullanılabilirliği”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97 s., (2004).
- Callaghan, F.J., Wase, D.A.J., Thayanithy, K., Forster, C.F., “Continuous Codigestion of Cattle Slurry With Fruit and Vegetable Wastes and Chicken Manure”, Biomass and Bioenergy, 71-77, (2002).
- Casey, T.J., “Requirements and methods for mixing in anaerobic digesters”, Anaerobic Digestion of Sewage Sludge and Organic Agricultural Wastes, Elsevier, 90–103, (1986).

Chynoweth, D. P. ve Jerger, D., “Energy Production From the Methane Fermentation of Hardwoods”, 5th International Symposium on Anaerobic Digestion, Bologna, Italy, 913-916, (1988).

Chynoweth, D.P., Isaacson, R., “Anaerobic Digestion of Biomass”, Springer; 282 s., (1987).

Cirne, D.G., Lehtomäki, A., Björnsson, L., Blackall, L.L., “Hydrolysis and Microbial Community Analyses in Two-Stage Anaerobic Digestion of Energy Crops”, Journal of Applied Microbiology, 516–527, (2007).

Çanka Kılıç, C., “Biyogaz, Önemi, Genel Durumu ve Türkiye’deki Yeri”, Mühendis ve Makine, 94-106, (2011).

Çelik, E., Bahçeci, İ., Yılmaz, V. ve Külcü, R., “Katı Atıkların Biyolojik Yöntemlerle Bertarafında Türk Çevre Mevzuatının AB Mevzuatı ile Karşılaştırılması”, Katı Atık ve Çevre, 54: 15–21, (2004).

DBFZ-Deutches Biomasse Forchungs Zentrum, “Türkiye’de Biyogaz Yatırımları için Geçerli Koşulların ve Potansiyelin Değerlendirilmesi”, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü ve Alman Uluslararası İşbirliği Kurumu (GIZ), Ankara, (2011).

Demirci, G. ve Türkavcı L., “Biyogaz Atıklardan Enerji”, ISBN:975-8547-10-0, Ankara, (1999).

Demuyneck, M. G., Naveau, H. P., Nyns, E. J., “Assessment Study on Biogas Plants in Europe: Economical Aspects”, Energy from Biomass, The Netherlands, 20-25, (1984).

Dennis, A., Burke, P. E., “Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook”, Environmental Energy Company 6007 Hill street Olympia, 20 s., (2001).

- Deublein, D., Steinhauser, A., “Biogas from Waste and Renewable Resources”, Wiley, (2008).
- Dewil, R., Appels, R., Baeyens, J., Degreve, J., “Peroxidation Enhances The Biogas Production in the Anaerobic Digestion of Biosolids”, Journal of Hazardous Materials, 577–581, (2007).
- Dutta, D., Kurup, R.G., Venkata, R.P., “Construction of Biogas Plant: A manual”, Tata Energy Research Institute, New Delhi, (1994).
- Ekinci, K., Külçü, R., Kaya, D., Yıldız, O., Ertekin, C., Öztürk, H. H., “The Prospective of Potential Biogas Plants That Can Utilize Animal Manure in Turkey”, Energy Exploration & Exploitation, Vol.28, no. 3, 187-206, (2010).
- Elango, D., Pulikesi M., Baskaralingam, P., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., “Production of Biogas from Municipal Solid Waste with Domestic Sewage”, Journal of Hazardous Materials, 301–304, (2006).
- Gielen, D., Kram, T., “The Role of Non-CO₂ Greenhouse Gases in Meeting Kyoto Targets”, Economic Modelling of Climate Change, OECD Workshop Report, (1998).
- Gökçay, C., Duran, M., Demirer, G., “Anaerobik Biyoteknoloji Teorik Altyapı ve Uygulamalar Eğitim Semineri Notları”, İçel, (2001).
- Gülen, J., Arslan, H., “Biyogaz”, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 121–129, (2005).
- Gürel, A. ve Senel, Z., “Organik Atıklardan Biyogaz Üretimi”, Kırklareli Girişimcilik Sempozyumu, (2010).

Halalsheh, M., Koppes, J., Elzen, J., Zeeman, G., Fayyad, M., Lettinga, G., “Effect of SRT and Temperature on Biological Conversions and The Related Scum-Forming Potential”, *Water Research*, 2475–2482, (2005).

Hartmann, H., Ahring, B., “A Novel Process Configuration for Anaerobic Digestion of Source- Sorted Household Waste Using Hyper- Thermophilic Post-Treatment”, *Biotechnology and Bioengineering*, 830 –837, (2005).

<http://baymuhendis.com/biyogazin-tarihcesi-ve-onemi/> (30.09.2014).

<http://geka.org.tr/yukleme/dosya/DFD-013> (17.10.2014).

http://temizenerji.ucoz.com/index/biyogazin_diger_yakitlarla_karsilastirilmesi/0-39
(18.10.2014).

<http://www.bilgiustam.com/> (24.09.2014).

http://www.eie.gov.tr/eie-web/turkce/YEK/biyoenerji/01biyogaz/bg_hammadde.html
(24.12. 2014).

http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle_cevrilm_tekno.aspx (25.09.2014).

<http://www.enerji.gov.tr/mevzuat/5346/> (24.09.2014).

http://www.eusolar.ege.edu.tr/belgeler/biyokutle/biyogaz_dpt_projesi.pdf
(24.09.2014).

<http://www.ogm.gov.tr/SitePages/OGM/OGMDefault.aspx> (21.09.2014)

http://www.wcasfmra.org/biogas_docs/Sustainable%20Biogas%201997.pdf
(18.10.2014).

<http://www.wwf.org.tr> (18.10.2014).

- Hwu C.S. ve Lettinga, G., “Acute Toxicity of Oleate to Acetate-Utilizing Methanogens in Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Sludges”, *Enzyme and Microbial Technology*, 297–301, (1997).
- Igoni A. H., Ayotamuno, M.J., Eze C.L., Ogaji, S.O.T., Probert, S.D., “Designs of Anaerobic Digesters for Producing Biogas from Municipal Solid-Waste”, *Applied Energy*, 430–438, (2008).
- İleri, R., “Çevre Biyoteknolojisi”, *Değişim yayınları, Adapazarı*, 661 s., (2000). İsci, A. ve Demirer, G.,N., “Biogas Production Potential from Cotton Wastes”, *Renewable Energy*, 750–757, (2007).
- Juanga, J.P., “Optimizing Dry Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste”, *Asian Institute of Technology, Thailand*, 170 s., (2005).
- Karakuz, S., “Almanya’da Biyogaz Sektörüne Bakış”, *Biyoyakıt Dünyası*, 64-66, (2007).
- Karim, K., Klasson, T., Hoffmann, R., Al-Dahhan, M.H., “Anaerobic Digestion of Animal Waste: Effect of Mixing”, *Bioresource Technology*, 1607-1612, (2005).
- Karpuzcu, M., “Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü”, *Kubbealtı Neşriyatı, İstanbul*, 318 s., (1996).
- Karri, S., Reyes S.A. ve Field, J.A., “Toxicity of Copper to Acetoclastic and Hydrogenotrophic Activities of Methanogens and Sulfate Reducers in Anaerobic Sludge”, *Chemosphere*, 121–127, (2006).
- Kaya, D. ve Öztürk, H.H., “Biyogaz Teknolojisi- Üretim, Kullanım, Projeleme”, *İzmit-Kocaeli*, 253 s., (2012).
- Kılıç, F., “Biyogaz, Önemi, Genel Durumu ve Türkiye’deki Yeri”, *Mühendis ve Makine*, 94-106, (2011).

Kishore, V. V. N., Raman, P., Rao, V. V. R., “Fixed Dome Biogas Plants. A Design, Construction and Operation Manual”, Tata Energy Research Institute, New Delhi, (1987).

Klinger, B., “Environmental Aspects of Biogas Technology”, Anaerobic Digestion: Making Energy and Solving Modern Waste Problems, Denmark, (2000).

Korkmaz, Y., Aykanat, S., Çil, A., “ Organik Atıklardan Biyogaz ve Enerji Üretimi ”, Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Dergisi, (2012).

Kossmann, W., Pönitz, U., “Biogas Digest, Biogas Basics”, Germany, (1999).

Kossmann, W., Pönitz, U., Habermehl, S., “Biogas Digest”, Biogas Basic, Volume I Information and Advisory Service on Appropriate Technology, (2002).

Lastella G., Testa C., Cornacchia G., Notornicola M., Voltasio F., Sharma V. K., “Anaerobic Digestion of Semi – Solid Organic Waste: Biogas Production and Its Purification”, Energy Conversion and Management, 63–75, (2002).

Lee, S.R., Cho, N.K., Maeng, W.J., “Using The Pressure of Biogas Created During Anaerobic Digestion As The Source of Mixing Power”, Journal of Fermentation and Bioengineering, 415–417, (1995).

Leggett, J.A., Graves, R.E., Lanyon, L.E., “Anaerobic Digestion: Biogas Production and Odor Reduction from Manure”, (2002).

Lopez, M., Espinosa, M.C., “Effect of Alkaline Pretreatment on Anaerobic Digestion of Solid Wastes”, Waste Management, (2007).

Lukehurst, C.T., “The Future of Biogas in Europe III”, University of Southern Denmark, Niels Bohrs, (2007).

Lusk, P., Moser, M., “Anaerobic Digestion - Yesterday, Today and Tomorrow”, Ninth European Bioenergy Conference, Copenhagen, Denmark, 284-289, (1996).

Marchaim, U., “Biogas Processes for Sustainable Development, Food and Agriculture Organization of the United Nations”, ISBN 92-5-103126-6, (1992).

Marchaim, U., “Biogas Processes for Sustainable Development”, Food and Agriculture Organization of the United Nations, ISBN92-5-103126-6, (1992).

Mashad H. M., Zhang R., “Biogas Production from Co-Digestion of Dairy Manure and Food Waste”, Bioresource Technology, 4021-4028, (2010).

Mendis, M. ve Van Nes, W., “Elements for Success in Rural Household Energy Supply”, The Nepal Biogas Support Program, The Netherlands, Ministry of Foreign Affairs, (1999).

Metcalf & Eddy, “Wastewater Engineering”, Mc Graw Hill, New York, 1819 s., (2003).

Meynell, P.J., “Methane: Planning a Digester”, Prism Press, London, 55–57, (1976).

Mignone, N., A., “Biological Inhibition / Toxicity Control in Municipal Anaerobic Digestion Facilities”, Journal Water Pollution Control Federation, 392–406, (2005).

Mosey, F.E., Foulkes, M., “Control of the Anaerobic Digestion Process, in Swage Sludge Stabilization and Disinfection”, Ellis Horwood, Chichester, UK, 173-195, (1984).

Neves, L., Ribeiro, R., Oliveira, R., Alves, M., M., “Enhancement of Methane Production from Barley Waste”, Biomass and Bioenergy, 599–603, (2006).

- Nijaguna, B.T., “Biogas Technology”, New Age International Publishers, New Delhi, 289 s., (2002).
- Ostrem, K., “Greening Waste: Anaerobic Digestion for Treating The Organic Fraction of Municipal Solid Wastes”, Earth Engineering Center Columbia University, 59 s., (2004).
- Öktem, Y. A., Sivri, N., “İki Fazlı Anaerobik Arıtmada İşletme Parametreleri ve Sistem Uygulamaları”, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul, 519–525, (2005).
- Öztürk, İ., Timur, H., Kokan, U., “Atıksu Arıtımının Esasları: Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü”, Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara, 450 s., (1999).
- Öztürk, M., “Hayvan Gübresinden Biyogaz Üretimi”, Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara, 53 s., (2005).
- Park, C., Lee, C., Kim, S., Chen, Y., Chase, H. A., “Upgrading of Anaerobic Digestion by Incorporating Two Different Hydrolysis Processes”, Journal of Bioscience and Bioengineering, 164–167, (2005).
- Patel, G.B., Roth, L.A., Agnew, B.J., “Death Rates of Obligate Anaerobes Exposed To Oxygen and The Effect of Media Prereduction on Cell Viability”, Canadian Journal of Microbiology, 228–235, (1984).
- Prakash E.V., Singh P. L., “Biomethanation Vegetable and Fruit Waste in Co-Digestion Process”, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, (2013).
- Rollon, A.P., “Anaerobic digestion of fish processing wastewater with special emphasis on hydrolysis of suspended solids”, Ph.D. Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, (1999).

Saitawee L., Hussaro K., Teekasap S., Cheamsawat N., “Biogas Proction From Anaerobic Co-Digestion Of Cow Dung and Organic Wastes (Napier Pak Chong I and Food Waste) In Thailand: Temperature Effect on Biogas Product”, American Journal of Environmental Sciences, 129-139, (2014).

Sasse, L., “Biogas Plants ”, Federal Republic of Germany, 66 s., (1988).

Sawyer, C.N., Grumbling, A.M., “Fundamental Consideration in High-Rate Digestion”, Transactions of the American Society of Civil Engineers, 514-526, (1961).

Schmidt, J. E., Mladenovska Z., Lange M., Ahring B. K., “Acetate Conversion in Anaerobic Biogas Reactors: Traditional and Molecular Tools for Studying this Important Group of Anaerobic Microorganisms”, Biodegradation, 359–364, (2000).

Singh, R., Malik, R. K., Jain, M. K., Tauro, P., “Biogas Production at Different Solids Concentrations in Daily Fed Cattle Waste Digesters”, Agricultural Wastes, 253–257, (1984).

Sinha, C. S., Ramana P. V., Veena J., “Rural Energy Planning in India: Designing Effective Intervention Strategies”, Energy Policy, 403-414, (1994).

Sitorus, B., Sukandar ve Panjaitan, S. D., “Biogas Recovery From Anaerobic Digestion Process of Mixed Fruit -Vegetable Wastes”, Energy Procedia, 176-182, (2013).

Smith, L.C., Elliot, D.J., James, A., “Mixing in Upflow Anaerobic Filters and Its Influence on Performance and Scale-Up”, Water Research, 3061-3073, (1996).

Solera, R., Romero, L. I., ve Sales, D., “The Evolution of Biomass in a Two-phase Anaerobic Treatment Process During Start-Up”, *Chemical Biochemical Engineering*, 25–29, (2002).

Sorensen, B., “Renewable Energy”, Elsevier Science, Danimarka, 927 s., (2004).

Sosnowski, P., Wiczorek, A. ve Ledakowicz, S., “Anaerobic Codigestion of Sewage Sludge and Organic Fraction of Municipal Solid Wastes”, *Advances in Environmental Research*, 7: 609–616, (2003).

Speece, R.E., “Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters”, Vanderbilt University, Tennessee, (1996).

Şerit, G. Yiğit, K. S. Gündüz, Şengün, M., Toraman, M., “İki Fazlı Biyogaz Üretim Tesislerinde Gaz Üretimine Etki Eden Parametreler ” 3. Enerji Verimliliği ve Kalitesi Sempozyumu, 232-237, (2009).

Tafdrup, S., “Viable Energy Production and Waste Recycling from Anaerobic Digestion of Manure and Other Biomass Materials”, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 9, 1-5: 303-314, (1995).

Torres M. L., Lloréns M.D.C. E., “Effect of Alkaline Pretreatment on Anaerobic Digestion of Solid Wastes”, *Waste Management*, 1–6, (2007).

Tosun, İ., Günay, A., Gönüllü, M. T., “Gül Posasından Biyogaz Üretimi ve Çevresel Önemi”, *Katı Atık Araştırma ve Denetimi Türk Milli Komitesi, Katı Atık ve Çevre*, (2003).

Türker, M., “Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyoenerji Üretimi”, Çevkor Vakfı Yayınları, İzmir, 260 s., (2008).

Türker, M., “Biyogaz Teknolojisi”, Çevkor Vakfı Yayınları, İzmir, (2007).

- U.S. Environmental Protection Agency. Method 2540B and 2540E, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, SW-846, 3rd ed., update III; U.S. EPA: Washington, DC, (1996).
- Ueno, Y., Sasaki, D., Fukui, H., Haruta, S., Ishii, M., Igarashi, Y., “Changes in Bacterial Community During Fermentative Hydrogen and Acid Production from Organic Waste Bythermophilic Anaerobic Microflora”, *Journal of Applied Microbiology*, 331-343, (2006).
- Van Haandel, A.C. ve Lettinga, G., “Anaerobic Sewage Treatment”, John Wiley & Sons, England, 226 s., (1994).
- Vavilin, V. A., Lokshina, L. Y., Flotats, X., Angelıdaki, I., “Anaerobic Digestion of Solid Material: Multidimensional Modeling of Continuous-Flow Reactor with Non-Uniform Influent Concentration Distributions”, *Biotechnology And Bioengineering*, 354–366, (2007).
- Vavilin, V. A. ve Angelıdaki, I., “Anaerobic Degradation of Solid Material: Importance of Initiation Centers for Methanogenesis, Mixing Intensity, and 2D Distributed Model”, *Biotechnology and Bioengineer*, 113–122, (2005).
- Vavilin, V.A., Vasiliev, V.B., Rytov, S.V., “Modelling of Gas Pressure Effects on Anaerobic Digestion”, *Bioresource Technology*, 25–32, (1995).
- Verma, S., “Anaerobic Digestion of Biodegradable Organics in Municipal Solid Wastes”, Columbia University, (2002).
- Werner, U., Stöhr, U., Hees, N., “Biogas Plants in Animal Husbandry, A Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien”, GATE, A Division of the Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, (1989) .

Xiaohua, W., Chonglan, D., Xiaoyan, H., Weiming, W., Xiaoping, J., Shangyun, J.,
“The Influence of Using Biogas Digesters on Family Energy Consumption
and Its Economic Benefit in Rural Areas—Comparative Study Between
Lianshui and Guichi in China”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,
11(5): 1018-1024, (2007).

Yadava, L. S. ve Hesse, P. R., “The Development and Use of Biogas Technology in
Rural Areas of Asia”, *Improving Soil Fertility through Organic Recycling*,
(1981).

Yadvika, Santosh, Sreekrishnan, T.R., Kohli S., Rana, V., “Enhancement of Biogas
Production from Solid Substrates Using Different Techniques—a review”,
Bioresource Technology, 1–10, (2004).

Yaldız, O., “Biyogaz Teknolojisi”, Akdeniz Üniversitesi Yayın No: 78, Akdeniz
Üniversitesi Basımevi, Antalya, (2004).

Zaher, U., Grau, P., Benedetti, L., Ayesa, E., & Vanrolleghem, P. A., “Transformers
for Interfacing Anaerobic Digestion Models to Pre-And Post-Treatment
Processes In a Plant-Wide Modelling Context”, *Environmental Modelling &
Software*, 40-58, (2007).

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Habibe Elif GÜLŞEN

Doğum Tarihi: 21/07/1989

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

| Derece | Bölüm/Program | Okul Adı | Yıl |
|---------------|--------------------|--|-----------|
| Lise | Matematik-Fen | İstanbul Köy Hizmetleri Anadolu Lisesi | 2003-2007 |
| Lisans | Çevre Mühendisliği | Uludağ Üniversitesi | 2008-2012 |
| Yüksek Lisans | Çevre Mühendisliği | Mersin Üniversitesi | 2012-2014 |

(Varsa) Görevler:

| Görev Unvanı | Görev Yeri | Yıl |
|---------------------|--|-----------|
| Araştırma Görevlisi | Mersin Üniversitesi-Çevre Mühendisliği | 2013-.... |

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

- 1.** Gülşen, H.E., Türkay Koyuncu, G., “Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi Uygulamalarının Çevre Kalitesi Yönetimine Etkileri” 2nd International Symposium on Environment and Morality, 24-26 Oct 2014, Adiyaman University, Turkey
- 2.** Gülşen, H.E., Kumbur, H., Dizge N., “Meyve Suyu Konsantresi İşletmesi Katı Atıklarından Biyogaz Üretim Veriminin Araştırılması” 2nd International Symposium on Environment and Morality, 24-26 Oct 2014, Adiyaman University, Turkey
- 3.** Gülşen, H.E., Kumbur, H., Koyuncu, G., “Hidrojen Enerjisi, Üretim Mekanizmaları ve Çevresel Önemi” 2nd International Symposium on Innovative Technologies in Engineering And Science, 18-20 June 2014, Karabuk University, Turkey
- 4.** Gülşen, H.E., Kumbur, H., Koyuncu, G., “Life Cycle Assesment in Environmental Engineering” Green Infrastructure and Sustainable Societies /Cities (GreInSus 2014) 8-10 May 2014, Ege University İzmir, Turkey
- 5.** Koyuncu, G., Kumbur, H., Gülşen, H.E., “Removal of the Ampicillin Antibiotic in Aqueous Solution by Photo-Fenton/Ultrasonic-Fenton Processes” International Porous and Powder Materials Symposium (PPM 2013) 3-6 September 2013, Çeşme,İzmir,Turkey.
- 6.** Kumbur, H., Gülşen, H.E., Koyuncu, G., “Nanoteknoloji ve Çevreye Etkilerinin Değerlendirilmesi” 10.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 12-14 Eylül 2013, Hacettepe Üniversitesi, Ankara

