

**İNEK GÜBRESİNDEN BİYOGAZ ÜRETİM VERİMİNE
TERMAL, KİMYASAL VE TERMOKİMYASAL
ÖNİŞLEMLERİN ETKİLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

İLKER ARDIÇ

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

DOKTORA TEZİ

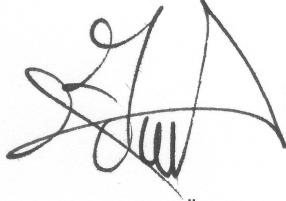
**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fadime TANER**

**MERSİN
Mart-2009**


Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul ediyoruz.




Tez Danışmanı
Prof. Dr. Fadime TANER



Jüri Üyesi
Prof. Dr. Ömer ÇOLAK



Jüri Üyesi
Doç. Dr. Münir TUNCER



Jüri Üyesi
Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ



Jüri Üyesi
Yrd. Doç. Dr. Çetin KANTAR

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Gelişen teknoloji ile birlikte artan enerji gereksinimi, tüm dünyada enerji politikalarının yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına yöneltmiştir. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarının başında biyokütle enerjisi, biyokütleden enerji üretimi teknolojilerinin başında ise biyogaz üretim teknolojileri gelmektedir. Biyogaz üretim teknolojilerindeki bu gelişme ile birlikte, araştırmalar biyogaz üretiminin yanında hammaddeden biyogaz üretim veriminin artırılmasına yönelik çeşitli önışlem çalışmalarda yoğunlaşmaktadır.

Bu çalışmada, inek gübresinden biyogaz üretim verimini artırılması amacıyla, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece %5, % 10, % 15 ve % 20'si kadar H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , NaOH ve KOH ayrı ayrı eklenerek, oda sıcaklığı ile suyun normal kaynama sıcaklığında, bir, iki ve üç saatlik sürelerde termal ve termokimyasal önışlemler uygulanmıştır.

Uygulanan önışlemlerden elde edilen sulu fazlardan, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazlara 30 gün süre, pH=7 de ve 30 °C'de anaerobik işlemler uygulanarak bu süre içerisinde sulu fazların biyogaz ve metan hacimleri zamana göre saptanmıştır. Ayrıca anaerobik işlemler süresi boyunca sulu fazlarda BOI_5 , KOI , MLSS derişimleri standart metotlara göre saptanmıştır.

Çalışma sonunda inek gübresindeki katı maddenin maksimum suda çözünürlük % 29,7 ve maksimum metan üretim verimi 352,37 mL CH_4 /gKM olarak, NaOH kullanılarak yapılan üç saatlik termokimyasal önışlemlerden elde edilerek NaOH kullanılarak yapılan önışlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü ve inek gübresinden biyogaz ve metan üretim verimini artırdığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: inek gübresi, biyogaz, önışlem, suda çözünürlük, anaerobik işlemler

ABSTRACT

Worldwide energy policies focused on the new and renewable energy technologies on account of energy demand with technological developments. Biogas production from biomass is the most common used process of the renewable energy production technologies. Recent studies are aimed to increase of the biogas production yield of biomass by some pretreatment processes after developing of the biogas production technologies.

In this study, the aqueous slurries of the cattle manure (10 % by mass) have been treated with H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , NaOH and KOH (5 %, 10 %, 15 % and 20 % by mass of the solid) and without chemicals, at room temperature and at boiling temperature of water for one, two and three hours, separately.

The aqueous phases which the maximum water solubilities determined for each chemical were used for anaerobic digestion at 30 °C, at pH=7 and for 30 days and while the anaerobic process, biogas and methane volume were measured. Also COD, BOD and MLSS concentrations of aqueous slurries were determined according to Standard Methods.

It was found from the results that, the maximum water solubility (29,7 %) and methane production yield (352,37 mL CH_4 /gKM) were obtained from the 3 hours thermochemical pretreatment with NaOH and the basic thermochemical pretreatment with NaOH is effective for increasing biodegradability and biogas and methane yield of cattle manure.

Key words: cattle manure, biogas, pretreatment, water solubility, anaerobic digestion

TEŞEKKÜR

Başta aileme olmak üzere, bu tez çalışmasının yürütölmesi ve bilgilerin üretiminde, bilimsel, maddi ve manevi desteklerinden dolayı danışman hocam Prof. Dr. Fadime TANER'e, araŐtırmam süresince emeğini esirgemeyen Sevinç DEMİREL'e ve katkı yapan herkese sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca, deneylerimde yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Ali ÜNYAYAR, Emrah ERKURT ve tezin basımında desteklerinden dolayı Yasen AM'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZ | I |
| ABSTRACT | II |
| TEŞEKKÜR | III |
| İÇİNDEKİLER | IV |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | XII |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | XIV |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | XVIII |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| | |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI | 4 |
| | |
| 2.1 ANAEROBİK İŞLEM VE BİYOGAZ OLUŞUMU | 4 |
| 2.1.1. Anaerobik İşlem | 4 |
| 2.1.1.1. Anaerobik işlemin aşamaları | 4 |
| 2.1.1.2. Anaerobik işlemin mikrobiyolojisi | 5 |
| 2.1.1.3. Anaerobik işlemin avantajları ve dezavantajları | 7 |
| 2.1.1.4. Anaerobik reaktörden çıkan atıklar ve kullanımı | 8 |
| 2.1.2. Biyogaz | 8 |
| 2.1.2.1. Biyogaz üretim işletmelerinin gelişimi | 8 |
| 2.1.2.2. Biyogaz üretiminde kullanılan atık maddeler | 10 |
| 2.1.3. Biyogaz Üretimi İle İlgili Araştırmalar | 11 |
| 2.1.3.1. Tarımsal atıklar: | 11 |
| 2.1.3.2. Endüstriyel atıklar | 13 |
| 2.1.3.3. Hayvansal atıklar | 18 |
| 2.1.3.4. Evsel atıklar | 24 |

| | |
|--|----|
| 2.1.4. Biyogaz Bileşenlerinin Özellikleri | 26 |
| 2.1.4.1. Metan (CH ₄) | 26 |
| 2.1.4.2. Karbon dioksit (CO ₂) | 27 |
| 2.1.4.3. Hidrojen sülfür (H ₂ S) | 27 |
| 2.1.4.4. Hidrojen (H ₂) | 28 |
| 2.1.5. Metanın Kullanım Alanları | 28 |
| 2.1.6. Anaerobik İşlemi Etkileyen Değişkenler | 31 |
| 2.1.6.1. Sıcaklık | 31 |
| 2.1.6.2. pH | 34 |
| 2.1.6.3. Besin elementleri | 35 |
| 2.1.6.4. Kütleli organik madde besleme hızı | 36 |
| 2.1.6.5. Toksik maddeler | 38 |
| 2.1.6.6. Alıkonma süresi | 39 |
| 2.1.6.7. Toplam katı ve suda çözülmüş maddeler | 40 |
| 2.1.7. Anaerobik Reaktörler | 41 |
| 2.1.7.1 Sabit yataklı dolgulu reaktörler | 41 |
| 2.1.7.2 Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler | 42 |
| 2.1.7.3. Anaerobik akışkan yataklı reaktörler | 43 |
| 2.1.7.4. Anaerobik perdeli (şaşırtmalı) reaktörler | 44 |
| 2.1.7.5. Aşağı akışlı sabit yataklı dolgulu film reaktörler | 45 |
| 2.1.7.6. Çokkatlı anaerobik reaktörler (MAR- Multiplate anaerobic reactor) | 46 |
| 2.2. HAMMADDEYE UYGULANAN ÖNİŞLEMLER VE BİYOGAZ ÜRETİM VERİMİNE ETKİLERİ | 48 |
| 2.2.1. Biyolojik Önışlemler ve Etkileri | 48 |
| 2.2.2. Kimyasal Önışlemler ve Etkileri | 50 |
| 2.2.3. Fiziksel Önışlemler ve Etkileri | 51 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.4. Termokimyasal Önişlemler ve Etkileri | 52 |
| 3. MATERYAL VE METOT | 59 |
| 3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN HAMMADDE | 59 |
| 3.1.1. Çalışmada Kullanılan Hammadde | 59 |
| 3.1.2. Hammaddenin Özelliklerinin Saptanması | 60 |
| 3.1.2.1. Nem ve kuru madde tayini | 60 |
| 3.1.2.2. Uçucu madde ve kül tayini | 60 |
| 3.1.2.3. Selüloz tayini | 61 |
| 3.1.2.4. Şeker tayini | 61 |
| 3.2. UYGULANAN ÖNİŞLEMLER | 62 |
| 3.2.1. Termal Önişlemler | 62 |
| 3.2.2. Kimyasal Önişlemler | 62 |
| 3.2.3. Termokimyasal Önişlemler | 63 |
| 3.2.4. Suda Çözünürlüğün Saptanması: | 68 |
| 3.3. ANAEROBİK İŞLEMLER | 70 |
| 3.3.1. Anaerobik İşlem Süresince Sulu Fazlarda Yapılan Analizler ve Kullanılan Analiz Yöntemleri | 70 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA | 73 |
| 4.1. KULLANILAN HAMMADDENİN ÖZELLİKLERİ | 73 |
| 4.2. UYGULANAN ÖNİŞLEMLER VE ÖNİŞLEMLERİN İNEK GÜBRESİNDEKİ KATI MADDENİN SUDA ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE ETKİLERİ | 74 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.1. Kimyasal Önişlemlerin İnek Gübresindeki Katı Maddenin Suda Çözünürlüğüne Etkileri | 80 |
| 4.2.1.1. Asidik kimyasal önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri | 80 |
| 4.2.1.2. Bazik kimyasal önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri | 89 |
| 4.2.1.3. Kimyasal önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar | 96 |
| 4.2.2. Termokimyasal Önişlemlerin İnek Gübresindeki Katı Maddenin Suda Çözünürlüğüne Etkileri | 98 |
| 4.2.2.1. Asidik termokimyasal önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri | 98 |
| 4.2.2.2. Bazik termokimyasal önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri | 113 |
| 4.2.1.3. Termokimyasal önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar | 124 |
| 4.2.3. Uygulanan Önişlemlerin İnek Gübresindeki Katı Maddenin Suda Çözünürlüğüne Etkileri ile ilgili tartışmalar | 126 |
| 4.3. ÖNİŞLEMDEN ELDE EDİLEN SULU FAZLARIN ANAEROBİK İŞLEMİNDE SUDA ÇÖZÜNMÜŞ MADDELERİN BİYOGAZ VE METAN ÜRETİM VERİMLERİ | 128 |
| 4.3.1. Önişlemlerden Elde Edilen Sulu Fazların Anaerobik İşlemlerinde Suda Çözünmüş Maddelerin Biyogaz Üretim Verimleri | 131 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.2. Önişlemlerden Elde Edilen Sulu Fazların Anaerobik İşlemlerinde Suda Çözünmüş Maddelerin Metan Üretim Verimleri | 132 |
| 4.3.3. Orijinal Numunenin Anaerobik İşleminde Saptanan Biyogaz ve Metan Üretim Verimleri | 134 |
| 4.4. MAKSİMUM SUDA ÇÖZÜNÜRLÜĞÜN ELDE EDİLDİĞİ SULU FAZLARIN ANAEROBİK BİYOLOJİK PARÇALANMA SÜRESİNCE BİYOGAZ VE METAN HACİMLERİNİN ZAMANLA DEĞİŞİMİ | 136 |
| 4.4.1. H ₂ SO ₄ Kullanılarak Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma | 136 |
| 4.4.1.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları | 136 |
| 4.4.1.2. Biyolojik parçalanma süresince BOİ ₅ derişiminin zamanla değişimi | 137 |
| 4.4.1.3. Biyolojik parçalanma süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi | 139 |
| 4.4.1.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi | 139 |
| 4.4.2. H ₃ PO ₄ Kullanılarak Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma | 141 |
| 4.4.2.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları | 141 |
| 4.4.2.2. Biyolojik parçalanma süresince BOİ ₅ derişiminin zamanla değişimi | 142 |

| | |
|--|-----|
| 4.4.2.3. Biyolojik parçalanma süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi | 143 |
| 4.4.2.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi | 144 |
| 4.4.3. HNO ₃ Kullanılarak Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma | 145 |
| 4.4.3.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları | 145 |
| 4.4.3.2. Biyolojik parçalanma süresince BOİ ₅ derişiminin zamanla değişimi | 146 |
| 4.4.3.3. Biyolojik parçalanma süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi | 147 |
| 4.4.3.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi | 148 |
| 4.4.4. NaOH Kullanılarak Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma | 150 |
| 4.4.4.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları | 150 |
| 4.4.4.2. Biyolojik parçalanma süresince BOİ ₅ derişiminin zamanla değişimi | 151 |
| 4.4.4.3. Biyolojik parçalanma süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi | 152 |
| 4.4.4.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi | 153 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.5. KOH Kullanılarak Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma | 155 |
| 4.4.5.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları | 155 |
| 4.4.5.2. Biyolojik parçalanma süresince BOİ ₅ derişiminin zamanla değişimi | 156 |
| 4.4.5.3. Biyolojik parçalanma süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi | 157 |
| 4.4.5.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi | 158 |
| 4.4.6. Kimyasal madde kullanılmadan Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Hızı ve Biyogaz ve Metan Üretim Miktarlarının ile İlgili Bulgular ve Tartışma | 160 |
| 4.4.6.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları | 160 |
| 4.4.6.2. Biyolojik parçalanma süresince BOİ ₅ derişiminin zamanla değişimi | 161 |
| 4.4.6.3. Biyolojik parçalanma süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi | 162 |
| 4.4.6.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi | 163 |
| 4.4.7. Anaerobik İşlemlerden Saptanan Bulgular ve Tartışmaları | 165 |
| 4.5. KİNETİK ÇALIŞMALAR | 170 |
| 4.5.1. Temel Biyolojik Reaksiyon Kinetiği | 170 |
| 4.5.1.1. Mikroorganizma Üreme Hızı (rx) | 170 |

| | |
|---|-----|
| 4.5.1.2. Substrat Tüketim Hızı (r_s) | 171 |
| 4.5.1.3. Mikroorganizma Ölüm Hızı (r_b) | 171 |
| 4.5.1.4. Net Mikroorganizma Derişimi | 172 |
| 4.5.2 Mikroorganizma Üreme Kinetiği | 172 |
| 4.5.2.1. Monod modeli | 172 |
| 4.5.2.2. Contois modeli | 173 |
| 4.5.2.3. Chen ve Hashimoto modeli | 173 |
| 4.5.2.4. Grau modeli | 174 |
| 4.5.2.5. Handane modeli | 174 |
| 4.5.2.6. n mertebeden model | 175 |
| 4.5.2.7. Stover-Kincannon modeli | 175 |
| 4.5.3. Kinetik Çalışmaların Sonuçları | 176 |
| 4.6. TARTIŞMA | 182 |
| 5. SONUÇ ve ÖNERİLER | 187 |
| KAYNAKLAR | 191 |
| ÖZGEÇMİŞ | 208 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| ÇİZELGE | SAYFA |
|--|-------|
| Çizelge 2.1. Anaerobik İşlemlerin Avantaj ve Dezavantajları | 7 |
| Çizelge 2.2. Metanın Bazı Özellikleri | 27 |
| Çizelge 2.3. Karbondioksitin Bazı Özellikleri | 27 |
| Çizelge 2.4. Hidrojen Sülfürün Bazı Özellikleri | 27 |
| Çizelge 2.5. Hidrojenin Bazı Özellikleri | 28 |
| Çizelge 2.6. Çeşitli Yakıtların Isıl Değerleri | 29 |
| Çizelge 2.7. Anaerobik Mikroorganizmalar İçin Gerekli Besin Elementleri ve Derişimleri | 36 |
| Çizelge 2.8. Bazı maddelerin anaerobik işlemde mikroorganizma faaliyetlerini durdurucu derişimleri | 40 |
| Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan hammaddenin tane boyutu analizi | 59 |
| Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan kimyasal madde çözeltileri özellikleri | 64 |
| Çizelge 4.1. Çalışmada Kullanılan İnek Gübresinin Özellikleri | 73 |
| Çizelge 4.2. Asidik kimyasal önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 76 |
| Çizelge 4.3. Bazik kimyasal önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 77 |
| Çizelge 4.4. Asidik termokimyasal önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 78 |
| Çizelge 4.5. Bazik termokimyasal önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 79 |
| Çizelge 4.6. Maksimum suda çözünme yüzdeleri elde edilen önişlem koşulları ve inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 128 |
| Çizelge 4.7. Anaerobik işlem uygulanan sulu fazların çeşitli özellikleri | 129 |
| Çizelge 4.8. Sulu fazların anaerobik işleminde saptanan biyogaz ve metan üretim verimleri ile biyogazdaki metanın hacimsel yüzdesi | 130 |

| | |
|---|-----|
| Çizelge 4.9. Sulu fazların anaerobik işleminden elde edilen veriler | 167 |
| Çizelge 4.10. Anaerobik işlemlerden elde edilen verilerin lineer regresyonundan elde edilen doğru denklemleri | 177 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| ŞEKİL | SAYFA |
|---|-------|
| Şekil 2.1. Biyokütlenin Anaerobik Fermantasyonundaki Aşamalar ve Mikroorganizma Grupları | 6 |
| Şekil 2.2. Sabit Yataklı Reaktörler | 42 |
| Şekil 2.3. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör (UASB) | 43 |
| Şekil 2.4. Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör | 44 |
| Şekil 2.5. Anaerobik Şaşırtmalı Reaktör | 44 |
| Şekil 2.6. Aşağı Akışlı Sabit Yataklı Film Reaktör | 45 |
| Şekil 2.7. Çokkatlı anaerobik reaktörler | 47 |
| Şekil 3.1. Oda sıcaklığında uygulanan kimyasal önişlem koşullarının şematik gösterimi | 65 |
| Şekil 3.2. Suyun normal kaynama sıcaklığında uygulanan termokimyasal önişlem koşullarının şematik gösterimi | 66 |
| Şekil 3.3. Tez çalışması süresince uygulanan analizlerin deneysel aşamalara göre şematik gösterimi | 67 |
| Şekil 3.4. Araştırmada kullanılan gaz toplama ve gaz miktarını ölçme düzeneği | 72 |
| Şekil 4.1. H_2SO_4 ile yapılan kimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 82 |
| Şekil 4.2. H_3PO_4 ile yapılan kimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 84 |
| Şekil 4.3. HNO_3 ile yapılan kimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 86 |
| Şekil 4.4. $NaOH$ ile yapılan kimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 90 |
| Şekil 4.5. KOH ile yapılan kimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 94 |
| Şekil 4.6. H_2SO_4 ile yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 99 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 4.7. H_3PO_4 ile yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 104 |
| Şekil 4.8. HNO_3 ile yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 108 |
| Şekil 4.9. $NaOH$ ile yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 114 |
| Şekil 4.10. KOH ile yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri | 119 |
| Şekil 4.11. Önişlemlerden elde edilen sulu fazların anaerobik işleminde saptanan biyogaz üretim verimleri | 132 |
| Şekil 4.12. Önişlemlerden elde edilen sulu fazların anaerobik işleminde saptanan toplam eklenik metan miktarları, metan üretim verimleri ve biyogazdaki metanın hacimsel yüzdeleri | 133 |
| Şekil 4.13. H_2SO_4 kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları | 137 |
| Şekil 4.14. H_2SO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde süresince BOI_5 , KOI ve $MLSS$ derişimlerinin zamanla değişimi | 138 |
| Şekil 4.15. H_3PO_4 kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları | 141 |
| Şekil 4.16. H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde süresince BOI_5 , KOI ve $MLSS$ derişimlerinin zamanla değişimi | 142 |
| Şekil 4.17. HNO_3 kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları | 145 |
| Şekil 4.18. HNO_3 kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde süresince BOI_5 , KOI ve $MLSS$ derişimlerinin zamanla değişimi | 146 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.19. NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları | 151 |
| Şekil 4.20. NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri süresince BOI_5 , KOI ve MLSS derişimlerinin zamanla değişimi | 151 |
| Şekil 4.21. KOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları | 156 |
| Şekil 4.22. KOH kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri süresince BOI_5 , KOI ve MLSS derişimlerinin zamanla değişimi | 156 |
| Şekil 4.23. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları | 160 |
| Şekil 4.24. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri süresince BOI_5 , KOI ve MLSS derişimlerinin zamanla değişimi | 161 |
| Şekil 4.25. H_2SO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemlerinde KOI ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimi | 178 |
| Şekil 4.26. H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemlerinde KOI ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimi | 178 |
| Şekil 4.27. HNO_3 kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemlerinde KOI ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimi | 179 |
| Şekil 4.28. NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemlerinde KOI ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimi | 179 |

- Şekil 4.29. KOH kullanılarak yapılan önişlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde KOİ ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değışimi 180
- Şekil 4.30. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde KOİ ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değışimi 180

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| SİMGE | İNGİLİZCE | AÇIKLAMA |
|-------|---|--|
| ABR | Anaerobic Baffled Reactor | Anaerobik Şaşırtmalı Reaktör |
| AFBR | Anaerobic Fluidized Bed Reactor | Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör |
| AKM | (TSS) Total Suspended Solid | Askıda Katı Madde |
| BOİ | (BOD) Biological Oxygen Demand | Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı |
| CSTR | Continuous Stirred Tank Reactor | Sürekli Karıştırılmalı Tank Reaktör |
| DSFF | Downflow Stationary Fixed Film Reactor | Aşağı Akışlı Sabit Yataklı Film Reaktör |
| FFR | Fixed Film Reactor | Sabit Yataklı Reaktör |
| HRT | Hydraulic Retention Time | Hidrolik Alıkonma Süresi: |
| KOİ | (COD) Chemical Oxygen Demand | Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| Mtep | Mega Tone Petroleum Equivalent | Mega Ton Petrol Eşdeğer |
| Mtoe | Mega Tone Oil Equivalent | Mega Ton Yağ Eşdeğer |
| OLR | Organic Loading Rate | Organik Yükleme Hızı |
| SRT | Solid Retention Time | Katı Alıkonma Süresi |
| TAKM | (TSS) Total Suspended Solids | Toplam Askıda Katı Madde |
| KM | (TS) Total Solid | Toplam Katı Madde |
| TOK | (TOC) Total Organic Carbon | Toplam Organik Karbon |
| UAKM | (VSS) Volatile Suspended Solid | Uçucu Askıda Katı Madde |
| UASB | Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor | Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktörler |
| UFAF | Upflow Anaerobic Filter Reactor | Yukarı Akışlı Anaerobik Filtre Reaktör |
| UM | (VS) Volatile Solid | Yanma Kaybı (Uçucu Madde) |
| UYA | (VFA) Volatile Fatty Acids | Uçucu Yağ Asitleri |
| OS | Room temperature | Oda Sıcaklığı |
| SNKS | Normal boiling temperature of water | Suyun Normal Kaynama Sıcaklığı |
| MLSS | Mixed Liquor Suspended Solids | Karışık Sıvıdaki Askıda Katı Madde |

1. GİRİŞ

İnsanların temel gereksinimlerinin en başında enerji gelmektedir. Bu enerji gereksinimi gerek birincil olarak biyolojik faaliyetlerin gerçekleştirilmesi, gerekse ikincil olarak bu faaliyetlerin gerçekleştirileceği koşulların sağlanması amacıyla olduğundan, insanlar bu enerjilerinin sağlanması için organik kökenli maddelere ihtiyaç duymaktadırlar. İnsanoğlu yaşamını devam ettirmek için çeşitli organik maddeleri üretip kullanırken bunun yanında temelini gene bu organik maddelerin oluşturduğu kaynaklarla ikincil enerji gereksinimlerini sağlamaktadır. Günümüzde bu enerji kaynaklarını kömür, doğalgaz ve petrol gibi fosil kaynaklı yakıtlar oluşturmakta ve bu kaynakların sonsuz bir kaynak olmadığı bilindiğinden, enerji ihtiyaçlarına bağlı olarak bu enerji kaynakları çoğu zaman savaşlara neden olabilecek şekilde önem kazanmaktadır.

Bu önemin farkında olan gelişmiş ülkeler, teknolojilerini, yeni, sonsuz ve yenilenebilir enerji kaynakları bulma yoluna kullanıp geliştirmekte olup bu teknolojilerin en başında ise güneş, jeotermal, rüzgar ve biyokütle kaynaklı enerji üretim teknolojileri gelmektedir [1] Bu teknolojilerden en önemlilerinden birisi de biyokütleden biyogaz üretim teknolojileridir[2].

Biyokütleden biyogaz üretim teknolojisi temelde doğal bir biyolojik olaydır. Ve bu işlemin kontrollü bir şekilde uygulanması ile anaerobik işlem ile enerji üretimi çok uzun yıllar öncesine dayanmaktadır [3, 4].

Günümüzde ise bu teknoloji özellikle hem Avrupa ülkeleri gibi gelişmiş ülkelerde hem de Hindistan gibi az gelişmiş ülkelerde temel enerji üretiminin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Danimarka, Almanya, Avusturya, İsveç, İsviçre, İtalya ve gibi gelişmiş ülkeler teknolojik gelişmelere bağlı olarak biyokütleden anaerobik işlem ile tarımsal, hayvansal, evsel ve endüstriyel atıklardan merkezi biyogaz üretim sistemleri ile enerji ihtiyaçlarının önemli bir bölümünü karşılamakta [5-7] iken hayvancılığın gelişmiş olduğu az gelişmiş ülkelerde ise çiftlik tipi küçük

biyogaz üreteçlerinin kurulup, işletildiği ve kırsal kesimdeki enerji ihtiyacının önemli bir bölümü karşılandığı bilinmektedir [8-14].

Anaerobik işlemlerle organik atıklardan enerji üretiminin yanında, kontrollü biyolojik parçalanmadan dolayı sera gazlarının azaltılması da sağlanarak [15], özellikle hayvansal gübrelerde bulunan patojen *E. coli* O157:H7'de anaerobik işlemlerde hızlı ve kolaylıkla etkisiz hale getirilebilmektedir [16].

Türkiye'de ise tarım ve hayvancılık önemli ekonomik faaliyetler arasında olmasına rağmen ülkenin temel enerji gereksiniminin çok büyük bir bölümü dış ülkelerden alınan doğalgaz ve elektrikten karşılanırken çok küçük bir bölümü ülke kaynaklarından sağlanmaktadır. Türkiye'nin 1990 yılında 41,6 Mtep olan nihai enerji tüketimi, 2004 yılında 69,0 Mtep ve 2006 yılında 77,4 Mtep'e ulaşmış ve bu enerji tüketiminin ancak %27'si yerli kaynaklardan karşılanabilmiştir. Arada oluşan fark ise çoğunlukla ithal edilen enerji ile karşılanmaktadır. Türkiye'nin enerji tüketimindeki dışa bağımlılığı 1995 yılında %58 iken 2006 yılında %73'e ulaştığı raporlardan bilinmektedir [17].

Türkiye'nin, milli gelirinin büyük bir kısmını tarım ve hayvancılıktan sağlayan, gelişmekte olan ülkelerden biri olduğu, bu tarım ve hayvancılık faaliyetlerinden kaynaklanan atıklardan Türkiye'nin yıllık enerji tüketiminin % 22–27 'sine eşit bir enerji üretiminin sağlanacağı bilinmektedir [18,19]. Türkiye'nin enerji ihtiyacının karşılanması ve enerji için dışa bağımlı bir ülke olmaktan kurtulması için tek çözümün ülkenin doğal kaynaklarının kullanılmasıdır [17,20]. Doğal kaynakların başında Türkiye'de yılda üretilen büyük potansiyeldeki (50- 65 Mt tarımsal ve 11,05 Mt hayvansal) organik atıkların enerji üretiminde kullanılması gerektiği görülmektedir [21].

Türkiye et ve süt üreticiliği bakımından dünyada önemli bir yere sahiptir ve dünyadaki büyükbaş hayvan üretiminin (1 355 187 580 baş) % 0,74'ü (10 526 440 baş) Türkiye'de üretilmektedir[22, 23].

Büyükbaş hayvan ve süt üretimi işletmelerinden çıkan atıkların ise çok küçük bir bölümü enerji üretimi amacıyla değerlendirilmektedir. İşletilmekte olan biyogaz üretim tesislerinden ve biyokütlenin anaerobik fermantasyonu ile ilgili çalışmalardan özellikle nemi yüksek hayvansal atıkların biyogaz üretiminde daha verimli olduğu ve özellikle inek gübresinin önemli potansiyel atık olarak kullanıldığı bilindiğinden [24-26], bu atıkların enerji üretimi için kullanılması kaçınılmaz olmaktadır.

Tüm bu veriler ve çalışmaların ışığında, özellikle inek gübresinden üretilebilecek biyogazın önemli bir enerji kaynağı olduğu ve konuyla ilgili çalışmaların hızla devam ettiği anlaşılmakta olup son yıllarda bu çalışmaların, anaerobik işlemler ile üretilen biyogaz ve metanın üretim verimlerinin artırılması yönünde olduğu görülmektedir.

Bilindiği gibi anaerobik işlemlerde katı taneciklerden biyogaz üretiminde uzun alıkonma süresi gerekmekte ve üreteçlerde kabuk oluşumlarına yol açmaktadır. Biyogaz üretim sistemlerinin ekonomik ve verimli olabilmesi için üretece beslenen maddelerin suda çözünmüş ve küçük molekül yapıları olmalıdır. Böylece üreteçlere yüksek derişimde madde beslenebilmekte ve kısa alıkonma süresinde biyogaz üretilmektedir.

Organik atıkların suda çözünmüş forma dönüştürülerek anaerobik işleme tabii tutulması çalışmaların başında ise kimyasal [27,28], ve termokimyasal [27, 29-34] önışlemler gelmektedir.

Biyokütleden biyogaz üretim veriminin artırılması amacıyla, hammaddeye, başta kimyasal ve termal önışlemler olmak üzere çeşitli önışlemlerin uygulanması gerektiği bilindiğinden, bu çalışmada taze inek gübresine termal, kimyasal ve termokimyasal önışlemlerin, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne ve inek gübresinden biyogaz üretim verimine etkileri araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 ANAEROBİK İŞLEM VE BİYOGAZ OLUŞUMU

Organik maddelerin değerlendirilmesi ve kullanılabilir başka ürünlere dönüşüm teknolojileri arasında biyoteknolojinin önemli bir yer aldığı bilinmektedir. Biyoteknolojik yöntemlerin başında ise, özellikle katı atıkların değerlendirilmesi ve metan gazı üretiminde yaygın olarak kullanılan anaerobik işlem gelmekte ve gün geçtikçe anaerobik işlem verimliliğini artıran çalışmaların yoğun bir biçimde sürdürüldüğü bilinmektedir.

2.1.1. Anaerobik İşlem

Anaerobik işlem büyük ve karmaşık yapıları organik maddelerin, oksijensiz ve mikroorganizmaların bulunduğu ortamda başka ürünlere dönüştürülmesidir.

Bir anaerobik işlemde karmaşık yapıları organik maddelerin tamamen metana dönüşebilmesi için ortamda farklı türden ve birbirine bağımlı mikroorganizma gruplarının bulunması gerekmektedir. Bu mikroorganizma grupları hidroliz bakterileri, asit oluşturan bakteriler ve metan üreten bakterilerdir. Her mikroorganizma grubu kendilerinden önceki grupların ürettikleri maddeleri besin maddesi olarak kullanmakta ve ardından bir başka grup bakterilerin besin maddelerine çevirmektedir. Hiçbir mikroorganizma, basit yapıları maddeler dahi olsa bir organik maddeyi, tek başına metana dönüştürememektedir [35].

2.1.1.1. Anaerobik işlemin aşamaları

Anaerobik İşlem, temelde 3 ana aşamada gerçekleşmektedir.

- Hidroliz Aşaması
- Asit Oluşum Aşaması
- Metan Oluşum Aşaması

Hidroliz aşamasında karmaşık yapıları organik moleküller, mikroorganizmaların hücre dışı enzimleri ile daha küçük ve daha basit yapıda moleküllere dönüşmektedir. Bu aşamada selüloz, lignin ve hemiselüloz gibi karbonhidratlar glikoz, pentoz ve heksoza; proteinler, polipeptid ve aminoasitlere ve yağlar ise alkoller, asitler ve hidrojene dönüşmektedir. Yağların hidrolizi çok yavaş gerçekleştiğinden, hidroliz aşaması anaerobik işlemlerde biyolojik parçalanma hızını belirleyen aşamadır.

Asit oluşum aşamasında, hidroliz aşamasında asit oluşum aşamasında görev alan mikroorganizmalar tarafından kullanılabilir yapıya dönüştürülen organik moleküller valerik asit, bütirik asit, propiyonik asit ve asetik asit gibi organik asitlere ve metanola dönüştürülmektedir. Bu aşamada çözülmüş karbonhidratlar etanol, H₂ ve CO₂'e, aminoasitler, 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 metan (CH₄), karbondioksit (CO₂), hidrojen sülfür (H₂S), hidrojen (H₂) ve amonyak (NH₃) gazlarının karışımından oluşan ve "Biyogaz" olarak adlandırılan gaz karışımına dönüştürülmektedir. Bu aşamada oluşan metanın % 70'i asetatın dekarboksilasyonu, geriye kalanı ise hidrojen kullanan metan bakterileri tarafından CO₂'in indirgenme reaksiyonları ile oluştuğu belirtilmektedir [35, 36].

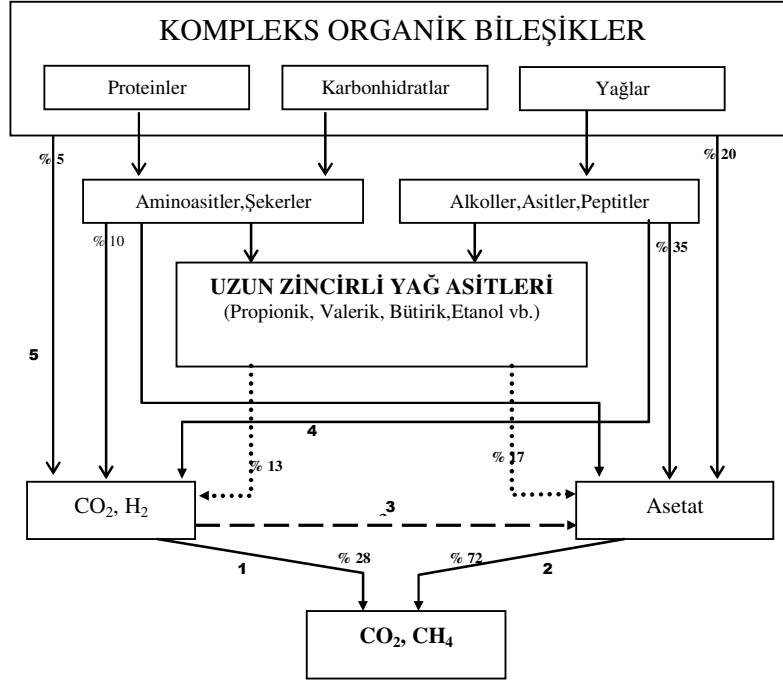
2.1.1.2. Anaerobik işlemin mikrobiyolojisi

Şekil 2.1.'de biyokütlenin anaerobik fermantasyonundaki aşamalar ve mikroorganizma grupları görülmektedir.

Anaerobik işlemlerde görev yapan temel bakteriler, dönüştürdükleri maddelere göre gruplandırılmıştır[35, 36]. Bunlar;

- Proteinleri, aminoasit ve şekerlere dönüştüren bakteriler: *Clostridium*, *Proteus vulgaris*, *Bacteriodes*, *Peptococcus*, *Bacillus*, *Vibrio*,
- Karbonhidratları basit şekerlere dönüştüren bakteriler: *Clostridium*, *Bacteriodes*, *Staphylococcus*, *Acetovibrio cellulities*,

- Yağları: yağ asitleri, aminoasitler ve alkollere dönüştüren bakteriler: *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Micrococcus*,
- Aminoasit ve şekerleri, yağ asitleri ve alkollere dönüştüren bakteriler: *Zymomonas mobilis*,



Şekil 2.1. Biyokütlenin Anaerobik Fermantasyonundaki Aşamalar ve Mikroorganizma Grupları; 1: Hidrojen kullanan metan bakterileri, 2: Asetat kullanan metan bakterileri, 3: Homoasetojen bakteriler, 4: Asit üreten bakteriler ve 5: Hidrolitik-asit bakterileri [35, 37].

- Aminoasitleri doğrudan asetata dönüştüren bakteriler: *Lactobacillus*, *Escherichia*, *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Desulfovibrio*, *Selenomonas*, *Sarcina*, *Streptococcus*, *Desulfobacter*, *Desulfuromonas*,
- Aminoasitleri ara ürünlere dönüştüren bakteriler: *Clostridium*, *Streptococcus*, *Eubacterium*,
- Yağ asitleri ve alkolleri ara ürünlere dönüştüren bakteriler: *Clostridium*, *Syntrophomonas wolfei*,
- Ara ürünleri asetat ve H₂'e dönüştüren bakteriler: *Syntrophomonas wolfei*, *Syntrophobacter wolinii*,

- Asetatı H_2 'e dönüştüren bakteriler: *Clostridium aceticum*,
- Asetatı metana dönüştüren bakteriler: *Methanothrix*, *Methanosarcina*, *Methanosprillum* ve
- H_2 'i metana dönüştüren bakteriler: *Methanobacterium*, *Methanobrevibacterium*, *Methanoplanus*' tır.

Gruplarda görüldüğü gibi farklı mikroorganizmalar farklı yollarla büyük moleküllerin parçalanmasına yol açmaktadırlar.

2.1.1.3. Anaerobik işlemin avantajları ve dezavantajları

Biyolojik proseslerden aerobik ve anaerobik prosesler karşılaştırıldığında, anaerobik işlemlerin en önemli avantajının düşük enerji gereksinimi, kullanılabilir ürünler ve düşük atık miktarı olduğu görülmektedir. Anaerobik işlemin bu temel avantajların dışında, anaerobik sistemlerin diğer avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.1.'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Anaerobik İşlemlerin Avantaj ve Dezavantajları [35].

| Avantajları | Dezavantajları |
|---|---|
| Düşük işletme maliyeti | Isıtma gereksinimi |
| Düşük atık çamur üretimi | Düşük sıcaklıklarda hız yavaş |
| Aerobik olarak giderilemeyen maddelerin giderimi | Metan bakterilerinin çevresel koşullara hassasiyeti |
| Atık çamurun gübre olarak kullanımı | |
| Düşük besin elementi gereksinimi | |
| Düşük reaktör hacmi | |
| Atık gaz artım gereksinimi yok | |
| Düşük köpük problemi | |
| Mevsimsel şartlara uygunluk | |
| Yüksek hacimsel yükleme olanakları | |
| 500-2 000 kWh/1 000 kgKOİ enerji üretimi | |
| 0,35 m ³ CH ₄ /kgKOİ _{giderilen} üretimi | |
| Düşük ekipman gereksinimi | |

2.1.1.4. Anaerobik reaktörden çıkan atıklar ve kullanımı

Anaerobik reaktörlerden çıkan ve çamur veya atık olarak adlandırılan maddeler Azot (N), Fosfor (P), Potasyum (K) ve birçok iz element içeriğinden dolayı iyi bir bitki besin element kaynağı ve organik madde açısından iyi bir toprak iyileştirici maddedir. Bu atıklar kurutulduğunda hayvan yemlerine katılan katkı maddesi olarak da değerlendirilmektedir. Ancak fermentöre beslenen maddelerde bulunabilecek toksik maddeler (pestisit vs.), reaktör çıkışında konsantre olacağından, reaktörlerden çıkan maddelerin değerlendirilmesinden önce analizler yapılmalıdır [38].

2.1.2. Biyogaz

Anaerobik işlem sonucu oluşan biyogaz, temelde %50-80 CH₄ (metan) ve %20-50 CO₂ (karbon dioksit) ve çok az miktarlarda hidrojen, karbon monoksit ve hidrojen sülfür gibi diğer gazlardan oluşmaktadır [35, 38]. Biyogazın içerdiği gazların bileşimi ise reaktöre beslenen maddenin özelliklerine, sıcaklığa, reaktöre beslenen hammaddenin katı madde derişimine, reaktöre yükleme hızına, sistemin işletim şartlarına ve reaktördeki bakteriyel faaliyetlere bağlı olarak değişmekte, bu da üretilecek biyogaz miktarını ve elde edilecek enerjii etkilemektedir [39].

2.1.2.1. Biyogaz üretim işletmelerinin gelişimi

Dünyadaki Gelişimi: Biyogazla ilgili ilk araştırmalar 17. Yüzyılda Jan Baptida van Helmont tarafından, organik maddelerin oksijensiz ortamda parçalanmasıyla yanabilen bir gazın çıktığının belirlenmesiyle başlanmıştır [40].

Daha sonra yanabilen bu gazın parçalanmış organik madde miktarı ile orantılı olduğu, 1776 da Alessandro Volta tarafından kanıtlanmıştır. Volta tarafından göl sedimanından gaz kabarcıklarının çıktığını gözlemesi ve sedimandan aldığı örneklerde yaptığı deneylerde ürettiği gaza 1787 yılında Lavoisier ve diğer araştırmacılar tarafından 'Karbonlu Hidrojen' adı verilmiş ve bu terim 1865'te Uluslararası Kimya Kongresinde 'metan' olarak kabul edilmiştir.

Bilimsel anlamda biyogazla ilgili ilk araştırma 1808 yılında Sir Humphry Davy tarafından sığır gübresinden oksijensiz ortamda biyogazın üretilmesine rağmen biyogazın uygulamalı ve ticari kullanımı 1840 ta Yeni Zelanda'nın Otowa kentinde ve 1859'da Hindistan'ın Bombay kentinde bir koloni tarafından biyogaz üreteçlerinin kurulması ile başlamıştır. 1895'te İngiltere'nin Exeter kentinde özel kanalizasyon sistemleriyle üretilen biyogaz, sokak lambalarında aydınlatma amacıyla kullanılmıştır [4].

Anaerobik İşlemin mikrobiyolojisi ile ilgili çalışmalar ise 1930'larda Buswell tarafından anaerobik bakterinin tanımlanması ve anaerobik işlem için optimum koşulların belirlenmesi ile başlamıştır.

Anaerobik işlem çalışmaları, II. Dünya savaşına kadar sürmüştür ancak II. Dünya savaşıyla ortaya çıkan petrol krizi ile özellikle Avrupa'da, biyogazın yakıt olarak kullanımı gündeme gelmiştir. 1940-1970 yılları arasında Kuzey Amerika ve Avrupa'da, çamur stabilizasyon tekniklerinin ve anaerobik reaktörlerin kullanımının geliştiği görülmektedir. 1950-1970 arasında ise Hindistan, Çin ve Güneydoğu Asya da küçük çiftlik tipi anaerobik reaktörler hızla çoğalmıştır. 1960'larda endüstriyel atıklardan kaynaklanan çevre kirliliğinin gündeme gelmesi ile anaerobik sistemler, hem enerji üretimi, hem de çevre kirliliğinin önlenmesi amacıyla geliştirilmiş ve kullanılmıştır. 1973 yılında ortaya çıkan petrol krizi ile anaerobik sistemler bütün dünyada gelişme göstermiş, biyogazın kullanımı ile ilgili enerji politikaları ve programları uygulamaya alınmıştır. Bu yıllarda Hindistan ve Çin, anaerobik reaktörlerden üretilen enerjiyi şehirlerde elektrik enerjisini karşılamak amacıyla kullanmıştır.

1985'ten itibaren biyokütle enerjisi, enerji planlamalarında önemli bir potansiyel olmuş ve anaerobik artımla ilgili çalışmalar, projeler ve programlar gelişmeye başlamıştır. 1990'lardan sonra, gelişmiş ülkeler teknolojik gelişmelere paralel olarak, merkezi biyogaz üretim tesisleri kurarak, enerji ihtiyaçlarının büyük bir bölümünü bu tesislerden karşılandıkları rapor edilmiştir [41],

Dünyada, 1990-2000 yılları arasında, 47'si Almanya'da, 22'si Danimarka'da [6] ve Avusturya, İsveç ve İsviçre'de 10'ar adet olmak üzere toplam 135 adet merkezi biyogaz üretim tesisi kurulmuş ve işletilmektedir. Bu tesislerde yılda 11,5 Mt evsel ve endüstriyel organik atıklar ile hayvan gübreleri anaerobik olarak arıtılmaktadır [14].

Türkiye'deki Gelişimi: Tüm dünyada önemli bir uygulama alanı olan biyogaz üretim teknolojileri her geçen gün gelişmesine rağmen, Türkiye'de biyogaz konusunda yapılmış çalışmalar neredeyse yok denecek kadar azdır. Başlangıçta akademik düzeyde ele alınmış bu çalışmalar, 1960'larda çeşitli lisansüstü çalışmalarla başlamış ve daha sonra projelere bağlı düzenli çalışmalara başlanarak Eskişehir Toprak Su Araştırma Enstitüsünde bir biyogaz üretici kurulmuştur. Daha sonraki yıllarda biyogaz üretimi ile ilgili önemli bir gelişme sağlanamamıştır. Ancak günümüzde konunun ciddiyeti daha iyi anlaşılmakta ve konuyla ilgili bilimsel çalışmalarda artış gözlenmektedir [30–34].

2.1.2.2. Biyogaz üretiminde kullanılan atık maddeler

Biyogaz üretiminde özellikle nemi yüksek katı organik atıkların sıkça kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca organik madde derişimi yüksek olan atıksular da çeşitli yöntemlerle biyogaz üretim amaçlı kullanılmaktadır. Biyogaz üretiminde kullanılacak atıklar aşağıda listelenmiştir.

Organik atıklar;

- Evsel katı atıkların (MSW) organik kısmı
- Evlerde kaynakta ayrılan geri dönüşümsüz katı organik atıklar (mutfak atıkları)
- Ticari ve endüstriyel kaynaklı organik katı atıklar
- Tarımsal atıklar ve kullanılmayan yan ürünler
- Lokanta, kantin ve market katı atıkları
- Gıda endüstrisi katı atıkları

- Hayvan gübreleri
- Mezbahane atıkları (işkembe, mide ve bağırsak içerikleri ve yıkama suları)
- Kanalizasyon ve dip amuru
- Biyolojik atıksu arıtma amurları

Organik madde derişimi yüksek atıksular

- Gıda endüstrisi atıksuları
- Mezbahane atıksuları
- Evsel nitelikli atıksular

2.1.3. Biyogaz Üretimi İle İlgili Araştırmalar

Literatürlerde evsel katı atık, evsel atıksu, endüstriyel organik atıklar ve atıksular, tarımsal atıklar, hayvan gübreleri ve diğer organik madde ve atıklardan biyogaz üretimi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Dünyada ve Türkiye’de biyogazla ilgili yapılmış çalışmalardan bazıları aşağıda alt başlıklar altında özetlenmiştir.

2.1.3.1. Tarımsal atıklar:

Yaş ay üretim fabrikasından çıkan atık çay yapraklarına iki aşamalı anaerobik işlem uygulanmıştır. Anaerobik işlemin ilk aşamasından (hidroliz ve asit oluşum) oldukça yüksek KOİ derişimine sahip (12,9 gKOİ/L) atık çıkmış ve bu atık metan üretim amaçlı kesikli reaktöre beslenerek, metan içeriği % 73 olan ortalama 0,48 m³biyogaz/kgKOİ_{giderilen} biyogaz üretilip, iki aşamalı anaerobik sistemle % 93 KOİ giderimi sağlanmıştır [42].

Portakal, elma, kayısı ve armut içeren gıda endüstrisi atıkları, 23 m³ kapasiteli reaktörde, 35 °C de anaerobik arıtımı araştırılmıştır. alışmalar, portakal, elma, kayısı ve armut atıkları için sırasıyla 2,28, 3,5, 3,46 ve 4,49 kgKOİ/m³d organik yükleme ile 46, 203, 37 ve 70 günlük alıkonma sürelerinde yapılarak ortalama %55 metan içeren sırasıyla 0,474, 0,544, 0,520 ve 0,520 m³biyogaz/kgUKM_{eklenen} üretilmiştir [43].

Portakal kabuğuna, 10 L'lik reaktörde, 37°C'de, 1-4,5 kgTKM/m³d aralığında organik yükleme ile anaerobik işlem uygulanmıştır. Çalışma süresince reaktör her yarım saatte bir, 5 dakika, 200 rpm hızla karıştırılmıştır. Çalışma sonucunda maksimum biyogaz üretim verimi, % 55 metan içeriği ve 0,5 m³ biyogaz/kgTKM ile 3 kgTKM/m³d organik yükleme hızından elde edilmiştir [44].

Hint kirazı, ananas, domates, portakal ve muz atıkları, farklı oranlarda karıştırılarak, 60 L'lik anaerobik reaktörde, 30 °C'de, 16 ve 24 günlük HRT' de ve 20-40 kgTKM/m³d arasında değişen organik yükleme hızlarında anaerobik işleme tabi tutulmuştur. Çalışmada, 20 gün HRT ve 40 kgTKM/m³d organik yükleme hızında, %52 metan içeren 106 m³biyogaz /kgUKM_{eklenen} üretilmiştir [45].

40 gKOİ/L ve 24 gTKM/L içeren, pH=4.5'ta, kahve telveli atıksuyun mezofilik ve termofilik şartlarda kesikli ve CSTR (sürekli karıştırmalı tank reaktör) reaktörlerde anaerobik arıtımı araştırılmıştır. Anaerobik işlem, birisi mezofilik (35°C), diğerisi termofilik (55 °C) olmak üzere iki kesikli ve iki CSTR toplam 4 adet, 5 L'lik reaktörlerde yapılmıştır. Bütün reaktörlere 1.3 L atıksu konulup üzerine 5 L'ye kadar saf su ilave edilmiştir. Kesikli reaktörler her gün, mezofilik CSTR reaktör 1,3 kgKOİ/m³d (25 gün HRT) ve termofilik CSTR reaktör ise 1,6 kgKOİ/m³d (20 gün HRT) organik yükleme hızı ile çalıştırılmıştır. Çalışma sonucunda maksimum biyogaz (% 65–70 metan içeren ve 0,34 Lbiyogaz/Ld) termofilik CSTR reaktörde üretilmiş ve reaktörde % 60 KOİ ve % 60 UKM giderimi sağlanmıştır [46].

Ay çekirdeği kafası, % 2 TKM olacak şekilde sulandırılarak, sulu karışıma (20 kgTKM/m³, 13,5 kgUKM/m³, 21,3 kgKOİ/m³ ve pH=6,8), 55 °C'de, 8, 10 ve 15 günlük HRT'de ve 1 L'lik reaktörde anaerobik işlem uygulanmıştır. Çalışmada; 8 günlük HRT'de % 48 metan içeren 0,2 m³biyogaz/kgUKM_{eklenen}, 10 günlük HRT'de % 58 metan içeren 0,2 m³biyogaz/kgUKM_{eklenen} ve 15 günlük HRT'de % 62 metan içeren 0,2 m³biyogaz/kgUKM_{eklenen} üretilmiştir. Metan içeriğinin alıkonma süresi arttıka arttığı, metan ve biyogaz üretim veriminin ise alıkonma süresi azaldıkça arttığı belirtilmiştir [47].

Farklı kahve atıkları ve artıma çamuru $7\text{gTKM}_{\text{kahve atığı}}/\text{gTKM}_{\text{arıtma çamuru}}$ oranı sabit kalacak şekilde farklı şekillerde karıştırılarak, 160 L'lik şişelerde, 37 °C'de, pH 7de ve 150 rpm hızla karıştırılarak metan üretim verimleri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda tüm kahve atıklarının arıtma çamuru ile karıştırılması ile teorik metan üretim verimlerinin % 76–89 una denk gelen 0,24–0,28 m³CH₄/kgUKM metan üretim verimleri elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca %50–73 TKM giderimi, % 75–80 UKM giderimi ile 0,035–0,063 1/d arasında hidroliz hız sabiti elde edildiği rapor edilmiştir [48].

2.1.3.2. Endüstriyel atıklar

Küba'da şeker kamışı melasından alkol distilasyonu yapan endüstrinin atıksuyunun (vinasse), aktif karbon ve doğal zeolit gibi dolgu malzemesi ile doldurulmuş anaerobik akışkan yataklı reaktörde ve 120 gün süreyle anaerobik metan üretimi araştırılmıştır. Çalışmada, 10 gKOİ/m³d organik yükleme ile günde ortalama 2 LCH₄/d metan üretilerek % 70 KOİ giderimi sağlanmıştır. Çalışmada ayrıca dolgu maddelerinin kullanımı ile atıksudaki NH₄ ile sülfatın da giderilebileceği, bu dolgu maddelerinin kullanıldığı AFBR reaktörlerin içki endüstrisi atık suyunun arıtımında kullanılabileceği belirtilmiştir [49].

Alkol endüstrisi atıksuyunun anaerobik arıtımında (vinasse) anaerobik reaktöre granül polimerik materyal (poliakrilonitril-akrilamit) doldurularak biyogaz üretim veriminin artırılması araştırılmıştır. Çalışma sonunda destek malzemesi üzerinde metan bakterilerin tutuklanması ile destek maddesi üzerindeki hücre derişimi 12,3 mg/g_{destek}'den 52,1 mg/g_{destek}'e, metan üretim verimi ise 0,33 m³/kgKOİ_{giderilen}'e çıkarılmıştır. Çalışmada ayrıca % 92 KOİ giderimi sağlanıp, metan bakterilerinin destek malzemesi üzerinde tutuklanması ile oksijenin mikroorganizmalar üzerindeki, mikroorganizma faaliyetleri durdurucu etkisinin de azaldığı belirtilmiştir [50].

Evsel atıksuyun, yatay akışlı anaerobik sabit yataklı reaktörde (HAIB) anaerobik arıtımında, organik besleme hızının (OLR) ve şok organik yüklemelerin (OSL) reaktör performansına etkileri araştırılmıştır. Reaktör başlangıçta evsel atıksu

arıtma çamuru ile çalıştırılmış ve organik ve şok beslemeler yapay olarak üretilen atıksu (mineral tuzları, iz metaller ve karbon kaynağı olarak metanol ve uçucu asitlerden oluşmaktadır) kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada 100 cm boy ve 5 cm çapında borusal reaktör kullanılmış ve çalışma 20 günlük Hidrolik bekletme süresinde ve 35 °C de yürütülmüştür. Deneylerde 2, 3 ve 5 gKOİ/L derişimlerde 4 farklı sentetik çözelti ile ve 6,8 ile 18,8 kgKOİ/m³d arasında değişen organik besleme hızları denenmiştir. Çalışma sonucunda, giriş KOİ derişiminin artırılmasının reaktör performansını etkilemediği ancak tüm deneylerde, yapılan şok beslemeler ile çıkış suyu KOİ ve uçucu yağ asitleri (VFA) derişimlerinin arttığı, üretilen biyogazın metan içeriğinin ise düştüğü belirlenmiş, fakat sistemin performansının sok beslemeden 17 saat sonra tekrar eski durumuna döndüğü rapor edilmiştir[51].

Aktif çamurun anaerobik parçalanmasında çeşitli önışlemlerin etkilerinin araştırıldığı çalışmada, aktif çamura termal, termokimyasal, kimyasal ve ultrasonik önışlemler uygulanmıştır. Çalışmada termal önışlemler 121 °C' de, 1,5 atm'de ve 30 dakika sürede otoklavda, kimyasal önışlemler, pH 12 olacak şekilde NaOH, KOH, Mg(OH)₂ ve Ca(OH)₂ eklenerek uygulanmıştır. Ultrasonik önışlemler 42 kHz de 10–120 dakika önışlem süresinde ve termokimyasal önışlemler ise 0 g/L den 21 g/L'ye kadar değişen derişimlerde NaOH eklenerek oda sıcaklığında ve 121 °C' de olmak üzere uygulanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, önışlemlerin KOİ ve ÇKOİ (çözünmüş KOİ) üzerine etkileri incelenmiş ve en yüksek KOİ çözünürlüğünün elde edildiği önışlemler belirlenerek, önışlemlerden elde edilen aktif çamurlar anaerobik işleme tabii tutulmuştur. KOİ çözünürlüğünde en etkin önışlemler, termal (121 °C' de, 1,5 atm'de ve 30 dakika önışlem süresinde), termokimyasal (121 °C' de 30 dakika önışlem süresinde ve 7 gNaOH/L), ultrasonik (42 kHz de 120 dakika önışlem süresinde) ve kimyasal (7 gNaOH/L) olarak belirlenmiştir.

Çalışmada ayrıca bu önışlemlerde KOİ çözünürlüğü sırasıyla, termal önışlemde %17,6, termokimyasal önışlemde % 51,8 ultrasonik önışlemde %19,1 ve kimyasal

önişlemede %39,8 olarak belirlenmiştir. Daha sonra önişlem uygulanmış aktif çamurlar yarı yarıya önişlem uygulanmamış çamurlarla toplam 600 mL olacak şekilde karıştırılarak, 7 gün 37 °C’de anaerobik işleme tabii tutulmuştur. Anaerobik işlemin sonunda maksimum biyogaz üretim verimi termokimyasal önişlemeden elde edilmiştir ve $5,0 \text{ m}^3_{\text{biyogaz}}/\text{m}^3_{\text{WAS}}$ ve metan içeriği ise % 70 olarak belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca termokimyasal önişlemlerle %67,8 KOİ giderimi sağlandığı, maksimum NaOH derişiminin 9g/L ve optimum NaOH derişiminin ise 7g/L olduğu rapor edilmiştir [52].

Artıma çamurunun termofilik anaerobik işleminde biyogaz ve metan üretim veriminin artırılması için termal işlemler, ultrasonik ve mikrodalga ile önişlemler uygulanmıştır. Çalışma sonunda termal, ultrasonik ve mikrodalga ile yapılan önişlemlerin artıma çamurundan biyogaz üretimini artırmadığı, sadece 70 °C’de yapılan termal önişlemin, termofilik hidrolitik mikroorganizmaların biyolojik aktivitelerini artırdığından biyogaz üretiminde de % 50’lik bir artış sağladığı rapor edilmiştir [53].

Patates işleme tesisi katı atıklarının 55 °C de termofilik anaerobik işleminde, CSTR reaktörde farklı organik besleme hızlarında çalışılmış ve organik besleme hızındaki artışla hem biyogaz üretim verimi hem de biyogazdaki metan bileşiminde düşüş olduğu belirtilmiştir.

Çalışmada organik besleme hızının 0,8 g/Ld den 3,4 g/Ld ’ye artırılması ile biyogaz üretim verimi 0,85 L/g dan 0,65 L/G ‘a ve biyogazın metan bileşimi ise % 58 den % 50 ye düşmüştür. Çalışmada elde edilen verilerden üretilen kinetik model ile sistemin 1. dereceden olduğu, 1. derece kinetik model hız sabitinin(k) $y(y_m - y)$ ’nin organik besleme hızına karşı çizilen grafiğinin eğiminden bulunacağı (burada y =biyogaz üretim verimi, y_m = maksimum biyogaz üretim verimi) belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca hidrolik bekletme süresinin ise biyogaz üretim verimi ve maksimum biyogaz üretim verimine bağlı olarak; $HRT = p/k(1-p)$ formülü ile hesaplanabileceği (bu formülde, $p = y/y_m$) ve CSTR reaktör tasarımında 1. dereceden kinetik modelin kullanılabileceği rapor edilmiştir[54].

Alkol endüstrisi atıksuyunun, önce ozonla önışlem yapılarak ardından anaerobik işem ve önışlem yapılmadan anaerobik işem ile metan üretimi araştırılmıştır. Çalışmada 18,5 gKOİ/L, pH=3,83, 430 mg kafeik asit/L (toplam fenolik bileşik), % 13,04 TKM ve % 9,64 UKM içeren atıksu kullanılmıştır. Atıksuya önce, atıksudan 1,2 L'lik silindir tankta 40 L/h akış hızıyla ozon-oksijen gazı geçirilerek işem uygulanmış, ardından 1,0 L'lik karıştırmalı kesikli anaerobik reaktöre beslenerek 35 °C de 15 hafta boyunca anaerobik metan üretimi araştırılmıştır.

Çalışma sonucunda ozonla önışlem yapılan çalışmada metan üretiminde, 187 mL CH₄/gKOİ_{beslenen}'den, 215 mL CH₄/gKOİ_{beslenen}'e, % 15'lik bir artış sağlanarak ozonlama ile polifenolik bileşiklerin anaerobik sistemdeki toksik etkilerinin azaltılabileceği belirtilmiştir [55].

Peynir üretim tesisi, tavuk üretim çiftliği ve zeytinyağı üretim tesislerinden çıkan atıksular 50 L'lik serum şişelerinde, 35 °C'de ve 14 gün SRT' de sırasıyla 70, 70 ve 45 gün süreyle kesikli anaerobik işemle ve biyokimyasal metan potansiyeli araştırılmıştır. Çalışma sonucunda peynir üretim tesisi atık suyundan 23,4 LCH₄/L_{atıksu}, tavuk üretim çiftliği atık suyundan 33,5 LCH₄/L_{atıksu} ve zeytinyağı üretim tesisi atık suyunun metan üretim veriminin 57,5 LCH₄/L_{atıksu} olduğu saptanmıştır. Çalışmada ayrıca atıksulardan üretilen biyogazın metan içerikleri de sırasıyla % 77, % 78 ve % 77 olarak belirlenmiş ve Türkiye'de tarımsal endüstrilerin atıksularının anaerobik işem ile üretilen metandan önemli ölçüde enerji sağlanabileceği belirtilmiştir [56].

Et üretim tesisi (mezbahane) atıksuyunun (pH=6,3–6,6, 4 gKOİ/L, 850-6 300 mgAKM/L ve 1,8 gBOİ/L), 7,2 L kapasiteli UASB reaktörde 35 °C'de 80 günlük alıkonma süresinde anaerobik metan üretim verimi araştırılmıştır. Reaktör 80 günlük alıkonma süresinde, ortalama 3,5–6,5 kgKOİ/m³d organik yükleme ile ilk 28 gün 22 saat, 28–52 günler arası 18 saat ve 52–80 günler arasında 14 saat HRT (Hidrolik alıkonma süresi) olmak üzere üç aşamada çalıştırılmıştır. Çalışma sonucunda % 95

BOİ₅, % 77–91 KOİ, % 81–86 AKM giderimi sağlamış, metan üretim hızının ortalama 11 Lbiyogaz/d, (0,44 Lbiyogaz/kgKOİ_{giderilen}) ile metan üretim veriminin 0,51 m³CH₄/kgKOİ_{giderilen} olduğu saptanmıştır. Çalışmada UASB reaktörlerin mezbahane atıksularının arıtımında kullanılabileceği belirtilmiştir [57].

% 10 katı madde olacak şekilde sulandırılan zeytin posasının, 1 L'lik kesikli reaktörde, 37 °C'de ve 20 gün HRT'de anaerobik işleme biyogaz üretim verimi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda maksimum biyogaz üretim hızının (% 75-80 CH₄) 0,7 Lbiyogaz/L_{reaktör}d ve üretim veriminin 0,08 Lbiyogaz/g KOİ_{eklenen} olduğu bulunmuştur [58].

Şeker pancarı posasına, (150–180 gTKM/kg, %90–95 UKM, 180–200 gKOİ/L ve pH=3,9–4,0), hidroliz ve asit oluşum olmak üzere iki aşamalı anaerobik işlem uygulanmıştır. İlk aşamada, sulu karışım hidroliz ve asit oluşum için 200 saat bekletilmiştir. Hidroliz ve asit oluşum aşamasından geçirilen örnekler, 1,0 m³ kapasiteli, 35 °C sıcaklıktaki metan reaktörüne konulmuş ve 67 gün boyunca anaerobik işlemi incelenmiştir. Çalışma sonucunda metan üretim veriminin 0,36m³CH₄/kg_{kuruposa} ve reaktör çıkışında çamur üretim veriminin 0,1g_{çamur}/gKOİ_{eklenen} olduğu rapor edilmiştir [59].

Şeker pancarı posası (% 90 KM, %90 UKM ve 1 295 gKOİ/g_{kuruposa}), 5,3 m³'lük hidroliz ve asit oluşum ve 3,5 m³'lük metan reaktörlerden oluşan iki aşamalı anaerobik sistemde işlenmiştir. Asit reaktörü 20 kgKOİ/m³d organik yükleme hızı, 4 gün HRT, pH=4,0–4,4 arasında, 37 °C de ve reaktörde maksimum % 6–7 TKM olacak şekilde, metan reaktörü ise fermantasyonun dördüncü gününden itibaren, 3 kgKOİ/m³d 'den 21 kgKOİ/m³d 'e kadar artan organik yükleme hızları ile 3,9-27 gün HRT aralığında, 37 °C'de ve pH=7,0 da çalıştırılmıştır. Çalışma sonunda metan içeriğinin % 60–70 arasında değiştiği, biyogaz üretim veriminin ortalama 0,391 m³biyogaz/kg_{kuruposa} olduğu ve şeker pancarı posası % 91.5 oranında parçalanarak biyogaza dönüştüğü saptanmıştır. Çalışmada ayrıca günde 2 Gg şeker pancarı işleyen bir işletmenin enerji gereksiniminin % 30,4'ünün anaerobik işlem ile üretilen metandan karşılanabileceği belirtilmiştir [60].

Zeytinyağı üretim tesisi katı atıklarına (1,7 gKOİ/L) ve atıksuyuna (pH=4,83, 138,2 gKOİ/L, 42,8 gAKM/L ve 42,6 gUKM/L), ayrı ayrı ve birbiri ile belli oranlarda karıştırılarak, kesikli anaerobik reaktörlerde anaerobik işlem uygulanmıştır. Çalışma sonucunda zeytin değirmeni atıksuyunun tek başına % 85,4–93,4 verimle, 57,1 Lbiyogaz/L_{atıksu} biyogaz üretim verimi sağlanmıştır. Çalışmada ayrıca zeytinyağı üretim tesisi katı atıkların tek başına anaerobik işlemle metan üretim verimi açısından verimli olmadığı, maksimum metan üretim veriminin (135,4mLCH₄/g_{katı atık}) ise 1 g katı atığın 20 mL atıksu ile karıştırılması ile sağlandığı belirtilmiştir [61].

İpek endüstrisi atıklarının (ipekböceği atıkları) 1 L'lik anaerobik reaktörde, farklı organik besleme hızlarında anaerobik işleme tabi tutulmuştur. Çalışma sonucunda 1 kg TKM/m³d organik besleme hızında ve 30 günlük HRT'de maksimum biyogaz üretim veriminin 0,53 m³biyogaz/kgUKM_{eklenen} ve metan üretim veriminin 0,38 m³CH₄/kgUKM_{eklenen} olduğu saptanmıştır. Üretilen biyogazın ortalama metan içeriğinin ise % 70 olduğu belirlenmiştir [62].

Tütün atıklarından, 10 m³'lük anaerobik reaktörde, 15 günlük HRT'de ve çeşitli ortam sıcaklıklarında biyogaz ve metan üretimi araştırılmıştır. Çalışma sonunda sıcaklık değişimlerine bağlı olarak, % 60 metan içeren biyogazın üretim hızının 169-282 Lbiyogaz/kgTKM_{eklenen}d . olduğu bulunmuştur. Çalışmada, Nikotin, KOİ ve BOİ₅ giderimi sırasıyla % 75, % 60 ve % 80, işlem sonucu çıkan karışımın pH ve uçucu yağ asidi (UYA) derişiminin ise 6,8 ve 599 mg/L olarak belirlenmiştir [63].

2.1.3.3. Hayvansal atıklar

İnek gübresine, % 20–50 arasındaki oranlarda meyve-sebze atıkları ile tavuk gübresi karıştırılarak, anaerobik işlem ile metan üretim hızı, uçucu madde giderimi ve metan üretim verimleri incelenerek en uygun karışımın belirlenmesi araştırılmıştır. Deneyler 18 L'lik CSTR reaktörde, 21 günlük alıkonma süresinde ve 35 °C'de yapılmıştır. Çalışmalar her karışım için 3,19–5,01 kgUKM/m³d arasında

değişen organik yükleme hızlarında yürütülmüştür. Çalışmada; inek gübresine meyve-sebze atıklarının karıştırılmasının, metan üretiminde tavuk gübresi karıştırılmasından daha verimli olduğu, inek gübresine eklenen meyve-sebze atıklarının oranının arttırılması ile metan üretim veriminin $0,23 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgUKM}_{\text{eklenen}}$ 'den $0,45 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgUKM}_{\text{eklenen}}$ 'e yükseldiği belirtilmiştir. İnek gübresine tavuk gübresinin karıştırılması ile reaktördeki serbest amonyak derişiminin artmasıyla bakteriyel faaliyetin durduğu, metan üretim verimi ve uçucu madde giderim veriminin düştüğü belirlenmiştir [64].

Koyun ve keçi gübrelerinin ayrı ayrı zeytin posası ile 100:0, 80:20, 60:40 ve 40:60 kütle oranlarında karışımlarının, 30°C 'de 40 günlük anaerobik işlem ile gübre türü ve gübrele karıştırılan zeytin posası kütle oranının biyogaz verimine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada biyogaz üretiminde koyun gübresinin tek başına kullanımının, keçi gübresinin tek başına kullanımından daha verimli olduğu ve her iki gübre için karıştırılan zeytin posası kütle oranındaki artışla biyogaz üretiminin azaldığı belirlenmiştir. 40 günlük anaerobik işlem sonucunda en fazla biyogaz üretim verimi ($62 \text{ Lbiyogaz/kg UKM}$) ve UKM giderim veriminin (% 58,2) koyun gübresinin tek başına kullanımı ile elde edildiği ve koyun gübresinin ısıl değerin $15,36 \text{ MJ/kgKM}$ olarak belirlendiği rapor edilmiştir [65].

Domuz üretim çiftliği atıksuyunun ($1,9\text{-}2,0 \text{ gKOİ/L}$, $1 \text{ 051-}1,2 \text{ gTKM/L}$), hacimce % 86 plastik çakıl halkalarla doldurulmuş 2 L 'lik anaerobik reaktörde, 35°C 'de ve 5 ile 10 günlük HRT'de anaerobik metan üretimi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda 10 günlük HRT'de % 65 KOİ, % 69 TKM ve % 70 UKM giderimi ile $0,23 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kg KOİ}_{\text{giderilen}}$ metan üretilmiştir. 5 günlük HRT'de ise %55 KOİ, % 57 TKM ve % 60 UKM giderimi sağlanarak $0,24 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{kgKOİ}_{\text{giderilen}}$ metan üretilmiştir. Çalışmada organik madde parçalanma veriminin yüksek HRT'de, metan üretim veriminin ise düşük hidrolik bekletme sürelerinde daha yüksek olduğu belirtilmiştir [66].

Taze tavuk gübresi santrifüjlenmiş, sulu kısmına (80 gKOİ/L), 4 L 'lik UBF reaktörde ve 35°C 'de anaerobik işlem uygulanmıştır. UBF reaktör, UASB reaktöre

yumuşak plastik liflerden dolgu eklenerek oluşturulmuştur. Deneyler 17 ve 41 günlük iki fazlı başlangıç ve 19 günlük yatışkın durum bölümlerinden oluşan toplam 77 günlük anaerobik işlem süresinde yapılmıştır. İlk başlangıç fazında 2,97 kgKOİ/m³d organik besleme hızı ile 10,04 saat HRT' de % 76,85 KOİ giderimi ve ortalama 173,93 Lbiyogaz/kgKOİ_{giderilen} verimle biyogaz üretilmiştir. İkinci başlangıç fazında ise 11,69 kgKOİ/m³d organik besleme hızı ile 16,45 saat HRT'de % 82,47 KOİ giderimi ve ortalama 395,3 Lbiyogaz/kgKOİ_{giderilen} biyogaz üretilmiştir. Anaerobik çalışmanın 58. gününden sonra ise 28,85 kgKOİ/m³d organik besleme hızı ile 18,73 saat HRT'de % 80,03 KOİ giderimi ve ortalama 437,34 Lbiyogaz/kgKOİ_{giderilen} verimle biyogaz üretilmiştir. Çalışma sonucunda ayrıca UBF reaktörün, anaerobik metan üretiminde reaktör performansını etkileyen parametreleri elimine ettiği, değişik tipte filtreler kullanılarak performansın artırılabilceği belirtilmiştir [67].

Domuz çiftliklerinde domuzların yatması için kullanılan çeşitli maddelerin anaerobik biyolojik parçalanabilirliklerinin araştırıldığı çalışmada, hammadde olarak, buğday samanı, arpa samanı ve pirinç kabukları kullanılmış ve mezofilik sıcaklıkta anaerobik işlemler uygulanmıştır. Çalışma sonucunda buğday samanının arpa samanından %60 daha fazla ve hızlı parçalanabildiği, arpa samanının ise domuz yatağı olarak kullanıldığında kullanılmamış arpa samanından yaklaşık % 40-50 daha fazla parçalanabildiği saptanmıştır. Pirinç kabuklarının ise % 20 den az parçalanabildiği rapor edilmiştir.

Özellikle buğday samanı gibi bu tür domuz yatağı olarak kullanılmış maddelerin çiftlik tipi anaerobik biyogaz üreteçlerinde verimli bir hammadde kaynağı olduğu ve bu maddelerin biyogaz üretiminde kullanımı ile kullanılmamış maddelere göre % 30 luk bir verim artışı sağladığı rapor edilmiştir[68].

16,0–17,6 g/L toplam katı içeren inek gübresinin, seramik halkalarla doldurulmuş aşığı akışlı anaerobik filtre reaktörde, 0,5-4,0 günlük alıkonma süresinde yapılan anaerobik işlemde, çözünmüş KOİ derişiminde % 55 ile % 87 arasında, çözünmüş BOİ derişiminde ise % 72 ile % 90 arasında giderim sağlanarak,

0,8-4,5 Lbiyogaz/LR ile 0,7-2,8 LCH₄/LR arasında değişen biyogaz ve metan üretim verimleri sağlandığı rapor edilmiştir [69].

At gübresinin, 0:1 1:4, 2:3, 1:1 ve 3:2 oranlarında inek gübresi ile karışımlarının, 3 L'lik fermentörde, 12 hafta süre ile 25 °C de biyogaz üretim verimi araştırılmıştır. Çalışma sonunda karışımlardan, inek gübresinin tek başına kullanıldığı çalışmadan 29,5 L biyogaz/kg_{gübre} üretim verimi sağlanırken, karışımlardan sırasıyla %2,7, % 4,1, % 4,7 ve % 4,4 daha düşük verimlerde biyogaz üretildiği rapor edilmiştir. 2 m³'lük biyogaz üretecinde yapılan 1 yıllık çalışma sonucunda, at gübresine 1:4 oranında inek gübresi karıştırılarak yapılan çalışmadan, sadece inek gübresinin kullanıldığı çalışmadan elde edilen ortalama biyogaz üretim verimlerinin birbirine yakın olusundan dolayı ev tipi biyogaz üreteçlerinde, inek gübresine kütlece %20 at gübresinin karıştırılmasının anaerobik sistem performansını etkilemeyeceği rapor edilmiştir [70].

İnek gübresi ile yemek atıklarının hacimsel olarak 100/10 oranında karıştırılarak hazırlanan hammaddenin anaerobik işleminde hammaddeye yağlı balık atıklarının karıştırılmasının anaerobik sistem verimine etkilerinin araştırıldığı çalışmada, inek gübresinin hacimsel olarak % 5 'i kadar yağlı atıkların karıştırılması ile sistem veriminin arttığı ancak 18 gKOİ/L oranında yağlı atıkların karıştırılmasının gaz üretimini durdurduğu belirtilmiştir [71].

50, 100 ve 150 gTKM/L derişimlerinde (reaktörde kütlece %5, % 10 ve % 15 TKM olacak şekilde) toplam katı madde içeren inek gübresinin sulu karışımlarına, üç farklı deney setinde, anaerobik reaktör karıştırma şeklinin biyogaz üretim verimine etkileri araştırılmıştır. Çalışmalar 35 °C de, 16,2 günlük hidrolik bekletme süresinde ve sırasıyla 3,1, 6,2 ve 6,3 gTKM/Ld'lük Toplam katı madde besleme hızlarında yapılmıştır. Çalışmada karıştırma şekli, üretilen biyogazın geri dönüşümü, dışardan mekanik karıştırma ve beslenen hammaddenin hareketi ile karıştırma olmak üzere üç farklı şekilde değiştirilmiştir. Çalışma sonunda, reaktörde kütlece % 5 TKM olduğu zaman, biyogaz üretim verimleri açısından, karıştırılan reaktörler ile karıştırılmayan reaktörler arasında etkili bir fark olmadığı ve 0,84-0,94 L_{biyogaz}/Ld biyogaz üretim

verimi ile 0,26-0,28 LCH₄/Ld metan üretim verimlerinin elde edildiği belirtilmiştir. Ancak kütlece % 10 ve % 15 toplam katı madde içeren reaktörlerde ise karıştırmanın etkili olduğu ve bu reaktörlerde dışardan mekanik karıştırma ile karıştırılmayan reaktörden elde edilen biyogaz üretim veriminden % 10-30 daha fazla bir biyogaz üretim veriminin elde edildiği belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca karıştırma ile biyogaz üretim veriminin artırılacağı ve reaktörde % 15 katı madde olduğu zaman, reaktörün karıştırılmasında biyogazın geridönüşümünün kullanılmasının etkili olmadığı rapor edilmiştir [72].

Tavuk mezbahane atıksuyundaki organik maddenin giderimi UASB reaktörde BOD₅ değişimi araştırılmıştır. Çalışma 3L'lik reaktörde sürdürülmüş ve 31kg BOD₅/m³d organik yükleme hızında, 3,5-4,5 gün hidrolik bekleme süresi ve 25-39 °C sıcaklıklarda %95 BOD₅ giderimi elde edilmiştir [73].

1 ve 2 gün oda sıcaklığında (18-20 °C) aerobik mikrobiyolojik asit oluşum aşamasından geçirilen tavuk gübresinin sulu kısmına (10,5-20,0 gKOİ/L, 8,9-15,8 gTKM/L, 8,1-14,7 gUKM/L ve pH=6,2-7,1), 35 °C'de, iki adet paralel 26 L'lik UASB reaktör ile anaerobik işlem uygulanmıştır. Reaktörler, organik besleme hızları 1-11 gKOİ/Ld aralığında artırılarak ve 1-2 gün HRT ile çalıştırılmıştır. Çalışma sonunda maksimum biyogaz üretim hızının 11 gKOİ/Ld organik besleme ile (%79-81 CH₄) 3,5-3,6 Lbiyogaz/L_{reaktör}d olduğu belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca %70-75 KOİ giderimi sağlanarak, tavuk gübresinden anaerobik metan üretiminde tavuk gübresinin sulu kısmının kullanılmasının daha iyi bir verim sağladığı ve UASB reaktörlerin bu tür atıklardan biyogaz ve metan üretiminde kullanılabileceği belirtilmiştir [74].

Taze tavuk gübresinin, tek başına ve 6 ay çukurda bekletilmiş tavuk gübresi ve anaerobik arıtım çamuru ile farklı oranlarda karıştırılarak, 35 °C'de, 160 mL'lik şişelerinde, 119 günlük alıkonma süresinde, farklı katı madde derişimlerinde (% 5-27 katı madde) metan üretim verimi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, taze tavuk gübresinin tek başına anaerobik işleminde, maksimum metan üretim veriminin (548 mLCH₄/gUKM_{giderilen}) kütlece % 5 katı madde olacak şekilde sulandırılan gübreden

elde edildiği rapor edilmiştir. Taze tavuk gübresinin, 6 ay bekletilmiş gübre ile karıştırılması ile metan üretim veriminin düştüğü belirlenmiş, anaerobik arıtma çamuru ile, kütlece % 10.3 katı madde olacak şekilde ve % 40 taze gübre, % 60 anaerobik arıtma çamuru olacak şekilde karıştırılmasının en uygun karışım olduğu belirtilmiştir. Çalışmada bu karışımla, 473 mLCH₄/gUKM_{giderilen} metan verimi olduğu rapor edilmiştir. Çalışmada ayrıca kullanılan gübrenin seyreltilmesinin reaktör performansını etkileyen en önemli faktör olduğu, organik yükleme hızındaki artışın organik maddelerin metana dönüşümünü düşürdüğü ve 250 mgNH₃/L ve üzeri derişimlerde amonyağın metan üretimini olumsuz etkileyerek durdurduğu belirtilmiştir [75].

Tavuk ve domuz gübresi karıştırılarak anaerobik işlem ile 200 mL biyogaz/gUKM_{giderilen} ve bu biyogazdan metan üretim veriminin 130 mL metan/g UKM_{giderilen} olduğu rapor edilmiştir [76].

Tavuk iftliği atıksuyunun (978 mgKOİ/L, 745 mgBOİ/L, 0,85 gAKM/L ve pH= 6,5), 3,5 L'lik UASB reaktörde, 30 °C'de ve 95 günlük alıkonma süresinde anaerobik arıtılabilirliği ve metan üretimi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda maksimum (% 78) KOİ gideriminin; 2,9 kgKOİ/m³d organik besleme hızı ve 13,2 saat HRT'de, ortalama biyogaz üretim veriminin ise 1.44 kgKOİ/m³d organik besleme hızında % 57 metan içeriği ile 0,26 m³biyogaz/m³d üretilbileceği belirlenmiştir [77].

Ankara Araştırma Enstitüsü'nde 1984–1986 yılları arasında yapılan çalışmada, 1 m³ kapasiteli reaktörde 30 °C'de, % 25 TKM ve % 65 UKM içeren tavuk gübresinden, 1 kg/d besleme hızı ile biyogaz üretim veriminin 99,6 Lbiyogaz/kggbre ve yaklaşık1,1 m³biyogaz/m³reaktr olduğu rapor edilmiştir [78].

Akışkan yataklı anaerobik reaktörde, inek gübresinin anaerobik işleminde organik maddenin hidrolizinin artırılması amacıyla iki farklı yöntem uygulanmıştır. Bunlardan birisi akışkan yataklı reaktör içerisindeki dolgu malzemesinin gözenekliliğinin, fıştık kabukları kullanılarak artırılması, diğeri ise anaerobik

reaktörün kahverengi çürükçül mantar ile anaerobik reaktör atıklarının kullanılarak aşılmasıdır. Çalışma sonunda, reaktör gözenekliliğinin artırılması ve aşı olarak ta kahverengi çürükçül mantar yada anaerobik reaktör atıklarının kullanılması ile uçucu yağ asitlerinde (VFAs) % 15 (0,132 den 0,152 gUYA/g_{kuru gübre}'ye) ve çözünmüş KOİ'de ise % 8 (0,172 dan 0,185 gKOİ/g_{kuru gübre}'ye) bir artış sağlandığı rapor edilmiştir [79].

İnek ve domuz gübresinin metan üretim verimleri teorik ve deneysel olarak saptanıp sonuçların değerlendirildiği çalışmada, inek ve domuz gübrelerinin teorik metan üretim verimleri sırasıyla 469 LCH₄/kgUM ve 516 LCH₄/kgUM olarak hesaplanırken, inek ve domuz gübrelerinin deneysel metan üretim verimleri sırasıyla 148 LCH₄/kgUM ve 356 LCH₄/kgUM olarak saptanmıştır.

Çalışmada inek ve domuz gübrelerinin teorik metan üretim verimleri Bushwell formülü kullanılarak ve gübre kompozisyonundaki maddelerin derişimleri üzerinden, UM_{lipid} (C₅₇H₁₀₄O₆), UM_{protein} (C₅H₇O₂N), UM_{karbonhidrat} (C₆H₁₀O₅), UM_{lignin} (C₆H₁₀O₅) ve UM_{UYA} (C₂H₄O₂) kimyasal yapıları kullanılarak hesaplanmıştır. İnek gübresinde lignin ve selüloz gibi beslenmeden kaynaklanan ve biyolojik olarak parçalanması zor olan maddelerin yüksek miktarlarda bulunmasından dolayı inek gübresinin teorik metan üretim verimi düşük, bunun yanında domuz gübresinde protein ve lipid gibi maddelerin bol bulunmasından dolayı ise domuz gübresinin teorik metan üretim verimi daha yüksek olduğu rapor edilmiştir [80].

2.1.3.4. Eysel atıklar

Mekanik olarak ayrılmış evsel katı atığın sulu kısmının (pH=4.2 ve 235 gKOİ/L), 200 L'lik CSTR reaktör ve 50 L'lik UFAF ile iki aşamalı anaerobik arıtımı araştırılmıştır. CSTR reaktör, 40 °C'de 5 ay boyunca 9.8 kgKOİ/m³d organik yükleme hızı ile çalıştırılmış ve 24 saat HRT'de % 68 KOİ giderimi ve % 47 metan içeren 1,1 m³biyogaz/kgUKM_{giderilen} (40 m³biyogaz/m³_{reaktör}d) biyogaz üretim verimi sağlanmıştır. İkinci aşamada ise CSTR çıkış suyu UFAF reaktöre verilerek biyogaz üretim veriminin artırılması araştırılmış ve UFAF reaktörde, 6 gün HRT'de %38 KOİ

giderimi ve % 61 metan içeren 0,5 m³biyogaz/kgUKM_{giderilen} (1,8 m³biyogaz/m³_{reaktör}d) biyogaz üretilmiştir. Böylece iki aşamalı anaerobik sistemde toplam % 80 KOİ giderimi sağlanmış ve sistemden çıkan atıkların kokusuz ve kompost işlemine uygun nitelikte olduğu belirtilmiştir [81].

Hindistan'da yapılan bir çalışmada, kağıt üretim endüstrisinde kullanılan hammaddenin yıkanmasından kaynaklanan atıksuyun arıtımında kullanılan geleneksel anaerobik lagünler, anaerobik UASB reaktör ile değiştirilmiştir. Böylece hem enerji üretimi hem de sera gazlarının azaltılması hedeflenmiş ve UASB tesis iki adet 5 ML kapasiteli reaktörden oluşturulmuştur. Bu tesiste, günde 12 ML atıksu, 5,75 kgKOİ/m³d organik besleme hızında, 20 günlük Hidrolik bekletme süresinde anaerobik olarak parçalanarak % 82-85 KOİ giderimi sağlanarak 520 L_{biyogaz}/kgKOİ_{giderilen} biyogaz üretim verimi sağlanmıştır. Böylece tesis 9 ayda 2,14 ML petrole eşdeğer enerji üreterek, 64 GgCO₂ 'in atmosfere verilmesini önlemiştir. Ayrıca geleneksel yöntemden UASB reaktöre geçiş ile 2,1 Gg CH₄'e eşdeğer olan 43,8 Gg CO₂ üretilmesi de önlenmiştir [82].

Hindistan'da yapılan bir başka çalışmada, çeşitli endüstriyel organik atıkların biyogaz üretim verimleri istatistiksel olarak araştırılmıştır. Çalışmada, Hindistan'daki şeker ve kağıt endüstrileri ile mezbahane ve mandıra atıklarının anaerobik işlemi ile yılda 2,97 TWh elektrik enerjisine eşdeğer enerjinin üretilebileceği ve bu enerjinin de 565 MW'lık enerji santralinde üretilebilecek enerjiye eşdeğer olduğu rapor edilmiştir [83].

Kore'de yapılan çalışmada, kütlece % 15-30 toplam katı madde içeren katı atık (karışık yemek atığı) ile bu atığın bileşenlerinin (pişmiş et, kaynamış pirinç, taze lahana ve kontrol olarak selüloz) biyokimyasal metan üretim verimleri ve stokiometrik parçalanabilirlikleri araştırılmıştır. Çalışmada, biyokimyasal metan üretim verimlerinin, pişmiş et, selüloz, kaynamış pirinç, taze lahana ve karışık yemek atıkları için sırasıyla 482, 356, 294, 277 ve 472 mLCH₄/gUKM_{eklenen} olduğu belirlenmiştir.

Bu atıklardan saptanan metan üretim verimleri ile maddelerin elementel analizlerinden, metan oluşum tepkimesinden teorik olarak hesaplanan metan üretim verimleri karşılaştırıldığında, teorik olarak hesaplanan metan üretim verimlerinin, pişmiş et, selüloz, kaynamış pirinç, taze lahana ve karışık yemek atıkları için sırasıyla %82, %92, %72, %73 ve %86'sının deneysel olarak üretilebileceği saptanmıştır [84].

Evsel atıksuyun (3 000 mgKOİ/L), 21.5 L'lik UASB reaktörde, 11 kgKOİ/m³d organik besleme hızı ve 4.7 saat HRT'de 178 gün süreyle anaerobik işlemi araştırılmıştır. Reaktör, 178 günlük fermantasyon süresince, 57 gün 25 °C'de, 36 gün 22 °C'de, 31 gün 19 °C'de, 29 gün 16°C'de ve son 25 gün 13 °C'de çalıştırılmıştır.

Çalışma sonucunda sıcaklığın düşürülmesi ile KOİ gideriminin % 70'den % 64'e, biyogazın metan içeriğinin ise % 60'dan % 35'e düştüğü bulunmuştur. Üretilen metanın, giderilen KOİ' ye oranı ise 25 °C' de 0,26 LCH₄/gKOİ iken 13 °C' de 0,16 L CH₄/gKOİ'ye düşmüştür. Çalışmada, evsel atıksuyun düşük sıcaklıklarda anaerobik işlemlerde biyogaz ve metan üretim verimleri açısından verimli olmadığı rapor edilmiştir [85].

2.1.4. Biyogaz Bileşenlerinin Özellikleri

2.1.4.1. Metan (CH₄)

Çizelge 2.2. Metanın Bazı Özellikleri [86].

| Özelik | Birim | Değer |
|------------------------------------|-------|--------|
| Mol kütlesi | g/mol | 16,0 |
| Ergime sıcaklığı | °C | -182,5 |
| Normal Kaynama sıcaklığı (0.1 MPa) | °C | -161,4 |
| Kritik sıcaklık | °C | -82,4 |
| Kritik basınç | MPa | 4,58 |

Metan; oda sıcaklığında gaz halde, renksiz, kokusuz, havadan hafif, suda çözünmeyip eter ve alkolde çözünen, doğalgaz olarak bilinen gazın temel bileşeni

olan yanıcı bir gazdır. Metan $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ekzotermik reaksiyonu ile yanarak, STP' de 1 m^3 metan 37,3 MJ ısı enerjisi vermektedir. Metanın bazı özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmektedir.

2.1.4.2. Karbon dioksit (CO_2)

Karbondioksit oda sıcaklığında ve açık hava basıncında (0,1 MPa) gaz halde, havadan hafif, suda çözünerek karbonik asit H_2CO_3 oluşturan renksiz bir gazdır. Karbondioksitin bazı özellikleri Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Karbondioksitin Bazı Özellikleri [86].

| Özelik | Birim | Değer |
|------------------------------------|----------------------------------|-------|
| Mol Kütlesi | g/mol | 44,01 |
| Sıvı Halde Yoğunluğu (-16,7 °C'de) | kg CO_2 /m ³ | 1,014 |
| Gaz Halde Yoğunluğu (21,1 °C'de) | kg CO_2 /m ³ | 1,833 |
| Ergime Sıcaklığı | °C | -57,5 |
| Normal Kaynama Sıcaklığı (0,1 MPa) | °C | -78,4 |
| Kritik Sıcaklık | °C | 31,1 |
| Kritik Basınç | MPa | 7,30 |
| Sudaki Çözünürlüğü (20 °C'de) | vol/vol | 0,9 |
| Buharlaşma Isısı (0°C'de) | kJ/kg | 234,5 |

2.1.4.3. Hidrojen sülfür (H_2S)

Hidrojen sülfür; çürük yumurta kokusuna benzer kokuda, renksiz bir gazdır. H_2S 'in bazı özellikleri Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Hidrojen Sülfürün Bazı Özellikleri [86]

| Özelik | Birim | Değer |
|--------------------------------------|---------------------------|-------|
| Mol Kütlesi | g/mol | 34,08 |
| Gaz Halde Yoğunluğu (25 °C, 0,1 MPa) | g H_2S /L | 1,393 |
| Ergime Sıcaklığı | °C | -85,5 |
| Normal Kaynama Sıcaklığı (0,1 MPa) | °C | -60,7 |
| Kritik Sıcaklık | °C | 100,4 |
| Kritik Basınç | MPa | 8,89 |

2.1.4.4. Hidrojen (H₂)

Hidrojen, renksiz, kokusuz, zehirsiz, boğucu, aşırı derecede yanıcı ve parlayıcı bir gazdır. Hava ile parlama derişimi (L/L) %4–%74,5'dir. Bilinen en hafif gazdır. Havanın yaklaşık % 0,07'si yoğunluğuna sahiptir. Hidrojen, Hidroklorik asit ve metanol gibi çeşitli organik maddelerin üretimi ile roket yakıtı olarak kullanılmaktadır. Hidrojenin bazı özellikleri Çizelge 2.5.'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Hidrojenin Bazı Özellikleri [86]

| Özelik | Birim | Değer |
|--------------------------------------|--------------------|---------|
| Mol Kütlesi | g/mol | 2,016 |
| Gaz Halde Yoğunluğu (15 °C, 0,1 MPa) | gH ₂ /L | 84,0 |
| Ergime Sıcaklığı | °C | -259,2 |
| Normal Kaynama Sıcaklığı (0,1 MPa) | °C | -252,87 |
| Kritik Sıcaklık | °C | -239,9 |
| Kritik Basınç | MPa | 1,283 |

2.1.5. Metanın Kullanım Alanları

Biyogazın enerji kaynağı olarak kullanılması bileşimindeki metan ve karbon dioksitin içeriğine bağlıdır. Öyle ki biyogazın ısı değeri metanın yanmasından kaynaklanmakta, karbon dioksitin ısı değere bir katkısı olmadığı gibi yanma sonucu açığa çıkan enerjinin bir kısmı CO₂'in ısı kapasitesine bağlı olarak CO₂'in ısınma ısısı olarak kaybolmaktadır. % 99 CH₄ içeren biyogazın (doğalgaz) ısı değeri 37,3 MJ/m³ (STP) iken % 65 CH₄ içeren biyogazın ısı değeri 24,0 MJ/m³ olarak değişmektedir [87]. Bu özellikleri ile biyogaz metan içeriğine göre evlerde mutfak, aydınlatma, doğal gaz olarak ve araçlarda yakıt olarak kullanılabilir [12].

Biyogaz diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında ise (Çizelge 2.6.) yine temiz bir yakıt olduğu ve doğalgaz yakma sistemlerinde kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

Son yıllarda biyogazla ilgili çalışmalar, biyogazdan elde edilecek enerjinin artırılması ve değerlendirilmesi yönüne kaymaktadır. Bu amaçla biyogazdaki

CO₂'nin giderilip biyogazın metan içeriğinin artırılması, böylece biyogazın çeşitli motorlarda yakıt olarak kullanılması gibi çalışmalar yapılmaktadır.

Çizelge 2.6. Çeşitli Yakıtların Isıl Değerleri [87].

| Yakıt Türü | Üst Isıl Değeri | |
|-----------------------------------|------------------|-------|
| | MJ/L | MJ/kg |
| Propan (STP) | 25,5 | 50,2 |
| Bütan (STP) | 28,7 | 49,6 |
| Gazolin | 34,8 | 47,1 |
| Dizel fuel | 38,7 | 45,6 |
| Fuel Oil (No:2) | 39,0 | 43,2 |
| Doğal gaz (% 99 CH ₄) | 37,3* | 52,0 |
| Biyogaz (% 65 CH ₄) | 24* | 33,5 |
| Kömür | | |
| Bitümlü | | 32,6 |
| Linyit | | 14,0 |
| Odun | | 19,8 |
| Elektrik | 3,6 ^s | |

*MJ/m³ ; ^s MJ/ kW

Dizel motorlarda biyogazın yakıldığı çalışmada biyogazın CO₂ içeriğinden dolayı diğer dizel yakıtlardan daha az yanma verimi sağladığı, biyogazdaki CO₂'nin dizel motorların çalışma veriminde en önemli dezavantaj olduğu belirtilirken [39], bir başka çalışmada biyogazın yakıt hücreli güç tesislerinde kullanılabilceği ve böylece küçük yakıt hücreli güç tesisleri ile çiftlik tipi biyogaz üreteçlerinin elektrik enerjisinin sağlanabileceği belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca biyogazın karbon dioksit içeriğinin, metanın tamamının yanmasında pozitif bir etkisinin olduğu da rapor edilmiştir [88].

Tek silindirli içten yanmalı motorda, doğalgazla %0–40 oranlarında CO₂ karıştırılarak gaz karışımı yakılmış ve doğalgazdaki CO₂ içeriğinin artması ile motor performansının, ısıl verimin, eksoz sıcaklığının ve motor gücünün azaldığı, çıkış gazındaki yanmamış hidrokarbonların (HC) ve azot oksitlerin (NO_x) arttığı belirlenmiştir [89].

Krater yatakta biyogazın yakılması çalışmasında ise hacimce % 7 CH₄ (% 93 CO₂) içeren biyogazın bile krater yatakla kolaylıkla yakılabileceği belirlenmiştir [90].

Biyogazın yakılması ile ilgili çalışmalar sürdürülürken, diğer yandan biyogazın içeriğindeki CO₂'nin; uzaklaştırılması için kimyasal ayırma, membran ayırma ve aktif karbon ve hindistan cevizi kabuğu gibi doğal materyaller gibi çeşitli adsorbantlarla adsorblama gibi yöntemlerin de kullanıldığı da bilinmektedir [91].

Biyogazdaki CO₂'in uzaklaştırılması ve biyogazdaki CH₄ derişiminin artırılarak ısıl değerinin yükseltilmesi amacıyla çalışmalar sürdürülmektedir.

Biyogazın metan içeriğinin artırılması amacıyla, % 62,6 CH₄ içeren biyogaz özdeş boşluklu elyaf modüllerden, farklı basınç ve akış hızlarında iki farklı deneyle geçirilmiştir. İlk deneyde biyogaz 2,4–2,8 ile 10–4 m³/s hacımsal akış hızı ve 3,6 MPa basınç ile, ikinci deneyde ise 1,7–1,9 ile 10–4 m³/s akış hızı ve 2.9 MPa basınçla elyaf modüllerden geçirilmiş ve biyogazın metan içeriği ilk deneyde % 92'ye, ikinci deneyde ise %95'e çıkarılmıştır. Membran ile ayırmada biyogazın metan içeriği % 90'ın üzerine çıkarılabileceği ve elektrik enerjisi üretiminde kullanılabileceği belirtilmiştir [92].

Gaz tutucu adsorban maddelerle yapılan çalışmada ise İtalya'nın Napoli kentinde bol miktarda bulunan bir tür volkanik kül olan Tufo Giallo Napoletano (TGN) gibi asidik gazlara seçici adsorban maddelerin kullanımı ile biyogazdaki CO₂'nin uzaklaştırılabileceği belirtilmektedir. TGN ile yapılan çalışmada, biyogaz TGN dolu adsorblama kulesinden 200 cm³/min hacımsal akış hızı ile 31 min ve 100 cm³/min akış hızı ile 75 min geçirilmiş ve deneylerde biyogazın metan içeriği sırasıyla % 89 ve % 98'e çıkarılmış ve biyogazdaki H₂S tamamen giderilmiştir [93].

Biyogazdaki H₂S in uzaklaştırılması ve çıkış suyu kalitesinin artırılması amacıyla UASB ve damlatmalı filtre ile atıksu arıtan tesiste, kafes örgülü sabit yataklı reaktör biyogaz arıtımı amacıyla kullanılmıştır. Reaktör, alttan UASB de

üretilen biyogaz 0,14–0,39 m³/h akış hızıyla verilirken üstten de damlatmalı filtre çıkış suyu, 9,4–26 L/m²d hidrolik yükleme hızı ile verilerek çalıştırılmıştır. Damlatmalı filtre çıkış suyunun reaktöre püskürtülmesi ile reaktör yüzeyinde biyofilm oluşmuş ve metan üreten bakteriler tarafından çıkış suyundaki renk ve koku oluşturan azot (N) ve fosforlu (P) bileşikler parçalanmıştır. Çalışma sonucunda, biyogazdaki H₂S derişiminin, 1,2–2,5 g/L'den 2 g/L'nin altına düşürüldüğü rapor edilmiştir [94].

2.1.6 Anaerobik İşlemi Etkileyen Değişkenler

Anaerobik sistemlerde sistem verimi, sistemde bulunan mikroorganizma derişimi ve sistemin işletim koşullarına bağlıdır. Sistemdeki mikroorganizmaların üremelerini etkileyen faktörler, sıcaklık, pH, besin elementleri ve sistemdeki toksik maddelerdir. Sistemin işletimi ile ilgili faktörler ise alıkonma süresi, kütleli madde besleme hızı ve ortamdaki katı madde derişimidir.

Mikroorganizmalar üzerinde etkili faktörlerin uygun koşulları, konularla ilgili yapılan çalışmalar ile kolaylıkla belirlenmekte ve uygulanmaktadır. Ancak anaerobik sistemlerin işletimi ile ilgili faktörler ise kullanılan hammaddeye göre değişmekte ve anaerobik işlem veriminin artırılmasında bu faktörlerin optimumlarının belirlenmesi daha önem kazanmaktadır. Anaerobik işlemleri etkileyen faktörler ve bunlarla ilgili yapılmış çalışmalar alt başlıklar halinde özetlenmiştir.

2.1.6.1. Sıcaklık

Sıcaklık; biyolojik sistemlerde, mikroorganizmaların büyüme hızında, mikroorganizma üretim hızında ve substrat tüketim hızında etkili olduğundan anaerobik sistemlerde en önemli parametrelerden biridir. Anaerobik işlemlerde sıcaklığın etkileri ile ilgili yapılmış çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

İnek ve domuz gübrelerinin anaerobik işlemleri, alışılmış anaerobik sıcaklık aralıkları olan mezofilik (30–35°C) ve termofilik (50–55°C) sıcaklıklardan farklı olarak, Psikofilik (5–20°C) ve ileri termofilik (55–82°C) sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda hem inek hem de domuz gübresinde yüksek ve düşük sıcaklıklarda farklı mikroorganizma gruplarının geliştiği, metanojenik mikrobiyal kütlelerin ise 5°C'de inek gübresinde daha aktif olduğu ve termofilik asidojenik mikroorganizmaların ise yüksek sıcaklıklarda daha aktif oldukları belirlenmiştir. Bu verilerden yola çıkarak hayvan gübrelerinin anaerobik işleminde; 1- yüksek sıcaklıkta asidojenik fermantasyon, 2- katı ve sıvı fazların ayrılıp, sıvı faza düşük sıcaklıklarda metanojenik fermantasyon uygulanmasından oluşan iki aşamalı anaerobik sistemin kullanılması ile sistemin enerji gereksiniminin azaltılabileceği rapor edilmiştir [25].

Farklı hayvan gübreleri ve bitki atıklarının metan üretim verimleri kübik fermenterde, ortam sıcaklığı ve 35°C de araştırılmıştır. Çalışmada sıcaklığın ortam sıcaklığından 35°C ye artırılması ile hem biyogaz üretim verimi hem de biyogazın metan bileşimi artmış ve metan bileşimi %57 ile % 65 arasında değişmiştir. Bunun yanında çalışmada, metan üretimi açısından en verimli hayvan gübresinin inek gübresi, en verimli tarımsal atığın ise zeytin üretim atığı olduğu belirlenmiştir. Anaerobik reaktörden çıkan maddenin toprak iyileştirici olarak, üretilen biyogazın da su ısıtma, direk olarak yakma ve evde kullanılacak elektriği üretmek için pistonlu üreteçlerde kullanılabileceği ve 4–5 kişilik bir çiftlik ailesinin aydınlatma ve mutfakta kullanılacak enerji için 16 m³ biyogazın yakılmasından elde edilecek enerjinin yeterli olacağı belirtilmiştir [95].

Sıcaklığın asetatin metana dönüşümüne etkisinin araştırıldığı çalışmada 15–45 °C arasında değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerde, alıştırma (log) fazı sonunda maksimum biyokütle derişiminin (100 mg/L), maksimum asetat dönüşüm hızının (0,08 mmol asetat/mg_{kurukütle}d) ve dönüşen asetat kütle başına üretilen maksimum kuru mikroorganizma kütlelerinin (1,0-1,1 mg_{biyokütle}/mol_{asetat}), 35 °C'de gerçekleştiği rapor edilmiştir [96].

Sıcaklığın ve alıkonma süresinin organik maddelerin anaerobik fermantasyonuna etkisinin araştırıldığı çalışmada, uygulanan tüm alıkonma sürelerinde, 40 °C ve 60 °C'de biyogaz üretim verimi ve KOİ giderim verimlerinin maksimum olduğu rapor edilmiştir. Ancak 60 °C'de yapılacak çalışmaların ısıtma gereksiniminden dolayı ve 40 °C'den yüksek sıcaklıklarda üretilen biyogazdaki metan içeriğinin azalmasından dolayı, anaerobik işlemin 30–40 °C arasındaki sıcaklıklarda yapılmasının uygun olacağı belirtilmiştir [97].

Kağıt hamuru üretiminden çıkan atıksuyun anaerobik işleminde, sıcaklık değişimlerinin metan üretimine etkileri, birisi termofilik (55 °C), diğeri mezofilik (35 °C) iki adet UFAF reaktörde 488 günlük alıkonma süresinde araştırılmıştır. Reaktörler; 1.95 kgKOİ/m³d organik besleme hızında ve sıcaklık değişimlerinin reaktör performansına etkilerinin anlaşılabilmesi için 448. günden sonra, mezofilik reaktörün sıcaklığı 448–458 günler arası oda sıcaklığına (18–24 °C) daha sonra 15 gün 35 °C'de, 476nci günden sonra 5 gün 45 °C'de, 5 gün 55 °C'de ve son 12 gün tekrar 35 °C'de, termofilik reaktör ise 448–458 günler arası 45 °C'de, daha sonra 5 gün 35 °C'de, 5 gün 55 °C'de, 476–486 günler arası 65 °C'de ve son 12 gün tekrar 55 °C'de araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, reaktörlerde sıcaklık düşüşlerinde biyogaz üretim miktarlarında azalma, düşük KOİ giderimi, çıkışta yüksek AKM ve reaktörlerde uçucu yağ asitleri birikimi gözlenmiştir. Reaktörlerin sıcaklıkları optimum sıcaklığa getirildiğinde ise mikroorganizmaların birkaç günde tekrar ortama alıştıkları, termofilik mikroorganizmaların sıcaklık değişimlerine, mezofilik mikroorganizmalardan daha çabuk uyum sağladıkları belirtilmiştir. Biyogaz üretim miktarının ise sıcaklık artış ve azalmalarında azaldığı, sıcaklığın tekrar optimum sıcaklıklara getirilmesi ile maksimuma ulaştığı belirtilmiştir [98].

Domuz gübresinin anaerobik işlemi için reaktör tasarımına temel tasarım verilerinin belirlenmesi amacıyla, domuz gübresinden biyogaz ve metan üretim verimlerine, anaerobik işlemde farklı sıcaklıklar ve şok sıcaklıklar ile yükleme hızlarının etkileri araştırılmıştır. Çalışmada anaerobik işlem sıcaklıkları 25, 30 ve 35 °C olarak ve hacimsel yükleme hızları, reaktör hacminin % 5, % 10, % 20 ve % 40 ı olacak şekilde seçilmiştir. Metan üretim verimi ise 35 °C'de yapılan çalışmadan elde

edilen verim ile karşılaştırıldığında; 25 °C 'de %17, 30 °C'de ise %3 daha az bir verim alınmış ve 25, 30 ve 35 °C için eklenen birim uçucu katı madde başına sırasıyla 327, 389 ve 403 mL CH₄/gUKM elde edilmiştir.

Domuz gübresinin elementel analizinden elde edilen teorik biyogaz ve metan üretim verimleri standart sıcaklık ve basınçta, parçalanmış birim uçucu katı madde kütlesi başına 1,12 L biyogaz/gUKM ve 0,724 L CH₄/gUKM olarak hesaplanmıştır. Çalışma sonunda sıcaklık artışlarında metan içeriğinin arttığı, şok sıcaklık değişimlerinde 35 °C'den 30 °C'ye iniş ve ardından 32 °C'ye yükseliş ile biyogaz üretim veriminde azalma gözlemlenmiş ancak sistemin hemen kendini normal performansına döndürdüğü ve kalıcı hasar oluşmadığı rapor edilmiştir [99].

Çalışmalardan ve verilerden de anlaşılacağı gibi anaerobik sistemlerle çalışılırken, maksimum biyogaz ve metan üretim verimi için sistemdeki mikroorganizmaların yaşaması için gerekli optimum sıcaklığın ayarlanması gerekmektedir. Bu optimum sıcaklık aralıkları ise mezofilik mikroorganizmalar için 30-40 °C, termofilik mikroorganizmalar için 55-60 °C'dir [100].

Anaerobik işlemlerde sistem sıcaklığı, kullanılacak hammadde ile yapılan deneylerden elde edilecek optimum koşullar göz önünde bulundurularak belirlenmeli, sistem bu koşullara göre oluşturulmalı ve sistemin söz konusu sıcaklığı ısı yalıtımı veya ısıtma ile korunmalıdır.

2.1.6.2. pH

pH, anaerobik sistemlerde, mikroorganizmaların yaşaması ve substratın suda çözünürlüğü üzerinde etkilidir. Ancak anaerobik sistemlerde birbirine bağlı, farklı türlerden mikroorganizmaların bulunmasından dolayı sistemi optimum bir pH aralığında tutmak gerekmektedir. Metan bakterileri için optimum pH aralığı 6,5–8,2'dir. Buna karşılık anaerobik sistemlerde baskın grup olan asit bakterileri 5,5–6,5 pH aralığında yaşamaktadırlar. Bundan dolayı, anaerobik sistemlerde pH her iki grubun yaşayabileceği optimum aralık olan 6,5–7,5 aralığında tutulmaktadır [36].

Aritma çamurunun kararlı hale getirilmesi için uygulanan anaerobik işlemlerde, pH ve nem içeriğinin etkilerinin araştırıldığı çalışmada metan üretim veriminin ($\text{mLCH}_4/\text{g}_{\text{kurumadde d}}$), tüm nem içeriklerinde ve pH 7 de maksimum olduğu rapor edilmiştir [101].

Anaerobik sistemlerde, sistemin başlangıç pH'ı alıkonma süresinin 5nci gününe kadar değişmemekte, 5nci günden sonra sistemde oluşan organik asitlerden dolayı hızlı bir düşüş göstermektedir. Fermantasyonun 5nci ile 17nci günleri arasında pH'da küçük dalgalanmalar görülmektedir. Bunun nedeni, fermantasyonun 17nci günden sonra organik asitlerin metana dönüşmesiyle pH'ın yükselmesi ve asit oluşumu ile pH'ın düşüşüdür. Sistemde metan üretiminin başlamasıyla, oluşan organik asitler sistemde beklemeden metana dönüşmekte ve pH bundan sonraki aşamada başlangıç pH'ına yaklaşmakta ve küçük dalgalanmalarla belirli pH aralığında sabit kalmaktadır [35].

2.1.6.3. Besin elementleri

Bütün biyolojik sistemlerde mikroorganizmaların üreme ve yaşamaları için gerekli temel besin elementleri (C, N, P, K) ve diğer iz elementlerin bulunması gerekmektedir.

Hayvansal atıklarda, besin maddeleri yeterli derişim ve uygun besin maddesi oranlarında bulunmaktadır. Ancak bazı tarımsal atıklarda (saman, ot, vb.) bu elementlerden bazıları yeterli miktarlarda bulunmamaktadır. Bundan dolayı anaerobik sistemlerde, besin element derişimleri kullanılan hammaddeye göre ayarlanmalıdır [102].

Anaerobik mikroorganizmalar için gerekli besin elementleri Çizelge 2.7.'de verilen derişimlerde, C/P (karbon/fosfor) kütleli oranının 150/1, C/N (karbon/azot) kütleli oranının ise 15/1-45/1 arasında (en uygun oran: 30/1) olması gerekmektedir [37].

2.1.6.4. Kütlesel organik madde besleme hızı

Kütlesel organik madde besleme hızı, reaktöre birim zamanda verilen maddenin kütlesidir. Anaerobik çalışmalarda ise genellikle birim zamanda reaktöre verilen uçucu madde kütlesi olarak kullanılmaktadır. Reaktöre beslenen uçucu madde ise askıda katı madde ve suda çözülmüş madde olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır.

Çizelge 2.7. Anaerobik Mikroorganizmalar İçin Gerekli Besin Elementleri ve Derişimleri [103]

| Kimyasal Madde | Derişim mg/L | Kimyasal Madde | Derişim mg/L |
|---|--------------|--|--------------|
| CH ₃ COOH | 2 700 | CuSO ₄ .5H ₂ O | 0,012 |
| NH ₄ HCO ₃ | 3 450 | AlK(SO ₄) ₂ .12H ₂ O | 0,012 |
| NaCl | 140 | H ₃ BO ₃ | 0,012 |
| K ₂ HPO ₄ | 69 | Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O | 0,012 |
| KH ₂ PO ₄ | 69 | Pridoksin hidroklorür | 0,023 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 69 | Tiamin hidroklorür | 0,012 |
| NaHCO ₃ (Tampon) | 2 780 | Riboflavin | 0,012 |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | 32 | Nikotinik asit (Niasin) | 0,012 |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 18 | p-amino Benzoik asit | 0,012 |
| FeSO ₄ .7H ₂ O | 4,7 | Lipoik asit | 0,012 |
| MnSO ₄ .H ₂ O | 0,6 | Biotin | 0,005 |
| N(CH ₂ COOH) | 1,7 | Folik asit | 0,005 |
| CoCl ₂ .6H ₂ O | 0,12 | ZnSO ₄ .7H ₂ O | 0,12 |

Askıda organik maddenin, reaktörlere yüksek derişimde beslenmesi reaktör hacmini küçülteceğinden, mühendislik açısından dolayı tercih edilmektedir. Ancak hayvansal atıkların askıda katı madde derişiminin yüksek olmasından dolayı hayvansal atıkların anaerobik parçalanmasında sınırlayıcı bir parametre olmaktadır. Reaktördeki askıda katı maddenin yüksek oluşu, biyokimyasal tepkimelerde olayların katı yüzeyinden iç kısımlara doğru ilerlemesinden dolayı biyokimyasal tepkimelerin yavaş yürümesine, gaz üretim veriminin düşük olmasına ve reaktörde kırılmayan kabuk oluşumuna neden olmaktadır. Bu da reaktörün işletimini güçleştirmekte ve mekanik karıştırma gerektirmektedir. Reaktöre verilen uçucu maddenin suda çözülmüş şekilde bulunmaları ise hem aynı reaktör hacmine daha yüksek derişimde organik madde besleme olanağı ile daha fazla organik maddenin

dönüşümünü sağlayacak, hem de uçucu organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından daha kolay ve çabuk parçalanacağından gaz üretim verimini artıracak ve alıkonma süresini azaltacaktır.

Yapılan çalışmalarda, askıda katı madde içeren atıkların suda çözünmüş yapıya dönüştürülmesine ve olayların biyogaz üretim verimine etkisinin hangi yönde olduğunun saptanmasına çalışılmıştır. Konuyla ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Burada bazı çalışmalara yer verilmiştir.

Domuz gübresinin anaerobik arıtımında organik yükleme hızının, organik madde giderimi ve metan üretimine etkileri, 4 adet 20 L'lik akışkan yataklı reaktörde araştırılmıştır. Reaktörlere destek malzemesi olarak 4 kg (7 L) granül aktif karbon doldurulmuştur. Reaktörler, 0,24–9,11 g BOİ₅/L ve 0,78–10,40 gKOİ/L aralıklarındaki BOİ₅ ve KOİ derişimlerinde ve sırasıyla 10, 20, 30 ve 40 mL/min besleme hızlarında ve 35 °C'de çalıştırılmıştır. Çalışma sonunda metan üretim veriminin organik yükleme hızı artıçça arttığı ancak üretilen biyogazın metan içeriğinin azaldığı belirlenmiştir. Organik yükleme hızının artırılmasıyla üretilen metan miktarının, teorik olarak hesaplanan metan miktarının % 43'ünden, % 71'ine çıktığı, 4 gKOİ/L'den yüksek organik yükleme hızlarında biyogazın metan içeriğinin % 70'in altına düştüğü, maksimum BOİ₅ gideriminin (% 60), en yüksek yükleme hızında (10,4 gKOİ/Ld) ve maksimum KOİ gideriminin (% 60) ise 2 gKOİ/Ld organik yükleme hızında sağlandığı belirtilmiştir [104].

Domuz gübresinin farklı UKM ve organik katı besleme hızlarında anaerobik işleminde, organik besleme hızında (kgKOİ/m³d) artış ile KOİ'nin metana dönüşümünün azaldığı, UKM besleme hızındaki artış ile metan üretim hızının (m³CH₄/m³d) arttığı ancak metan üretim veriminin (m³CH₄/kg UKM_{eklenen}) azaldığı belirtilmektedir [105].

Buradan da anlaşılacağı gibi anaerobik işlemlerde UKM kütesel besleme hızları oranları, kullanılan hammaddenin değişik UKM ve KOİ derişimlerinde çalışmalar yapılarak üretilen maksimum biyogaz verimine göre belirlenmelidir.

2.1.6.5. Toksik maddeler

Anaerobik proseslerde, işlem verimini etkileyen en önemli parametrelerden birisi de sistemdeki mikroorganizmaların üreme ve yaşamasını (özellikle de metan bakterilerinin üremesini) engelleyen toksik maddeler ve derişimleridir. Anaerobik işlemlerde toksik etki gösteren maddeler inorganik alkali, toprak alkali, ağır metal kanyonları, amonyum azotu ve sülfürdür. Bu tür maddeler, kullanılan hammaddeden gelebildiği gibi reaktör içerisinde yürüyen biyokimyasal olaylardan da oluşabilmektedir. Aynı şekilde toksik olan bir madde çözünmüş formda ise bu madde zamanla toksik olmayan forma dönüşebilmektedir. Konuyla ilgili yapılmış bazı çalışmalar burada özetlenmiştir.

Tabakhane atıksularının (1,5 ile 16,5 gKOİ/L) yukarı akışlı anaerobik kontak filtre reaktörde anaerobik arıtımında tanen, sülfür ve krom(III)'ün reaktör performansı, KOİ giderimi ve biyogaz üretim verimine etkileri araştırılmıştır. Çalışma, 36, 48 ve 60 saatlik hidrolik alıkonma sürelerinde (HRT) yürütülmüş ve çalışma sonunda tanenin 914 mg/L ve üzerindeki derişimlerde reaktörde biyokimyasal olayları anaerobik mikrobiyal üremeyi durdurduğu belirlenmiştir. Sülfür ve krom(III)'ün ise sırasıyla 180 mg/L ve 140 mg/L derişimlerinin üzerinde toksik etki yaptığı belirlenmiştir [106].

Peyniraltı suyunun anaerobik sabit yataklı reaktörde anaerobik arıtımında bakır(II) klorür (CuCl_2), çinko klorür (ZnCl_2) ve nikel klorürün (NiCl_2) toksik etkilerinin araştırıldığı çalışmada 10 mg CuCl_2 /L, 40 mg ZnCl_2 /L ve 60 mg NiCl_2 /L derişimlerde bu metal iyonlarının bulunması durumunda metan üretim veriminin, köre göre % 50 azaldığı belirlenmiştir. Çalışmada, ayrıca, metal tuzları ile birlikte eşmolar sülfür eklenmesiyle metal kanyonlarının metal sülfürler halinde çökmesi sonucu metal kanyonlarının toksisitesini engellediği, sülfür iyonlarının ortamda

bulunması halinde, 60 mgNiCl₂/L'ye kadar NiCl₂ derişiminin mikroorganizmalar üzerinde toksik etki göstermediği rapor edilmiştir [107].

Domuz gübresinin anaerobik fermantasyonunda fosfinin (PH₃) inhibisyon etkilerinin araştırıldığı çalışmada, logaritmik derişim-etki korelasyonunda 150 ppm fosfinin biyogaz üretimini köre göre % 50 azalttığı, asetat ve yeast extract (fungus özütü) ile yapılan çalışmalarda ise 1 000 ppm'e kadar fosfin derişiminde biyolojik aktivitede düşüş olmadığı belirlenmiş ve fosfin gazının özellikle hayvan gübrelerindeki maddelerin parçalanmasına yol açan mikroorganizmalar üzerine etkili olduğu rapor edilmiştir [108].

Hayvan gübresinden biyogaz üretiminde, özellikle çiftlik şartları ve kapasitesi göz önünde bulundurulduğunda Hindistan'ın önemli bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir. Çiftlik tipi bu üreteçler sabit kubbeli üreteçler olarak adlandırılmaktadır. Hindistan'da yaygın olarak kullanılan deenbandhu model biyogaz üreteçlerinin boyutlandırılmasına yardımcı olacak ve farklı kapasiteli ile farklı hidrolik bekletme süreleri için % 6 gibi bir hata payı olan bir matematik model geliştirilmiştir. Geliştirilen bu matematik model ile yerel iklimsel şartlara göre çiftlik tipi biyogaz üreteçlerinin kolaylıkla boyutlandırılabilceği ve kurulabilceği belirtilmiştir[109].

Bazı maddelerin anaerobik proseste, biyokimyasal olayları durdurucu derişimleri Çizelge 2.8.'de verilmiştir.

2.1.6.6. Alıkonma süresi

Maddenin alıkonma süresi, anaerobik sistemlerde uçucu organik maddelerin reaktörde kaldığı süredir. Uçucu madde alıkonma süresi ve hidrolik alıkonma süresi olmak üzere iki türlü kullanımı vardır. Uçucu madde alıkonma süresi sistemdeki mikroorganizmaların uçucu maddeyi dönüştürmek için kullandıkları süredir ve sistemdeki uçucu madde kütesinin, sistemden çıkan uçucu maddenin kütesel hızına

oranıdır. Genel olarak katı bekletme süresi anaerobik sistemlerde 2-6 gün arasında değişmektedir.

Çizelge 2.8. Bazı maddelerin anaerobik işlemde mikroorganizma faaliyetlerini durdurucu derişimleri [110].

| Madde | Limit Derişimleri (mg/L) |
|--|--------------------------|
| NH_4^+ , NH_3 | 1 500–2 000 |
| H_2S , HS^- , S^{2-} | 100–150 |
| Na^+ | 3 500–6 000 |
| K^+ | 2 500–5 000 |
| Ca^+ | 2 500–5 000 |
| CN^- | 0,5–1,0 |
| Alkil benzen sülfonat | 500–700 |
| Mg^{2+} | 1 000–1 500 |
| Cr^{3+} | 150–400 |
| Cr^{6+} | 3,0 |
| Zn^{2+} | 1,0 |
| Ni^{2+} | 2,0 |
| Cu^{2+} | 0,5 |
| S^{2-} | 200 |

Hidrolik alıkonma süresi ise reaktör hacminin sisteme verilen maddenin hacimsel hızına oranıdır. Anaerobik sistemlerde geri dönüşüm olmadığında ve genellikle organik maddeler sulu çözeltiler yada sulu karışımlar halinde beslendiğinden SRT, HRT ye eşittir. Hem SRT hem de HRT organik maddelerin yeteri kadar parçalanması ve optimum gaz üretim veriminin sağlanmasına, bu da sıcaklığa bağlıdır. HRT, anaerobik sistemlerde sıcaklığa da bağlı olarak 10-31 gün arasında değişmektedir [102].

2.1.6.7. Toplam katı ve suda çözünmüş maddeler

Toplam katı ve suda çözünmüş maddelerin anaerobik işlem verimine etkileri ve konuyla ilgili çalışmalar Bölüm 2.2.' de verilmiştir.

2.1.7. Anaerobik Reaktörler

Anaerobik reaktörler, kesikli ve sürekli olmak üzere iki ana türde kullanılmaktadır. Kesikli reaktörlerin yapımı ve işletimi sürekli reaktörlere göre daha kolay ve basittir.

Kesikli reaktörlerde hammadde reaktöre doldurulur ve alıkonma süresince biyogaz üretilir. Alıkonma süresi sonunda reaktör boşaltılır ve reaktör yeni hammadde ile doldurulur. Kesikli reaktörler kullanılacak hammaddenin miktarına göre boyutlandırılmaktadır. Sürekli reaktörlerde ise organik maddeler reaktöre sürekli veya belli aralıklarla beslenmektedir. Organik madde mekanik olarak veya hammaddenin ağırlığına ve akışkanlığına bağlı olarak cazibe ile reaktöre beslenir. Biyolojik parçalanmaya uğramış atıklar ise reaktöre yeni hammadde beslendikçe reaktörden otomatik olarak boşalmaktadır.

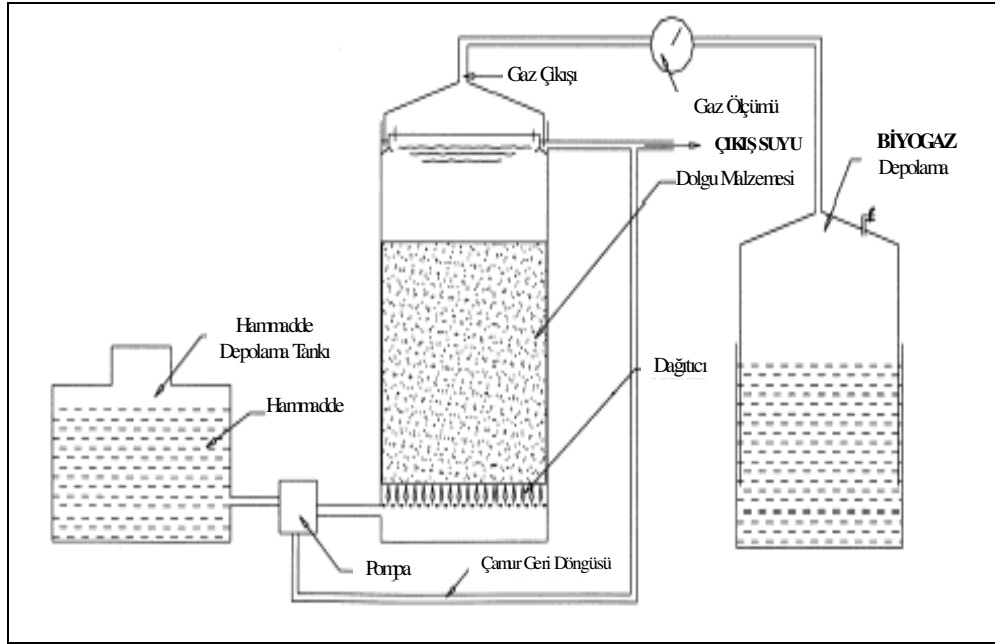
Anaerobik işlemlerde sıkça kullanılan reaktörler alt başlıklar halinde verilmektedir.

2.1.7.1 Sabit yataklı dolgulu reaktörler (FFR- Fixed Film Reactor)

Sabit yataklı dolgulu anaerobik reaktörlerde, reaktör, aktif karbon, PVC, çakıl veya seramik parçaları gibi mikroorganizmaların tutunabileceği dolgu malzemeleri ile doldurulmaktadır.

Dolgu malzemesi mikroorganizmaların üreme ve gelişmesi için geniş bir yüzey alanı oluşturmaktadır. Biyolojik parçalanacak maddeler suda çözünmüş formda, reaktöre alttan veya üstten dağıtıcılarla verilerek, reaktörden geçirilmekte ve böylece çözelti reaktörden geçerken organik maddeler dolgu malzemesinde tutunmuş mikroorganizmalar yardımıyla biyokimyasal olarak parçalanarak biyogaza dönüşmektedir.

Sabit yataklı dolgulu reaktörler, karıştırma gereksiniminin olmaması, şok ve toksik beslemelere dayanıklılıkları ve yüksek besleme hızlarında çalıştırılabilirliği gibi avantajlarının olmasına karşılık, dolgu malzemesinin reaktörde hacim kaplaması ve dolgu malzemesi üzerindeki film kalınlığının sürekli artması sonucu boşluk hacminin azalması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Şekil 2.2.'de sabit yataklı dolgulu anaerobik reaktör görülmektedir [111].

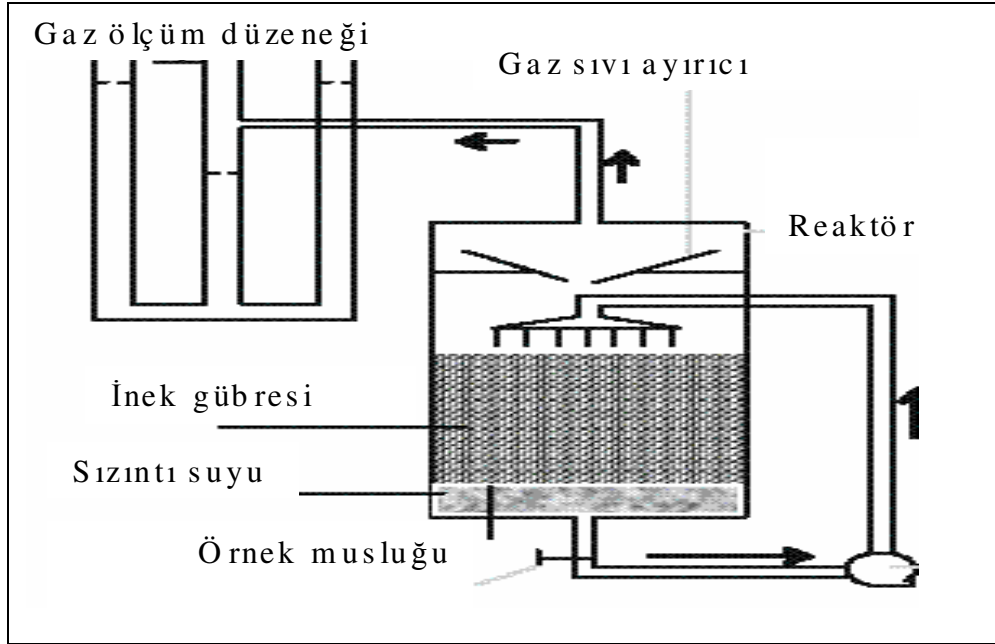


Şekil 2.2. Sabit Yataklı Reaktör (FFR) [111].

2.1.7.2 Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler (UASB- Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor)

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörlerde sulu karışım reaktöre alttan verilir. Sulu çözelti reaktör içerisinde yukarıya hareket ederken, sulu çözültideki organik maddeler mikroorganizmaların bulunduğu ortamda biyokimyasal olarak parçalanarak biyogaza dönüştürülür. Reaktörde oluşan biyogaz gaz-sıvı ayırıcılarla ayrılarak, gaz ve arıtılmış atıksu sistemden alınır. Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör Şekil 2.3.'de görülmektedir.

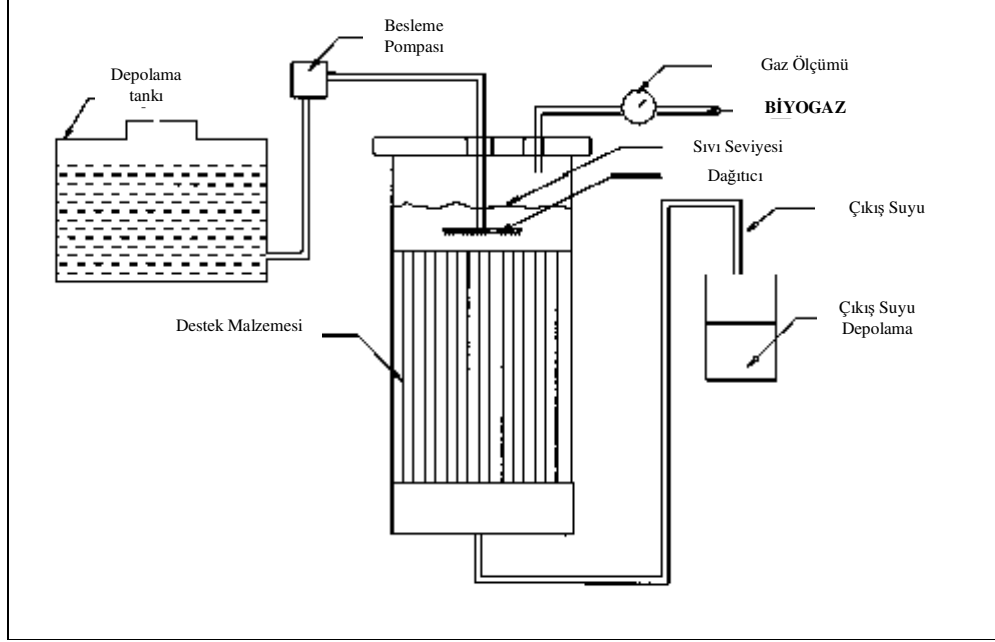
UASB reaktörler özellikle evsel ve endüstriyel atıksulardaki çözünmüş organik maddelerin gideriminde, çok kısa HRT'lerde ve yüksek bir organik madde giderim verimi ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür reaktörlerin yüksek organik madde yüklemelerine, şok toksik ve biyolojik parçalanmaya dirençli madde yüklerine diğer reaktörlerden daha kararlı oldukları bilinmektedir [111].



Şekil 2.3. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör (UASB) [79,111].

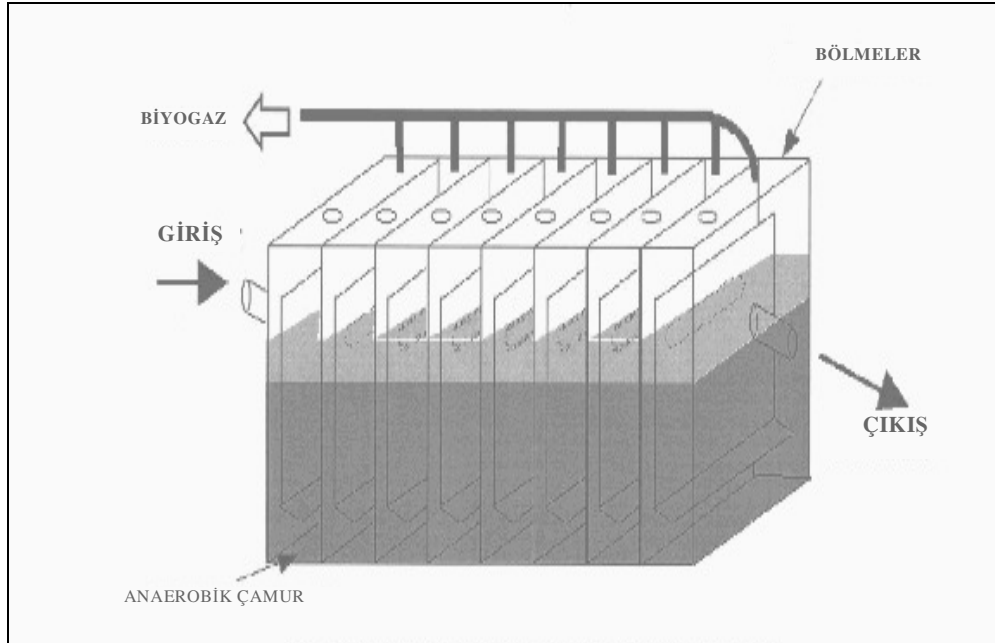
2.1.7.3. Anaerobik akışkan yataklı reaktörler (AFB- Anaerobic Fluidized Bed Reactor)

Akışkan yataklı reaktörlerde küçük boyutlu kum ve aktif karbon gibi dolgu malzemeleri reaktöre beslenen atıksunun sürüklenme kuvveti tarafından hareket ettirilmekte ve böylece mikroorganizma derişimlerinin homojenliği sağlanarak hızlı ve verimli bir organik madde giderimi sağlanmaktadır. Bu reaktörler farklı özelliklerde atıksulardan organik maddelerin gideriminde etkin olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda reaktör dolgu maddesi olarak daha hafif iyon değiştirici reçineler, kaolin ve sepiolit gibi fırınlanmış kil ve delikli (gözenekli) poliüretan gibi malzemelerde kullanılmaktadır [108]. Şekil. 2.4.'te anaerobik akışkan yataklı reaktör görülmektedir.



Şekil 2.4. Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör [111]

2.1.7.4. Anaerobik perdeli (şaşırtmalı) reaktörler (ABR-Anaerobic Baffled Reactor)

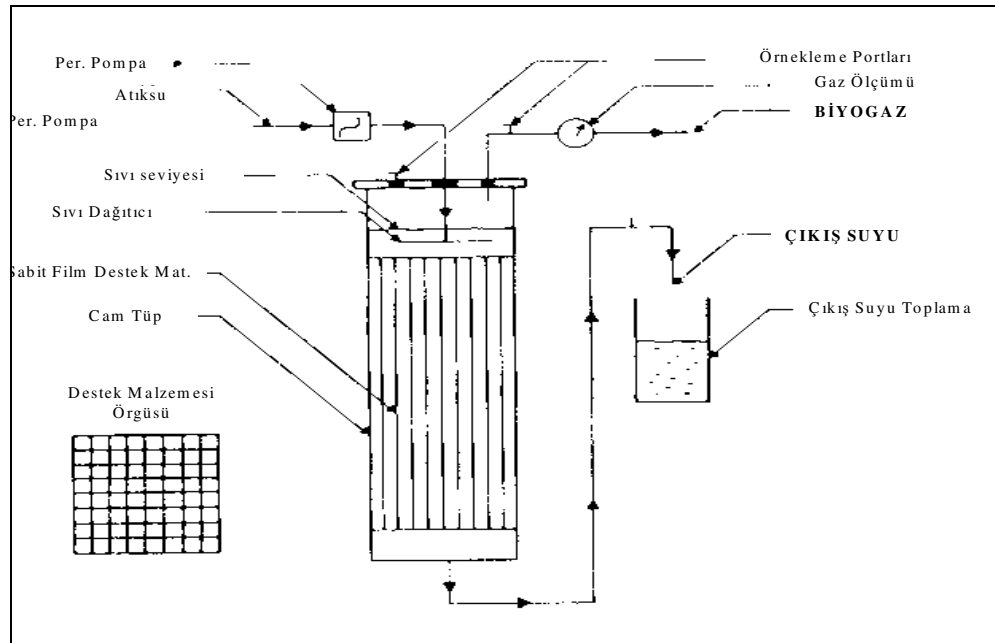


Şekil 2.5. Anaerobik Şaşırtmalı Reaktör [112].

Anaerobik şaşırtmalı reaktörlerde, reaktör içerisine yerleştirilen perdeler yardımıyla reaktöre verilen atıksuyun sistemde kalma süresi artmakta, reaktöre ilk giren madde ilk olarak çıkmakta ve böylece yüksek besleme hızlarında çalışma olanağı sağlanarak gerekli reaktör hacmi azaltılmaktadır.

Bu tip reaktörlerde, ayrıca, atıksuyun doğal karışımı da sağlanarak, mekanik karıştırma gereksinimi ortadan kaldırılmaktadır. Anaerobik şaşırtmalı reaktörler özellikle atıksu arıtımında verimli bir biçimde kullanılmaktadır [113].

2.1.7.5. Aşağı akışlı sabit yataklı dolgulu film reaktörler (DSFF-Downflow Stationary Fixed Film Reactor)



Şekil 2.6. Aşağı Akışlı Sabit Yataklı Film Reaktör [114].

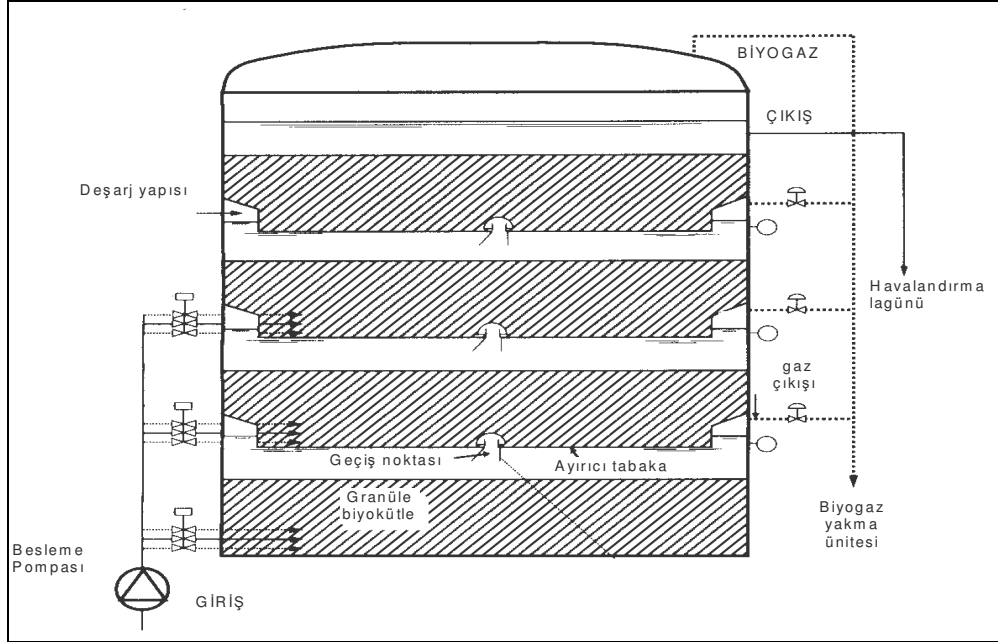
Bu reaktörlerde de sabit yataklı dolgulu reaktörlerde olduğu gibi reaktöre mikroorganizmaların tutunabileceği çeşitli dolgu malzemeleri yerleştirilmektedir. Ancak bu reaktörlerin sabit yataklı reaktörlerden farkı, DSFF reaktörlerde reaktör boyunca yerleştirilmiş düşey kanallardan oluşan ve sabit olarak yerleştirilen destek malzemeleri kullanılmasıdır. Atıksu reaktöre üstten ve bir dağıtıcı yardımıyla verilmekte artılmış su ise reaktörün altından alınmaktadır.

Bu tür reaktörler özellikle yüksek KOİ derişimine sahip endüstriyel atıksulardan organik maddelerin gideriminde verimli olmaktadır. Sabit yatak olarak kil ve seramikten yapılmış plakaların, reaktör içine paralel olarak yerleştirilmesi ile anaerobik işlem veriminde artış olduğu belirtilmektedir[115]. Şekil 2.6.'da aşağı akışlı sabit yataklı reaktör görülmektedir.

2.1.7.6. Çokkatlı anaerobik reaktörler (MPAR- Multiplate anaerobic reactor)

Çokkatlı anaerobik reaktörler, aynı hacimde birbirinden bağımsız olarak çalışan 4 farklı kattan oluşmaktadırlar. Hammadde, en üst kat hariç diğer katlara ve hacimsel olarak, % 50'si en alt (1. kat) kata, % 33'ü bir üst (2. kat) kata ve % 17'si ise üst (3. kat) kata olacak şekilde paylaştırılarak reaktöre beslenir. Anaerobik işlem sonunda oluşan biyogaz bir üst kata özel bir yapı vasıtası ile geçerken, hem bir üst tabakadaki maddeleri karıştırır hem de üst kattaki maddelerin alt kata inişini engellemektedir. Tabakalar boyunca yükselen biyogaz ve atıklar, en üst katta bulunan bölmelerden dışarı alınarak reaktörden çıkarlar [116].

Çokkatlı anaerobik reaktörler, daha küçük alan gerektirmeleri ve mekanik karıştırma gereksinimlerinin olmamalarından ve özellikle peyniraltı suları gibi yüksek organik madde derişimine sahip atıksulardan anaerobik işlemlerle biyogaz üretiminde, yüksek derişimlerde organik madde besleme hızlarında diğer reaktörlerden daha kararlı olduklarından dolayı ekonomik ve verimli bir şekilde kullanılabilirler [117].



Şekil 2.7. Çokkatlı anaerobik rektörler [116]

2.2. HAMMADDEYE UYGULANAN ÖNİŞLEMLER ve BİYOGAZ ÜRETİM VERİMİNE ETKİLERİ

Büyük molekül yapıdaki maddeler, mikroorganizmaların bulunduğu ortamda biyokimyasal olarak daha zor ve uzun sürede parçalandığından, anaerobik sistemlerde sistem verimini sınırlayan basamak hidroliz basamağıdır. Bundan dolayı biyogaz üretim verimini etkileyen en önemli parametrelerden birisi de reaktöre beslenen hammaddedeki katı madde derişimi ve hammaddede bulunan maddelerin kimyasal yapısı olmaktadır. Yapılan çalışmalardan anaerobik sistemlerde maksimum biyogaz üretim veriminin reaktöre verilen hammaddedeki katı madde derişiminin kütlece %6 ile %10 arasında olduğunda gerçekleştiği ve metan üretim veriminin, katı madde derişimi % 12'den fazla olması durumunda ise düştüğü görülmektedir [97,101].

Anaerobik sistemlerde verim artırıcı diğeri bir önemli işlem ise hammaddenin suda çözülmüş forma dönüştürülerek reaktöre beslenmesidir. Son yıllarda, anaerobik işlemlerle ilgili çalışmaların, biyogaz ve metan üretim verimlerinin artırılması yönüne olduğu görülmektedir. Bu amaçla; organik atıkların birbirleri ile karıştırılarak reaktörlere verilmesi, iki aşamalı anaerobik sistemlerin kullanılması ve hammaddenin fiziksel, kimyasal, biyolojik ve termokimyasal önışlemler uygulanarak suda çözülmüş forma dönüştürülmesi gibi çalışmalar yapılmakta ve metan üretim verimi önemli ölçülerde arttırılmaktadır.

Anaerobik işlemlerde biyogaz üretim veriminin artırılması amacıyla hammaddeye uygulanan önışlemler alt başlıklar halinde özetlenmiştir.

2.2.1. Biyolojik Önışlemler ve Etkileri

Buğday samanı, çoğu beyaz çürükçül mantar olan 22 farklı mikroorganizma ile biyolojik işleme tabi tutularak, lignin, selüloz ve hemiselülozun parçalanması araştırılmıştır. Çalışmada ilk olarak lignini en hızlı ve verimli bir şekilde parçalayabilen mikroorganizma türü belirlenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında

lignini diğerk mikroorganizma türlerinden daha hızlı parçalayan istiridye mantarı (*Pleurotus florida*) seçilmiş ve ikinci aşamada, buğday samanının *Pleurotus florida* ile 25 °C de, 30, 60 ve 90 günlük sürelerde parçalanması araştırılmıştır.

Son aşamada ise *Pleurotus florida* ile önişleme tabi tutulan buğday samanlarına, inek gübresi ile 2:1 oranında karıştırılarak, 30 günlük alıkonma süresinde, 37 °C'de, pH 7,2'de, 1.5 L'lik karıştırmalı reaktörlerde ve reaktörde toplam 60 g katı madde olacak şekilde, anaerobik işlem uygulanmıştır. Çalışma sonunda, maksimum biyogaz ve metan üretim verimi, 90 gün *Pleurotus florida* ile önişleme tabi tutulmuş buğday samanından elde edilmiştir. Çalışmada, metan içeriği % 68 olan 343 Lbiyogaz/kgUKM biyogaz ve toplam 11,9 L metan üretildiği, biyolojik önişlemler ile buğday samanından biyogaz üretim veriminin arttığı belirtilmiştir [118].

Hayvan gübrelerindeki biyolojik olarak parçalanamayan organik maddelerin parçalanmasını sağlamak ve biyogaz üretim verimini artırmak amacıyla hayvan gübresindeki biyolifler, fiziksel (mekanik öğütme), kimyasal (NaOH ve NH₄OH gibi bazlarla önişlem) ve biyokimyasal (hemiselülotik ve selülotik enzimler ve hemiselüloz parçalayan bakteriler ile önişlem) önişleme tabi tutularak, kesikli ve sürekli anaerobik reaktörlerde metan üretim verimi araştırılmıştır. Çalışma sonunda, 0,35 mm'nin altındaki boyutlarda öğütülmüş liflerin anaerobik işlemi ile biyogaz üretim verimi, öğütülmemiş liflerden elde edilen biyogaza göre sürekli karıştırmalı reaktörde, % 17 ve kesikli reaktörde, % 20 artırılmıştır.

Biyogaz ve metan üretim veriminde en fazla artış ise (%30 luk artış) hemiselüloz parçalayan mikroorganizma kullanılarak yapılan biyolojik önişleme sağlanmıştır. Çalışma sonucunda ayrıca biyogaz üretim veriminin baz ile kimyasal önişlemlerde ve enzimlerle önişlemlerde de artış gösterdiği belirlenmiştir. Ancak biyolojik önişlemlerin fiziksel ve kimyasal önişlemlerden daha etkili olduğu belirtilmiştir [28].

Pirinç samanı, beyaz çürükçül mantar *Phanerochaete chrysosporium* ve kahverengi çürükçül mantar *Polyporus ostreiformis* ile önişleme tabi tutulmuş ve 21 günlük anaerobik işlem ile biyogaz üretim verimi araştırılmıştır. Anaerobil işlem sonunda biyogaz üretim veriminde, beyaz ve kahverengi çürükçül mantarlarla önişleme tabi tutulan samanda sırasıyla % 34,73 ve % 21,12, metan üretim veriminde ise % 46,19 ve 31,94 artış sağlanmıştır. KOİ giderimi ise önişlem yapılmamış samanda % 26,00 iken beyaz ve kahverengi çürükçül mantarlarla önişlem yapılmış samanda sırasıyla % 59,01 ve % 55,55 olarak belirlenmiştir [119].

2.2.2. Kimyasal Önişlemler ve Etkileri

Ozonla önişlemin, evsel atıksuyun biyolojik arıtma çamurunun biyolojik parçalanabilirliğine etkileri anaerobik, aerobik koşullarda araştırılmıştır. Çalışma sonucunda 5 günlük aerobik ve anaerobik şartlarda uygulanan işlemde, 0,1 gO₃/gAKM ile ozonlanmış çamurun, ozonla işlem yapılmamış çamurdan 2–3 kat daha iyi biyolojik parçalanabilirlik gösterdiği belirlenmiştir. Ozon derişiminde daha fazla artışla, biyolojik parçalanabilirliğin artmadığı ve anaerobik şartlarda ozonla önişlem yapılmış çamurun, önişlem yapılmamış çamurdan % 36 daha iyi bir biyolojik parçalanma gösterdiği belirtilmiştir [120].

Mezbahane atıksuyundaki yağ parçalarının hidrolizinde dört farklı önişlem olarak NaOH ile bitkisel, hayvansal ve bakteriyel lipazlar kullanılmıştır. Çalışma sonucunda 5–400 mg NaOH/L arasında NaOH eklenmesi ile KOİ çözünürlüğünde bir değişiklik gözlenmemiş ancak 150–300 mg NaOH/L arasında NaOH eklenmesi ile yağ parçacıklarının boyutu başlangıçtaki ortalama boyutlarının % 75'ine indiği rapor edilmiştir [121].

NaOH ile önişlemden geçirilmiş aktif çamurun anaerobik işlemi araştırılmıştır. Çalışma, (A) %1 KM içeren aktif çamur kontrol olarak ve (B) %1 KM içeren aktif çamura 20 mg NaOH /L eklenerek, (C) %1 KM içeren aktif çamura 40 mg NaOH /L eklenerek ve (D) %2 KM içeren aktif çamura 20 mgNaOH /L eklenerek yapılan önişlemlerden elde edilen aktif çamurlarla, 35°C de ve 20, 13, 10 ve 7,5 'er günlük

farklı hidrolik bekletme sürelerinde yürütülmüştür. Reaktör performansları KOİ giderimi, UKM giderimi ve biyogaz üretim verimleri saptanmıştır.

Çalışma sonucunda 10 günlük hidrolik bekletme süresinde A, B, C ve D reaktörlerinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %38, %46, %51 ve % 52 olduğu hesaplanmıştır. Bununla beraber biyogaz üretim verimlerinin ise önişlem yapılmış reaktörlerde (B, C ve D) sırasıyla kontrol reaktöründen (A) % 33, % 30 ve % 163 daha fazla olduğu rapor edilmiştir [122].

60-450 µm parçacık boyutundaki domuz yağı parçacıkları içeren domuz kesim tesisi ayıksuyuna 25 °C 'de 5,5 h süreyle 250 mg/L derişimde pankreatik lipaz ile önişlem uygulanmış ve ardından anaerobik kesikli reaktörde anaerobik işlem uygulanmıştır. Çalışma sonunda önişlem ile yağ parçacıklarının % 35 oranında hidrolize olduğu saptanmıştır. Anaerobik işlemde ise parçacık boyutu ve önişlemlerin domuz yağı hidrolizinde önemli bir etkisinin olmadığı rapor edilmiştir[123].

2.2.3. Fiziksel Önişlemler ve Etkileri

Lignin ve lignoselülozik maddelerce zengin evsel katı atık, buharla, basınçlı önişleme tabi tutularak, işlemin biyogaz ve metan üretim verimine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada, evsel katı atık, ilk önce 240 °C'de 5 dakika basınç altında buhar ile ısıtılmış ve basınç aniden kaldırılıp liflerin yarılması sağlanmış, ardından 30 günlük ön fermentasyon ile lif ve elyaflar parçalanmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise önişlemden geçmiş katı atıklar, metan reaktörüne beslenmiş ve metan üretim verimi ile uçucu madde giderimi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda, maddelerin önişlemden geçirilmesi ile metan üretim verimi ve uçucu madde gideriminde % 40'lık bir artış sağlanmıştır. Birinci ve ikinci fermentasyon ürünleri incelendiğinde, ikinci fermentasyon ile selüloz ve hemiselülozik bileşiklerde önemli bir azalma sağlandığı gözlenmiştir. Çalışmada ayrıca buhar basınçlı önişlem ile metan üretimindeki sağlanan artış ile sistemin enerji gereksiniminin karşılanabileceği belirtilmiştir [124].

Aktif çamurun anaerobik işlem veriminin artırılması amacıyla uygulanan 30 dakikalık ultrasonik önışlem ile metan üretim veriminin % 64 oranında artırılabilceği rapor edilmiştir [125].

Domuz gübresinin suda çözünmüş forma dönüştürülmesinde termal ve enzimatik önışlemlerin etkileri araştırılmıştır. Çalışma, domuz gübresi 3'er saatlik sürelerle, 80 °C'de termal ve 60 °C'de enzimle önışleme tabi tutulmuş ve termal önışleme suda çözünlüğün, enzimatik önışleme göre önemli ölçüde daha fazla olduğu belirlenmiştir [126].

2.2.4. Termokimyasal Önışlemler ve Etkileri

Kütlece %90 nem içeren yemek atıkları, 175 °C'de 1 saat termokimyasal önışlem uygulandıktan sonra katı ve sulu kısımları ayrılarak sulu kısmı seyreltilip UASB reaktörde anaerobik metan üretim verimi araştırılmıştır. Anaerobik parçalanma 35 °C'de, 82 gün boyunca ve 6,4–7,8 gTOK/L_{reaktör}d hacimsel besleme hızı aralıklarında artırılarak yapılmıştır. Çalışma sonucunda metan üretim veriminin 4,8–5,3 gTOK/L_{reaktör}d organik besleme hızında, 0,35–0,61 LCH₄/gTOK_{giderilen} olduğu ve TOK giderim veriminin ise % 67–69 olduğu belirlenmiştir [127].

Termokimyasal önışlemi sırasında, NaOH eklenmesinin mikrobiyal biyokütledeki KOİ'nin suda çözünlüğüne ve anaerobik parçalanabilirliğe etkileri araştırılmıştır. Çalışmada, NaOH eklenmesi ile hem suda çözünlür KOİ'nin hem de toplam katı madde gideriminin arttığı saptanmıştır. 5 g NaOH/L eklendiğinde proteinlerin pH' a bağlı olarak hidrolizi ile KOİ'nin % 65'i suda çözünmüş ve toplam katı maddenin % 35'i ise suda çözünlür forma dönüşmüştür. Daha fazla NaOH eklenmesi, KOİ suda çözünlüğünü artırmamıştır. Numunenin ısıtılması ile pH'ın, çözünlürlük üzerine etkilerinin olduğu görülmüştür. Numunedeki KOİ'nin suda çözünlüğü oda sıcaklığında, % 53.2 iken, 26 gNaOH/L eklenmesi ve 140 °C'de 30 dakika ısıtılması ile KOİ'nin suda çözünlüğü % 85'e çıkmıştır. Metan üretim veriminde 5 g Na⁺/L ile önışlem ile artış sağlanmıştır. Deneyler KOH, Mg(OH)₂ ve Ca(OH)₂ gibi alkali maddeler ile pH=12 olacak şekilde de tekrarlanmış ve KOİ'nin

suda çözünürlüğünün ve metan üretim veriminin bu deneylerde de arttığı belirtilmiştir [128].

Mikroorganizma ve besin elementleri içeren endüstriyel arıtma çamurunun (50,8 gKOİ_{Toplam}/L, 6,4 gKOİ_{Çözünmüş}/L, 39,1 gTKM/L, %95,4 UKM, pH=3,4) suda çözünürlüğüne ve anaerobik parçalanabilirliğine pH, sıcaklık ve önişlem süresinin etkileri iki aşamada araştırılmıştır. İlk aşamada pH=12'de sabit tutularak sıcaklık 90-200 °C ve işlem süresi 15-90 dakika arasında değiştirilerek maksimum KOİ suda çözünürlüğünün elde edildiği işlem sıcaklığı ve süresi belirlenmiş, daha sonra bu işlem sıcaklığı ve işlem süresinde pH, 8-13 arasında değiştirilerek uygun işlem pH'ı belirlenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında en uygun önişlem sıcaklığı ve süresi pH'ı sırasıyla 140°C, pH=12 ve 30 dakika olarak belirlenmiş ve bu koşullarda KOİ'nin suda çözünürlüğünün % 71 olduğu saptanmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında ise bu koşullarda önişlem yapılan arıtma çamuru, asidojenik ve metanojenik iki ayrı reaktörde anaerobik parçalanabilirliği araştırılmıştır. Reaktörler başlangıçta glikoz ile beslenerek ve asidojen reaktör (10 L'lik CSTR) pH=6-6,5 aralığında, 35 °C ve 0-60 gün 1,6 gKOİ/Ld, 60-125. günler arası 5,6 gKOİ/Ld organik yükleme hızlarında, metanojen reaktör (6,5 L'lik FBR akışkan yataklı reaktör) ise 37 °C ve pH=7,9'da ve 2 gKOİ/Ld organik yükleme hızında çalıştırılmış, önişlem yapılmış arıtma çamuru belli aralıklarla eklenerek reaktör performansları incelenmiştir. Çalışma sonunda önişlem yapılmış arıtma çamurunun eklenmesi ile gaz üretim verimi ve KOİ gideriminin azaldığı belirtilmiş ve arıtma çamurunun önişlemi ile bazı biyokimyasal olayları durduran moleküllerin oluşabileceği belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca arıtma çamurlarında yüksek oranlarda bulunan proteinlerin hidrolizi ile oluşan amonyum iyonlarının ve pH ayarlama veya bazik önişlem amaçlı kullanılan NaOH'tan kaynaklanan sodyum iyonlarının anaerobik aktiviteyi durdurabileceği rapor edilmiştir [129].

Penaud ve ark. ileri çalışmalarında arıtma çamurunun termokimyasal önişlemleri ile oluşan toksik bileşiklerin H₃PO₄ (fosforik asit) ile asidik çöktürme ve sulu çözeltilerde apolar, apolar çözeltilerde ise polar bileşikleri tutan iyon değiştirici adsorban reçine (XAD7AD) ile giderimi araştırmışlardır. Çalışma sonucunda

biyolojik parçalanmanın, pH=3'de asidik çöktürme ile %32,5'ten % 58,8'e, iyon değiştirici reçine ile ise % 57,8'e çıkarıldığı, arıtma çamurunun termokimyasal önışlemleri ile oluşan büyük moleküllü toksik maddelerin fosforik asitle çöktürülebileceği veya uygun iyon değiştirici reçinelerle giderilerek biyolojik parçalanma veriminin artırılabilceği belirtilmiştir [130,131].

Susuzlaştırılmış anaerobik arıtma çamuru 175 °C'de ısıll işlem uygulanmış, ardından santrifüjlenerek katı (% 42,3) ve sulu (% 57,7) kısımları ayrılmış, % 92,3 nem ve % 7,0 UKM (1,9–2,2 gUKM/L) uçucu katı madde içeren sulu kısmın ve işlem yapılmamış susuz arıtma çamurunun anaerobik biyogaz üretim verimi araştırılmıştır. Çalışma sonunda, anaerobik işlemin ilk 9 gününde, önışlem yapılmamış arıtma çamurundan 251 mLbiyogaz/gUKM_{eklenen} biyogaz üretim verimi sağlanırken, termokimyasal işlemlle sıvılaştırılmış arıtma çamurunun sulu kısmından 440 mLbiyogaz/gUKM_{eklenen} biyogaz üretim verimim sağlanmıştır. Çalışmada ayrıca % 66 UKM giderimi sağlanarak, termokimyasal işlem ile arıtma çamurundan biyogaz üretim veriminin % 75 artırılabilceği belirtilmiştir [132].

Susuzlaştırılmış anaerobik arıtma çamuruna (%15,7 TKM) termokimyasal suda çözünlürleştirme işlemi uygulanarak, arıtma çamurunun metan üretim verimine termokimyasal işlemin etkileri araştırılmıştır. Termokimyasal sıvılaştırma işlemi; 175°C ve 4 MPa'da 1 saat süreyle uygulanmış, ardından suda çözünlürleştirme işlemi uygulanan çamur santrifüjlenerek katı (% 52,3) ve sulu (%44,7) kısımları ayrılmıştır. 1,6–2,2 gUKM/L uçucu katı madde içeren sulu kısmın anaerobik işlemi ile işlemin ilk 8 gününde 339 mLbiyogaz/gUKM_{eklenen} biyogaz üretim verimi saptanarak, % 61 UKM giderimi sağlanmıştır [133].

Termokimyasal önışlemlerin, evsel atıksu arıtma çamuru ile karışık evsel ve endüstriyel atıksu arıtma çamurlarındaki UAKM'nin (uçucu askıda katı madde) sudaki çözünlürlüğüne ve arıtma çamurlarının metan üretim verimlerine etkileri araştırılmıştır. Termokimyasal önışlemler, 130 °C'de, 5 dakika süreyle ve 0,3 gNaOH/gUAKM sodyum hidroksit eklenerek yapılmıştır. Termokimyasal önışlemler ile UAKM suda çözünlürlüğü karışık aktif çamurda % 40-50 iken evsel

aktif çamurda % 70-80 olarak belirlenmiştir. Üç aylık anaerobik işlemde sonra üretilen metan üretim veriminde termokimyasal önışlemler ile karışık aktif çamurda % 200, evsel atıksuyun biyolojik arıtımından elde edilen arıtma çamurunda ise % 30 artış gözlenmiştir. Bununla beraber termokimyasal önışlemlerden sonra evsel aktif çamurdan 12,8 mLCH₄/gUAKM metan üretim verimi ve karışık aktif çamurdan 29,1 mLCH₄/gUAKM metan üretim verimi sağlanmıştır. Termokimyasal önışlemlerin, UAKM'nin suda çözünürlüğünde, evsel aktif çamurda, metan üretim veriminde ise karışık aktif çamurda daha etkili olduğu rapor edilmiştir [134].

Atık büro kağıtları ve gazete kağıtlarının, anaerobik kesikli reaktörde anaerobik parçalanma koşulları araştırılmıştır. Çalışma sonunda büro kağıtlarında 165 günde KOİ'nin, ortalama %71-85'inin metana dönüştüğü, gazete kağıtlarında ise 300 günde selülozun % 80'inin parçalandığı ve KOİ'nin % 32-41'inin metana dönüştüğü belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca, termal önışlemler ve sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile kimyasal önışlemlerinin gazete kağıdından metan üretimine etkileri araştırılmıştır. % 10 NaOH ile yapılan önışlem ile gazete kağıdının biyolojik parçalanmasında önemli bir artış olduğu, termal önışlemlerde ligninin suda çözünürlüğünün artırdığı fakat metan üretim verimini artırmadığı belirlenmiştir. Kimyasal önışlemlerde, metan üretim verimi ve suda çözünürlüğün artışında, NaOH ile yapılan işlemin, H₂SO₄ ve HCl ile yapılan önışlemlerden, daha etkili olduğu belirtilmiştir [135].

Kütlece % 76.14 nem ve % 94,9 UKM içeren greyfurt kabuğundaki katı maddenin, termal, kimyasal ve termokimyasal önışlemlerle suda çözünürlüğünün artırılabilirliği araştırılmıştır. Önışlemler, % 5,5 katı madde içeren sulu greyfurt kabuğu karışımlarına uygulanmış ve sulu karışımlara, karışımdaki katı maddenin kütlece % 20'si kadar H₂SO₄ ve NaOH eklenerek oda sıcaklığında ve suyun normal kaynama sıcaklığında 1 ve 2 saat sürelerle yapılmıştır. Çalışmada greyfurt kabuğunun suda çözünürlüğü, 2 saat oda sıcaklığında H₂SO₄, NaOH ve kimyasal madde kullanılmadan yapılan çalışmalarda sırasıyla, % 39,70, % 48,79 ve % 33,85 olarak belirlenmiştir. Maksimum suda çözünürlük (% 70,2) ise greyfurt kabuğunun 1 saat süreyle pH=1,72 ve oda sıcaklığında (25,4 °C) H₂SO₄ ve ardından da

pH=12,28'de NaOH ile 1 saat süreyle suyun normal kaynama sıcaklığında uygulanan önişleminde elde edilmiştir [29].

Taner ve ark. greylfurt kabuğuna uygulanan önişlemleri, bir başka çalışmada kütlece % 27,06 katı madde ve % 96,30 UKM içeren portakal kabuğuna uygulamış ve termokimyasal önişlemlerle portakal kabuğundaki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılabilirliği araştırılmışlardır. Çalışma sonunda maksimum suda çözünürlük, greylfurt kabuğuyla yapılan çalışmada olduğu gibi, 1 saat süreyle oda sıcaklığında (25,4 °C) H₂SO₄ ve ardından da NaOH ile 1 saat süreyle suyun normal kaynama sıcaklığında uygulanan önişleminde elde edilmiş ve suda çözünürlük % 64,69 olarak belirlenmiştir [30].

Portakal kabuğunun anaerobik parçalanmasına termokimyasal önişlemlerin etkileri araştırılmıştır. Kütlece % 20 katı madde içeren sulu portakal kabuğu karışımlarına katı maddenin % 5, % 10 ve % 15 'i kadar NaOH eklenerek 1 ve 2 saat suyun normal kaynama sıcaklıklarında pişirilen karışımlar süzülerek süzüntülere anaerobik işlem uygulanmıştır. Anaerobik işlem 25 °C'de, 15 gün süreyle ve 25 mL'lik kesikli anaerobik reaktörlerde yürütülmüştür. Çalışma sonunda kütlece % 15 NaOH ile 2 saat suyun normal kaynama sıcaklığında önişlemlerle kütlece % 38,7 suda çözünürlük belirlenmiş ve 15 günde toplam 27,95 mL(STP) metan üretildiği rapor edilmiştir. Çalışmada ayrıca portakal kabuğu atıklarının anaerobik metan üretiminde NaOH ile önişlemlerin metan üretim verimini artırdığı belirtilmiştir [27].

Soya fasulyesi saplarına NaOH ekleyerek suyun kaynama sıcaklığında termokimyasal önişlem uygulamışlardır. Çalışma sonucunda, termokimyasal önişlem ile anaerobik biyolojik parçalanmanın hızlandığı ve üretilen biyogaz miktarının arttığı rapor edilmiştir [136].

SEKA katı atıklarının 0,1 MPa basınç altında 250 °C, 300 °C ve 350 °C sıcaklıklarda, %15 asetik asit eklenerek sıvılaştırılmaları sonucu elde edilen üç farklı sulu fazın, 37 °C sıcaklıkta ve 24 günlük sürede anaerobik işlem ile biyogaz üretim verimine önişlemlerin etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda 250 °C ve 300 °C

sıcaklıklarda elde edilen sulu fazlardan üretilen gaz miktarının oldukça yüksek olduğu, 350 °C sıcaklıkta üretilen sulu fazdan üretilen gaz miktarının ise çok az olduğu belirtilmiştir [137].

Aktif çamurun anaerobik işleminde, hidroliz ve suda çözünürlüğe, önışlem olarak sıcaklık (50–90 °C) ve pH'ın (8–11) etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda pH 11 ve 90 °C sıcaklıkta maksimum çözülmüş KOİ derişimine (Başlangıç KOİ derişimine yakın bir değer) ulaşıldığı rapor edilmiştir. Bununla beraber, normal koşullardaki uçucu askıda katı madde gideriminin %64–85'ine bu önışlem koşullarda 10 saat bekletme süresinde ulaşıldığı, çözülmüş KOİ derişiminin 70 g/L olduğu ve önışlem ile yüklenen birim uçucu katı madde başına 0,28 L metan üretim verimi elde edildiği belirtilmiştir [138].

Mutfak atıklarının anaerobik işleminde önışlemlerin etkileri, model mutfak atığının (%13 kuru madde) 175 °C ve 4 MPa da 1 saatlik termokimyasal suda çözünürleştirme işlemi ile araştırılmıştır. Çalışmada, önce suda çözünürleştirilmiş mutfak atığı sıvı (% 82,9) ve katı (%12,2) fazlara ayrılmış ve sulu faza (1,8–1,9 gUKM/L) kesikli sistemde anaerobik işlem uygulanmıştır. Çalışma sonucunda sıvı fazın 4 günlük anaerobik işlemi ile eklenen uçucu katı madde birim kütlesi başına 311 mL/g biyogaz üretilmiş ve uçucu katı madde giderim verimi %67 olarak belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca sulu faz (17,0 gTOC/L derişim ve 1,8–2,8 mg TOC/cm³d organik yükleme hızıyla) UASB reaktörde anaerobik işlem uygulanmış ve anaerobik parçalanma verimi %74–75 olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda ayrıca, sulu fazın anaerobik işleminde suda çözünürleştirmenin mekanik önışlemden daha etkili olduğu, suda çözünürleştirilmiş mutfak atıklarının katı kısmının düşük nem içeriğinden dolayı kolaylıkla yakıtı dönüştürebileceği ve suda çözünürleştirme işlemini ardından anaerobik işlem ile elde edilecek net enerjinin, mutfak atıklarının direk yakma işleminden daha fazla olduğu rapor edilmiştir [139].

Aktif çamurun (AÇ) anaerobik işleminde termokimyasal ve biyolojik önışlemlerin etkileri araştırılmıştır. Termokimyasal önışlemler 121 °C'de ve 7gNaOH/LAÇ olacak şekilde eklenerek ve 30 dakika süre ile biyolojik önışlemler ise

asidojen bakteri ile yapılmıştır. Çalışma sonucunda termokimyasal önişlemden sonra anaerobik işlem uygulanarak % 88,9 KOİ giderimi, % 77,5 uçucu katı madde giderimi sağlanmıştır. Eklenen uçucu katı madde birim kütlesi başına metan üretim verimi 0,52 m³CH₄/kgUKM ve biyogazın metan içeriği ise % 79,5 olarak belirlenerek biyogaz ve metan üretiminde termokimyasal önişlemin biyolojik önişlemden daha etkili olduğu rapor edilmiştir [34].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN HAMMADDE

3.1.1. Çalışmada Kullanılan Hammadde

Çalışmada, süt üreticiliği yapan ve 10 adet ineğe sahip çiftlikten alınan taze inek gübresi kullanılmıştır. Gübre, hayvanların bulunduğu bölümden ve numuneye yem sap ve saman gibi yabancı maddelerin girmemesine dikkat edilerek alınmıştır. Numune aynı gün laboratuara getirilerek özellikleri saptanmış ve ön işlemlerde kullanılacak kısmı homojenliğin sağlanması amacıyla kurutulmak üzere etüve yerleştirilmiştir.

Organik maddelerin buharlaşmasının 70 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiğinden numunenin kurutma işlemi, sıcaklığı 70 °C'ye ayarlanmış etüvde gerçekleştirilmiştir. İki günlük kurutma işleminden sonra kurutulmuş inek gübresi kahve öğütücüsü kullanılarak öğütülmüş ve çalışmalarda kuru ve öğütülmüş inek gübresi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kurutulup öğütülmüş inek gübresinin tane boyu analizi Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan hammaddenin tane boyutu analizi

| Elek boyutu (mm) | Elek üstü (%) |
|------------------|---------------|
| 0,710 | 50,68 |
| 0,500 | 15,31 |
| 0,355 | 11,38 |
| 0,250 | 7,01 |
| 0,180 | 4,67 |
| 0,125 | 2,71 |
| 0,090 | 5,29 |
| 0,063 | 0,92 |
| Tava | 2,03 |

3.1.2. Hammaddenin Özelliklerinin Saptanması

Çalışmada kullanılan inek gübresi özelliklerinin saptanması için yapılan, nem, toplam katı madde, kül ve uçucu madde analizleri Standart Metotlara [140], göre yapılmıştır. Gübre, analizleri yapılmadan önce homojenliğin sağlanması amacıyla iyice karıştırılmıştır. Analizler dörtlü paralel olarak yapıp, sonuçlar bu deneylerin ortalaması olarak verilmiştir.

3.1.2.1. Nem ve kuru madde tayini

Nem ve kuru madde analizleri, darası alınmış cam petri kapları kullanılarak ve numune, etüvde 70 °C'de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş yapılmıştır. Numune darası alınmış petri kaplarına belirli miktarlarda konulup petri kapları ile birlikte tartılmıştır. Tartılan petri kapları ile numune sıcaklığı 70 °C'ye ayarlanmış etüve yerleştirilmiş ve kütlesi sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

Sabit tartıma gelen petri kabı ve inek gübresi tekrar tartılarak, nem ve kuru madde miktarları gravimetrik olarak saptanmış, nem ve kuru madde içerikleri toplam madde üzerinden kütlece % olarak hesaplanmıştır. Yapılan analizler dörtlü paralel olarak yürütülmüş ve hesaplamalarda sonuçların ortalamaları kullanılmıştır.

3.1.2.2. Uçucu madde ve kül tayini

Uçucu madde ve kül tayinleri, kül fırınında porselen krozeler kullanılarak 550 °C' de 2 saat bekletilerek yapılmıştır. Kül ve uçucu madde analizlerinde kullanılacak numuneler darası daha önceden alınmış seramik krozelere değişen miktarlarda konularak tartılmıştır. Tartılan bu kroze ve numune sıcaklığı 550 °C'ye ayarlanmış kül fırınına yerleştirilmiş ve analizler iki saatlik sürede yapılmıştır.

İki saatlik süre sonunda, krozeler soğutulup tekrar tartılarak, uçucu madde ve kül miktarları gravimetrik olarak saptanmıştır.

Kül ve uçucu madde yüzdeleri kuru madde üzerinden hesaplanmıştır. Yapılan analizler dörtlü paralel olarak yürütülmüş ve hesaplamalarda sonuçların ortalamaları kullanılmıştır.

Bilindiği gibi katı maddede nem ve kuru madde miktarları orijinal numune üzerinden, kül ve uçucu madde miktarları ise nemi çıkarıldıktan sonra geriye kalan kuru maddenin kütleli yüzdeleri olarak hesaplanmaktadır.

3.1.2.3. Selüloz tayini

Çalışmada hammaddede ve maksimum suda çözünürlüklerin elde edildiği önışlemlerden elde edilen katı fazda ham selüloz tayini standart yöntemlere göre [141] 0,255 N sülfürik asit çözeltisi ve 0,313 N sodyum hidroksit çözeltisi ile ayrı ayrı pişirilerek, süzülüp, yıkanıp kurutulduktan sonra gravimetrik olarak saptanmıştır.

3.1.2.4. Toplam indirgen şeker tayini

Basit şekerler, oligosakkaritler, polisakkaritler ve bunların, metil eterleri gibi potansiyel indirgen gruplarını da içeren türevleri fenol ve sülfürik asitle işleme tabii tutulunca sabit ve hassas bir turuncu renk vermektedir.

Buna göre önışlemlerden elde edilen maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazlarda şeker tayini Fenol Sülfürik Asit metoduna göre 480 nm dalga boyunda kolorimetrik olarak yapılmıştır [142]

3.2. UYGULANAN ÖNİŞLEMLER

Önişlemler, 70 °C'de 2 gün süreyle kurutulmuş ve öğütücüde öğütülerek homojen hale getirilmiş inek gübresi kullanılarak yapılmıştır.

Oda sıcaklığında yapılan önişlemlerde 100 mL'lik beherler kullanılmıştır. Önişlemlerde kullanılmak üzere, her bir behere 5'er gram kurutulup öğütülmüş inek gübresi konulup üzerlerine 45'er mL saf su eklenerek hazırlanan, inek gübresinin karışımında kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan bu sulu karışımlara aşağıda alt başlıklar halinde verilen önişlemler uygulanmıştır.

3.2.1. Termal Önişlemler

Termal önişlemler, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlara kimyasal madde eklenmeden yapılmış ve oda sıcaklığı ile suyun normal kaynama sıcaklığında bir, iki ve üç saatlik önişlem sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünürlük verileri, kimyasal madde kullanılarak yapılan önişlemlerde kör olarak kullanılmıştır.

3.2.2. Kimyasal Önişlemler

Asidik kimyasal önişlemler, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlara, karışımdaki katı maddenin kütlece %5, %10, %15 ve %20' si olacak şekilde, H₂SO₄, H₃PO₄ ve HNO₃ eklenip [29,30-32,33], oda sıcaklığında bir, iki ve üç saat bekletilerek yapılmış ve maksimum suda çözünürlüğün saptandığı, kimyasal madde, önişlem süresi ve önişlem sıcaklığı belirlenmiştir.

Bazik kimyasal önişlemler, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlara, karışımdaki katı maddenin kütlece %5, %10, %15 ve %20' si olacak şekilde NaOH ve KOH eklenip [29-31,34], oda sıcaklığında bir, iki ve üç saat bekletilerek yapılmış ve maksimum suda çözünürlün saptandığı, kimyasal madde, önişlem süresi ve önişlem sıcaklığı belirlenmiştir. Şekil. 3.1.' de Uygulanan kimyasal önişlem koşullarının şematik gösterimi verilmiştir.

Bazik kimyasal ve termokimyasal önişlemlerde kullanılan NaOH ve KOH çözeltileri ise kütlece % 50 kimyasal madde içeren sulu çözeltiler şeklinde hazırlanmış ve kullanılmıştır.

3.2.3. Termokimyasal Önişlemler

Asidik termokimyasal önişlemler, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlara, karışımdaki katı maddenin kütlece %5, %10, %15 ve %20' si olacak şekilde, H₂SO₄, H₃PO₄ ve HNO₃ eklenip [29,30-32,33], suyun normal kaynama sıcaklığında bir, iki ve üç saat bekletilerek yapılmış ve maksimum suda çözünürlün saptandığı, kimyasal madde, önişlem süresi ve önişlem sıcaklığı belirlenmiştir.

Bazik termokimyasal önişlemler, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlara, karışımdaki katı maddenin kütlece %5, %10, %15 ve %20' si olacak şekilde, NaOH ve KOH eklenip [29,30-32,34], suyun normal kaynama sıcaklığında, geri soğutucu altında, bir, iki ve üç saat bekletilerek yapılmış ve maksimum suda çözünürlün saptandığı, kimyasal madde, önişlem süresi ve önişlem sıcaklığı belirlenmiştir. Şekil. 3.2.' de, uygulanan termokimyasal önişlem koşullarının şematik gösterimi verilmiştir.

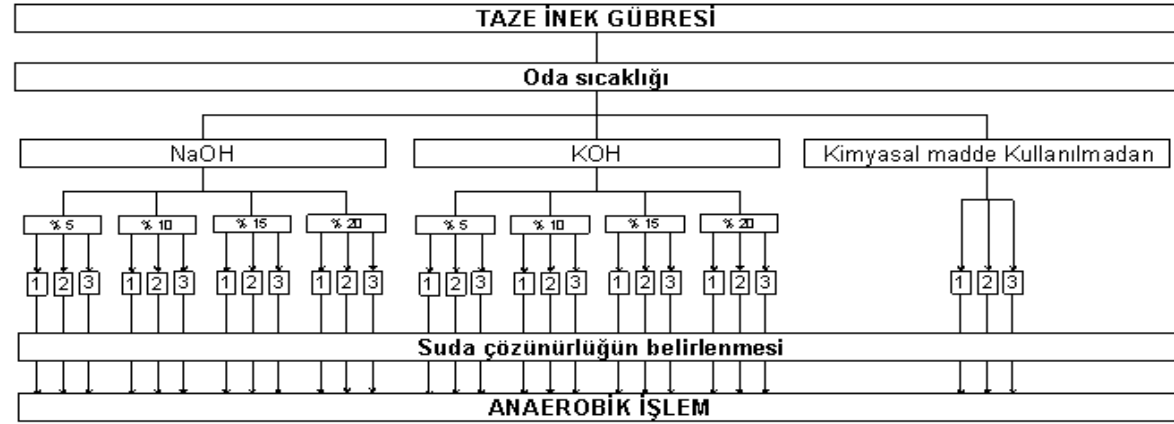
Çalışmada kullanılan kimyasal madde çözeltileri özellikleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan kimyasal madde çözeltileri özellikleri

| Kimyasal madde | Saflık (%) | Yoğunluk (kg/L) |
|--------------------------------|------------|-----------------|
| H ₂ SO ₄ | 98 | 1,86 |
| H ₃ PO ₄ | 85 | 1,74 |
| HNO ₃ | 54 | 1,37 |
| NaOH | 50 | |
| KOH | | |

Bazik kimyasal ve termokimyasal önışlemlerde kullanılan NaOH ve KOH çözeltileri ise kütlece % 50 kimyasal madde içeren sulu çözeltiler şeklinde hazırlanmış ve kullanılmıştır.

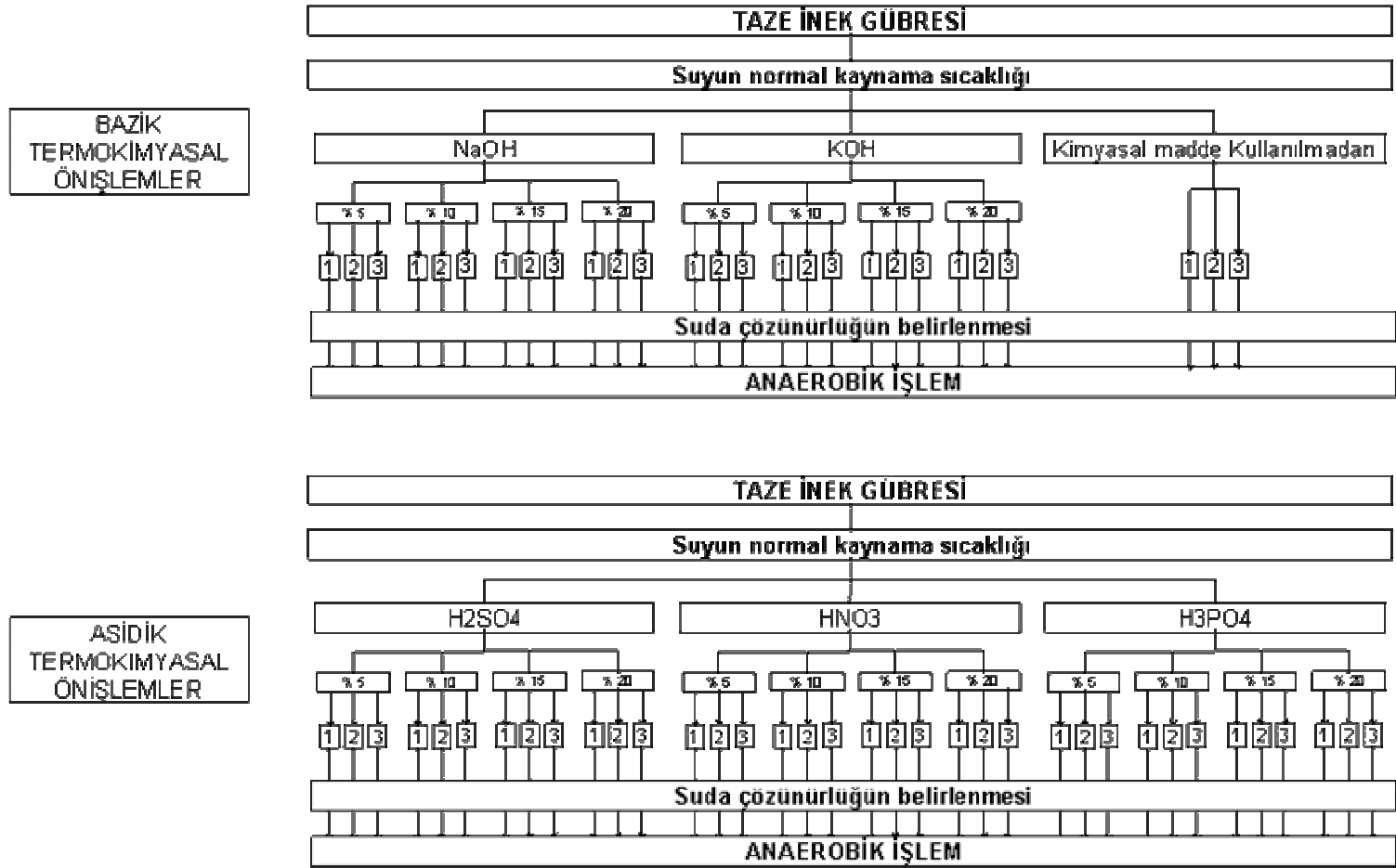
BAZIK KİMYASAL
ÖNİŞLEMLER



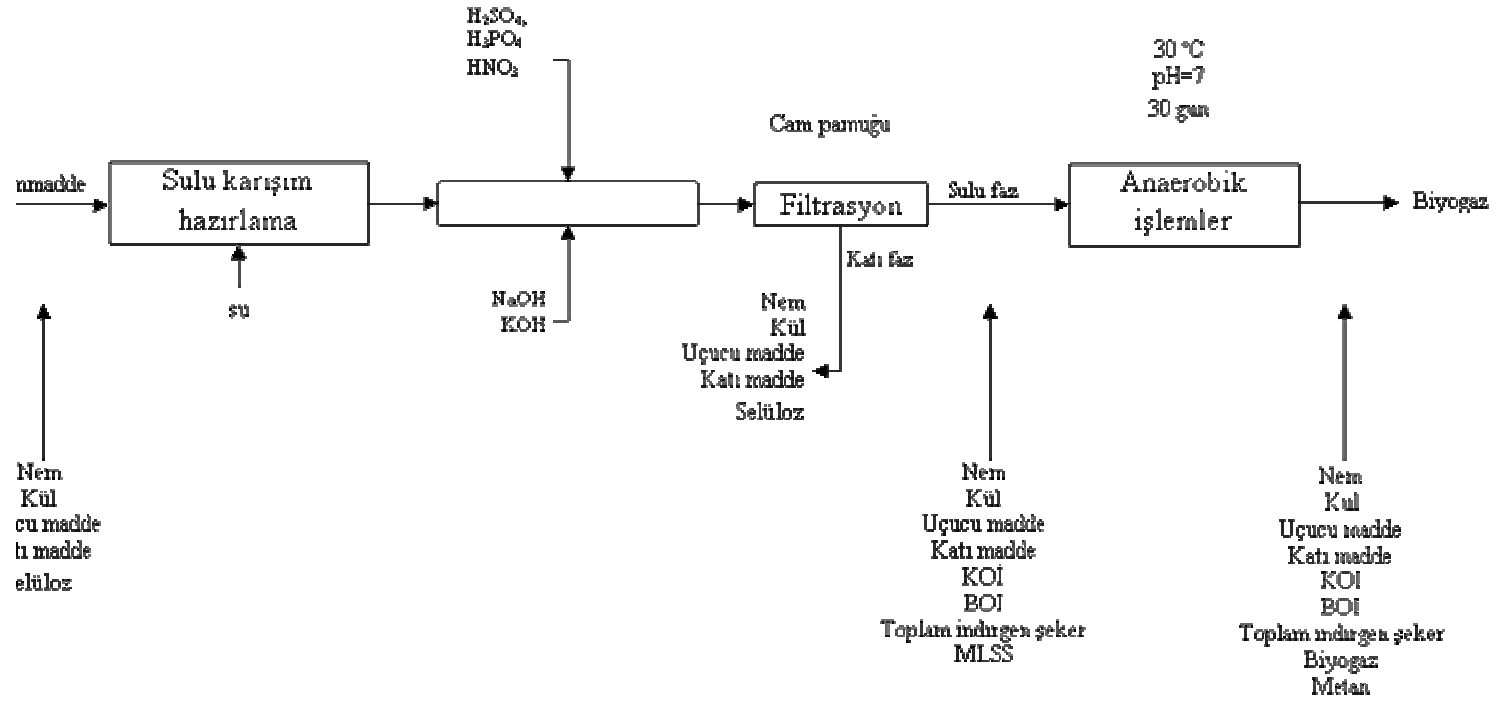
ASIDİK KİMYASAL
ÖNİŞLEMLER



Şekil. 3.1. Oda Sıcaklığında uygulanan kimyasal önışlem koşullarının şematik gösterimi



Şekil. 3.2. Suyun normal kaynama sıcaklığında uygulanan termokimyasal önışlem koşullarının şematik gösterimi



Şekil. 3.3. Tez çalışması süresince uygulanan analizlerin deneysel aşamalara göre şematik gösterimi

3.2.4. Suda Çözünürlüğün Saptanması

Uygulanan önışlem koşullarından sonra, başlangıçtaki katı maddenin suda çözünürlüğü, önceden kurutulup sabit tartıma getirilmiş cam pamukları kullanılarak ve gravimetrik olarak saptanmıştır. Bunun için kullanılan sabit tartımı alınmış cam pamukları, cam pamuğundan belli miktarlarda alınıp petri kaplarına konularak ve petri kaplarındaki bu cam pamuklarının 70 °C'de 2 gün süreyle kurutulması ile hazırlanmıştır.

Önişlemlerde elde edilen sulu karışımlardaki katı maddenin suda çözünen miktarları, önişlemlerden sonra elde edilen işlem yapılmış karışımların bu cam pamuklarından geçirilmesi ile saptanmıştır. Önişlemlerden sonra önışlem uygulanmış karışımlar, cam pamuğu kullanılarak ve cam pamuğunda suda çözülmüş madde kalmaması amacıyla, cam pamukları, toplam süzöntü hacmi 500 mL olana kadar saf suyla yıkanmıştır.

Sabit tartımı alınmış cam pamukları kullanılarak süzülen sulu karışımlardaki katı madde derişimleri, cam pamuklarında kalan katı madde derişiminin, cam pamuğu, katı madde ve peri kabı kütesinin sabit tartıma gelinceye kadar, 70 °C'de kurutulması ile gravimetrik olarak saptanmıştır. İnek gübresindeki katı maddenin kütlece suda çözünme miktarları, başlangıçtaki katı madde ile cam pamuğunda kalan katı madde tartımından faydalanılarak ve başlangıçtaki katı maddenin kütleli yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

Önişlemler sonucu elde edilen sulu fazlarda toplam katı madde ve uçucu madde miktarları başlangıçtaki kütle farkından hesaplanmış ve süzöntülerin pH'ları, asidik önişlemler uygulanan sulu fazlarda NaOH ve bazik önişlemler uygulanan sulu fazlara H₂SO₄ çözeltileri eklenerek pH 7'ye ayarlanmıştır.

Sulu fazlara anaerobik işlemler uygulanmadan önce, mikroorganizma aşısı çözeltisi olarak inek gübresinin % 10 katı madde içeren sulu karışımlarının cam pamuğundan süzülmesi ile elde edilen aşısı çözeltisi kullanılarak ve süzülen bu karışım toplam hacimde hacimsel olarak % 10 aşısı çözeltisi olacak şekilde eklenerek anaerobik işlem uygulanmıştır.

3.3. ANAEROBİK İŞLEMLER

Anaerobik işlemlerde, biyogaz üretiminin saptanacağı kesikli anaerobik reaktör olarak 100 mL'lik serum şişeleri ile anaerobik işlem süresince yapılacak analizlerde kullanılacak numuneler için 10 mL'lik serum şişeleri kullanılmıştır. Anaerobik işlem çalışmalarında sıcaklığı 30 °C'ye ayarlanmış ısıtıcı ile otomatik olarak ısıtılmış ısı izolasyonlu kutu kullanılmıştır.

Anaerobik işlemler 35 günlük anaerobik işlem süresinde gerçekleştirilmiştir. Anaerobik işlem süresince üçer günlük aralıklarla yapılan analizlerde kullanılacak numuneler için 25 mL'lik şişeleri kullanılmıştır. Anaerobik işlem süresince üçer günlük aralıklarla bu şişelerden biri alınıp, katı madde ve uçucu madde BOİ₅, KOİ ve MLSS analizleri yapılmıştır.

Anaerobik işlemler ayrıca hiçbir işlem uygulanmamış kurutulmuş öğütülmüş inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımına da uygulanmıştır.

3.3.1. Anaerobik İşlem Süresince Sulu Fazlarda Yapılan Analizler ve Kullanılan Analiz Yöntemleri

Anaerobik işlem süresi boyunca üçer gün aralıklarla yapılan analizler Standart Metotlara [140] göre yapılmıştır. Tez çalışması süresince, hammaddenin özelliklerinin belirlenmesi, önışlemlerden sonra önışlemlerden elde edilen sulu ve katı fazların özelliklerinin belirlenmesi ve anaerobik işlemler süresince sulu fazlardaki maddelerin dönüşüm ve oluşumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan analizlerin şematik gösterimi, Şekil. 3.3.'de, çalışmada uygulanan deneysel aşamalara göre verilmiştir.

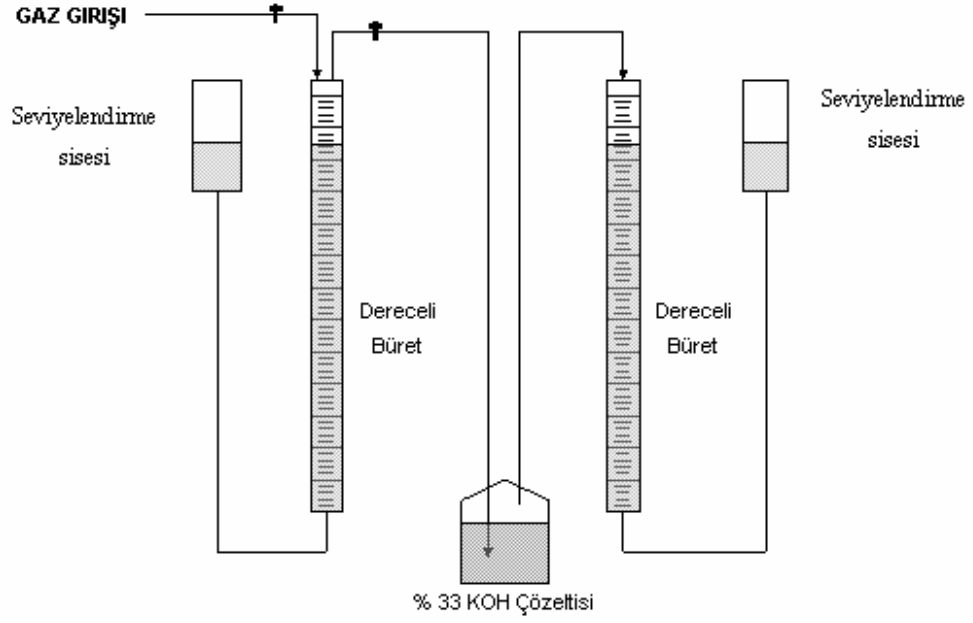
KOİ, BOİ₅ ve MLSS analizleri için, 1,5 mL kapasiteli ve darası alınmış santrifüj tüplerinde 10 dakika sürede 10 000 rpm de santrifüjlenmiş örneklerin üst sıvıları kullanılmıştır. Santrifüj işleminden sonra elde edilen sulu fazlardan alınan örnekler KOİ ve BOİ₅ analizlerinde kullanılmış, geriye kalan kısım ise santrifüj tüpleri ile birlikte 70 °C’de sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Kurutulmuş santrifüj tüplerinde kalan katı madde miktarı gravimetrik olarak saptanarak, sulu fazların MLSS derişimleri hesaplanmıştır.

KOİ analizleri Hach Lange DR 890 kolorimetre ve CADAS 30S spektrofotometreler kullanılmıştır. Analizler bu cihazlara uygun KOİ test kitleri kullanılarak yapılmıştır.

BOİ₅ analizleri WTW oxiToplar kullanılarak yapılmıştır. 0–40 mg BOİ₅/L aralığında ölçüm yapabilen BOİ oxiToplarıyla yapılan analizlerde, 2 mL örnek, toplam hacim 432 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilmiş ve BOİ₅ derişimleri seyreltme oranına göre hesaplanmıştır.

Anaerobik işlem süresince, anaerobik reaktör olarak kullanılan 100 mL’lik serum şişelerinde üretilen biyogaz hacmi, gaz toplama büreti kullanılarak belirlenmiş ve hacmi belirlenen gaz %33’lük KOH çözeltilisinden geçirilerek CO₂ tutulmuştur. Geriye kalan gaz ise başka bir bürette toplanarak anaerobik işlemde üretilen metan miktarı belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan gaz toplama ve miktarını ölçme düzeneği Şekil 3.4.’de verilmiştir.

Anaerobik işlemlerde üretilen gaz hacimleri STP’ de kuru gaz olarak hesaplanmıştır



Şekil 3.4. Araştırmada kullanılan gaz toplama ve gaz miktarını ölçme düzeneği

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. KULLANILAN HAMMADDENİN ÖZELLİKLERİ

Deneylerde kullanılan hammaddenin özellikleri, yapılan dörtlü paralel analizler sonucu çıkarılmış ve hammaddenin özellikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan inek gübresinin özellikleri

| Özellik | Değer |
|--|-------|
| Nem (%) | 80,17 |
| Toplam Katı Madde(%) | 19,82 |
| Uçucu Katı Madde (Kuru katı maddenin %'si) | 81,05 |
| Kül (Kuru katı maddenin %'si) | 18,95 |
| Selüloz (%) | 56,05 |

Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi hammaddenin nemi ve katı maddenin külünün yüksek oluşu hammaddenin doğrudan yakılmasını engellemektedir. Ancak organik madde ve nemin yüksek oluşu, hammaddenin biyogaz üretiminde verimli bir şekilde kullanılabilceğini göstermektedir. Anaerobik işlemde önce ise, inek gübresinde, mikroorganizmalar tarafından doğrudan kullanılmayan katı madde derişiminin yüksek oluşundan dolayı, hammaddeye biyogaz üretim verimini artırıcı önlemlerin uygulanması gerekmektedir.

4.2. UYGULANAN ÖNİŞLEMLER VE ÖNİŞLEMLERİN İNEK GÜBRESİNDEKİ KATI MADDENİN SUDA ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE ETKİLERİ

İnek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına,

- Kimyasal madde kullanılmadan,
- Karışımdaki katı maddenin kütlece %5, %10, %15 ve %20' si olacak şekilde, H₂SO₄, H₃PO₄ ve HNO₃ eklenip, oda sıcaklığında bir, iki ve üç saat bekletilerek

uygulanan önışlem koşulları, kullanılan kimyasal madde, önışlem süreleri ve önışlem sıcaklıkları ile önışlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdeleri Çizelge 4.2.'de,

- Karışımdaki katı maddenin kütlece %5, %10, %15 ve %20' si olacak şekilde, NaOH ve KOH eklenip, oda sıcaklığında bir, iki ve üç saat bekletilerek

uygulanan önışlem koşulları, kullanılan kimyasal madde, önışlem süreleri ve önışlem sıcaklıkları ile önışlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdeleri Çizelge 4.3.'de,

- Kimyasal madde kullanılmadan,
- Karışımdaki katı maddenin kütlece %5, %10, %15 ve %20' si olacak şekilde, H₂SO₄, H₃PO₄ ve HNO₃ eklenip, suyun normal kaynama sıcaklığında bir, iki ve üç saat bekletilerek

uygulanan önışlem koşulları, kullanılan kimyasal madde, önışlem süreleri ve önışlem sıcaklıkları ile önışlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdeleri Çizelge 4.4.'de,

- Karışımdaki katı maddenin kütlece %5, %10, %15 ve %20' si olacak şekilde, NaOH ve KOH eklenip, suyun normal kaynama sıcaklığında bir, iki ve üç saat bekletilerek

uygulanan önışlem koşulları, kullanılan kimyasal madde, önışlem süreleri ve önışlem sıcaklıkları ile önışlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdeleri Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Daha sonraki bölümlerde bu çizelgelerde verilen önişlem numaraları kullanılmaktadır.

Önişlem koşullarına göre suda çözünürlükler ile bulgular ve tartışmaları alt başlıklar halinde verilmiştir.

Çizelge 4.2. Asidik kimyasal önışlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

| İşlem no | Kimyasal madde | Kimyasal madde Yüzdese (%) | Önişlem süresi (h) | Önişlem sıcaklığı (°C) | Suda çözünme yüzdese (%) |
|----------|--------------------------------|----------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|
| kör | - | 0 | 1 | 22,4 | 3,63 |
| kör | - | 0 | 2 | 22,4 | 3,85 |
| kör | - | 0 | 3 | 22,4 | 4,00 |
| 1 | H ₂ SO ₄ | 5 | 1 | 22,4 | 4,51 |
| 2 | H ₂ SO ₄ | 5 | 2 | 22,4 | 4,12 |
| 3 | H ₂ SO ₄ | 5 | 3 | 22,4 | 4,87 |
| 4 | H ₂ SO ₄ | 10 | 1 | 22,4 | 4,70 |
| 5 | H ₂ SO ₄ | 10 | 2 | 22,4 | 4,00 |
| 6 | H ₂ SO ₄ | 10 | 3 | 22,4 | 3,43 |
| 7 | H ₂ SO ₄ | 15 | 1 | 22,4 | 0,95 |
| 8 | H ₂ SO ₄ | 15 | 2 | 22,4 | 1,41 |
| 9 | H ₂ SO ₄ | 15 | 3 | 22,4 | 0,95 |
| 10 | H ₂ SO ₄ | 20 | 1 | 22,4 | 0,59 |
| 11 | H ₂ SO ₄ | 20 | 2 | 22,4 | 0,35 |
| 12 | H ₂ SO ₄ | 20 | 3 | 22,4 | 1,31 |
| | | | | | |
| 13 | H ₃ PO ₄ | 5 | 1 | 22,4 | 4,29 |
| 14 | H ₃ PO ₄ | 5 | 2 | 22,4 | 4,33 |
| 15 | H ₃ PO ₄ | 5 | 3 | 22,4 | 4,38 |
| 16 | H ₃ PO ₄ | 10 | 1 | 22,4 | 3,86 |
| 17 | H ₃ PO ₄ | 10 | 2 | 22,4 | 4,03 |
| 18 | H ₃ PO ₄ | 10 | 3 | 22,4 | 4,10 |
| 19 | H ₃ PO ₄ | 15 | 1 | 22,4 | 4,87 |
| 20 | H ₃ PO ₄ | 15 | 2 | 22,4 | 5,10 |
| 21 | H ₃ PO ₄ | 15 | 3 | 22,4 | 4,77 |
| 22 | H ₃ PO ₄ | 20 | 1 | 22,4 | 6,37 |
| 23 | H ₃ PO ₄ | 20 | 2 | 22,4 | 6,75 |
| 24 | H ₃ PO ₄ | 20 | 3 | 22,4 | 6,81 |
| | | | | | |
| 25 | HNO ₃ | 5 | 1 | 22,4 | 5,01 |
| 26 | HNO ₃ | 5 | 2 | 22,4 | 5,16 |
| 27 | HNO ₃ | 5 | 3 | 22,4 | 5,12 |
| 28 | HNO ₃ | 10 | 1 | 22,4 | 6,56 |
| 29 | HNO ₃ | 10 | 2 | 22,4 | 6,79 |
| 30 | HNO ₃ | 10 | 3 | 22,4 | 6,90 |
| 31 | HNO ₃ | 15 | 1 | 22,4 | 7,02 |
| 32 | HNO ₃ | 15 | 2 | 22,4 | 7,44 |
| 33 | HNO ₃ | 15 | 3 | 22,4 | 7,63 |
| 34 | HNO ₃ | 20 | 1 | 22,4 | 8,18 |
| 35 | HNO ₃ | 20 | 2 | 22,4 | 9,14 |
| 36 | HNO ₃ | 20 | 3 | 22,4 | 9,21 |

Çizelge 4.3. Bazik kimyasal önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

| İşlem no | Kimyasal madde | Kimyasal madde Yüzdesi (%) | Önişlem süresi (h) | Önişlem sıcaklığı (°C) | Suda çözünme yüzdesi (%) |
|----------|----------------|----------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|
| kör | - | 0 | 1 | 22,4 | 3,63 |
| kör | - | 0 | 2 | 22,4 | 3,85 |
| kör | - | 0 | 3 | 22,4 | 4,00 |
| 37 | NaOH | 5 | 1 | 22,4 | 3,53 |
| 38 | NaOH | 5 | 2 | 22,4 | 3,90 |
| 39 | NaOH | 5 | 3 | 22,4 | 4,44 |
| 40 | NaOH | 10 | 1 | 22,4 | 2,98 |
| 41 | NaOH | 10 | 2 | 22,4 | 4,15 |
| 42 | NaOH | 10 | 3 | 22,4 | 5,35 |
| 43 | NaOH | 15 | 1 | 22,4 | 3,31 |
| 44 | NaOH | 15 | 2 | 22,4 | 5,46 |
| 45 | NaOH | 15 | 3 | 22,4 | 6,40 |
| 46 | NaOH | 20 | 1 | 22,4 | 3,49 |
| 47 | NaOH | 20 | 2 | 22,4 | 4,83 |
| 48 | NaOH | 20 | 3 | 22,4 | 6,81 |
| | | | | | |
| 49 | KOH | 5 | 1 | 22,4 | 3,12 |
| 50 | KOH | 5 | 2 | 22,4 | 3,68 |
| 51 | KOH | 5 | 3 | 22,4 | 3,97 |
| 52 | KOH | 10 | 1 | 22,4 | 3,01 |
| 53 | KOH | 10 | 2 | 22,4 | 3,51 |
| 54 | KOH | 10 | 3 | 22,4 | 4,38 |
| 55 | KOH | 15 | 1 | 22,4 | 3,88 |
| 56 | KOH | 15 | 2 | 22,4 | 4,57 |
| 57 | KOH | 15 | 3 | 22,4 | 5,13 |
| 58 | KOH | 20 | 1 | 22,4 | 4,58 |
| 59 | KOH | 20 | 2 | 22,4 | 4,68 |
| 60 | KOH | 20 | 3 | 22,4 | 4,85 |

Çizelge 4.4. Asidik termokimyasal önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

| İşlem no | Kimyasal madde | Kimyasal madde Yüzdesi (%) | Önişlem süresi (h) | Önişlem sıcaklığı (°C) | Suda çözünme yüzdesi (%) |
|----------|--------------------------------|----------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|
| kör | - | 0 | 1 | SNKS | 4,60 |
| kör | - | 0 | 2 | SNKS | 5,16 |
| kör | - | 0 | 3 | SNKS | 5,65 |
| 73 | H ₂ SO ₄ | 5 | 1 | SNKS | 5,90 |
| 74 | H ₂ SO ₄ | 5 | 2 | SNKS | 5,89 |
| 75 | H ₂ SO ₄ | 5 | 3 | SNKS | 6,17 |
| 76 | H ₂ SO ₄ | 10 | 1 | SNKS | 3,91 |
| 77 | H ₂ SO ₄ | 10 | 2 | SNKS | 5,01 |
| 78 | H ₂ SO ₄ | 10 | 3 | SNKS | 6,24 |
| 79 | H ₂ SO ₄ | 15 | 1 | SNKS | 4,04 |
| 80 | H ₂ SO ₄ | 15 | 2 | SNKS | 9,01 |
| 81 | H ₂ SO ₄ | 15 | 3 | SNKS | 8,89 |
| 82 | H ₂ SO ₄ | 20 | 1 | SNKS | 8,39 |
| 83 | H ₂ SO ₄ | 20 | 2 | SNKS | 10,64 |
| 84 | H ₂ SO ₄ | 20 | 3 | SNKS | 11,46 |
| | | | | | |
| 85 | H ₃ PO ₄ | 5 | 1 | SNKS | 3,23 |
| 86 | H ₃ PO ₄ | 5 | 2 | SNKS | 3,43 |
| 87 | H ₃ PO ₄ | 5 | 3 | SNKS | 3,32 |
| 88 | H ₃ PO ₄ | 10 | 1 | SNKS | 3,80 |
| 89 | H ₃ PO ₄ | 10 | 2 | SNKS | 4,24 |
| 90 | H ₃ PO ₄ | 10 | 3 | SNKS | 4,01 |
| 91 | H ₃ PO ₄ | 15 | 1 | SNKS | 4,74 |
| 92 | H ₃ PO ₄ | 15 | 2 | SNKS | 4,57 |
| 93 | H ₃ PO ₄ | 15 | 3 | SNKS | 4,49 |
| 94 | H ₃ PO ₄ | 20 | 1 | SNKS | 6,42 |
| 95 | H ₃ PO ₄ | 20 | 2 | SNKS | 6,66 |
| 96 | H ₃ PO ₄ | 20 | 3 | SNKS | 7,48 |
| | | | | | |
| 97 | HNO ₃ | 5 | 1 | SNKS | 4,57 |
| 98 | HNO ₃ | 5 | 2 | SNKS | 7,32 |
| 99 | HNO ₃ | 5 | 3 | SNKS | 6,89 |
| 100 | HNO ₃ | 10 | 1 | SNKS | 5,66 |
| 101 | HNO ₃ | 10 | 2 | SNKS | 6,84 |
| 102 | HNO ₃ | 10 | 3 | SNKS | 6,91 |
| 103 | HNO ₃ | 15 | 1 | SNKS | 5,40 |
| 104 | HNO ₃ | 15 | 2 | SNKS | 7,62 |
| 105 | HNO ₃ | 15 | 3 | SNKS | 8,21 |
| 106 | HNO ₃ | 20 | 1 | SNKS | 11,29 |
| 107 | HNO ₃ | 20 | 2 | SNKS | 14,65 |
| 108 | HNO ₃ | 20 | 3 | SNKS | 15,73 |

Çizelge 4.5. Bazik termokimyasal önışlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözüme yüzdeleri

| İşlem no | Kimyasal madde | Kimyasal madde Yüzdesi (%) | Önişlem süresi (h) | Önişlem sıcaklığı (°C) | Suda çözüme yüzdesi (%) |
|----------|----------------|----------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|
| kör | - | 0 | 1 | SNKS | 4,60 |
| kör | - | 0 | 2 | SNKS | 5,16 |
| kör | - | 0 | 3 | SNKS | 5,65 |
| 109 | NaOH | 5 | 1 | SNKS | 12,51 |
| 110 | NaOH | 5 | 2 | SNKS | 19,47 |
| 111 | NaOH | 5 | 3 | SNKS | 23,6 |
| 112 | NaOH | 10 | 1 | SNKS | 17,98 |
| 113 | NaOH | 10 | 2 | SNKS | 18,65 |
| 114 | NaOH | 10 | 3 | SNKS | 25,08 |
| 115 | NaOH | 15 | 1 | SNKS | 14,48 |
| 116 | NaOH | 15 | 2 | SNKS | 14,89 |
| 117 | NaOH | 15 | 3 | SNKS | 15,8 |
| 118 | NaOH | 20 | 1 | SNKS | 23,72 |
| 119 | NaOH | 20 | 2 | SNKS | 24,39 |
| 120 | NaOH | 20 | 3 | SNKS | 29,69 |
| | | | | | |
| 121 | KOH | 5 | 1 | SNKS | 12,25 |
| 122 | KOH | 5 | 2 | SNKS | 13,51 |
| 123 | KOH | 5 | 3 | SNKS | 14,04 |
| 124 | KOH | 10 | 1 | SNKS | 9,749 |
| 125 | KOH | 10 | 2 | SNKS | 9,867 |
| 126 | KOH | 10 | 3 | SNKS | 9,249 |
| 127 | KOH | 15 | 1 | SNKS | 13,39 |
| 128 | KOH | 15 | 2 | SNKS | 15,43 |
| 129 | KOH | 15 | 3 | SNKS | 15,79 |
| 130 | KOH | 20 | 1 | SNKS | 5,84 |
| 131 | KOH | 20 | 2 | SNKS | 8,77 |
| 132 | KOH | 20 | 3 | SNKS | 11,29 |

4.2.1. Kimyasal Önişlemlerin İnek Gübresindeki Katı Maddenin Suda Çözünürlüğüne Etkileri

Oda sıcaklığında, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımdaki katı maddenin kütlece % 5, % 10, % 15 ve % 20'si kadar asit (H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HNO_3) ve baz (NaOH ve KOH) kullanılarak yapılan kimyasal önişlemlerle inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlük bulguları ve yorumu alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.2.1.1. Asidik kimyasal önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri

İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5, % 10, % 15 ve %20' si kadar farklı asitler (H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HNO_3) eklenip, oda sıcaklığında bir, iki ve üçer saat bekletilerek yapılan önişlemlerden elde edilen sonuçlar ve yorumu, kullanılan kimyasal madde ve kimyasal madde miktarlarına göre alt başlıklar halinde verilmiştir.

Asidik kimyasal önişlemlerde, % 5 H_2SO_4 kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5'i kadar asit (H_2SO_4) kullanılarak yapılan asidik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 4,50'ı, 2 saatlik önişlem ile % 4,11'i ve 3 saatlik önişlem ile 4,87'si suda çözünürken (Şekil 4.1., 1. 2. ve 3. önişlemler), kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise 1, 2 ve 3 saatlik önişlemler ile sırasıyla, kütlece % 3,62 ve % 3,84 ve 4,00'ının suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

Önişlem süresindeki artışla inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü artmaktadır. Ancak kimyasal madde kullanılmayan önişlemlerde, işlem süresindeki artışla suda çözünürlükte % 9,5 artış sağlanırken, H_2SO_4 eklenerek yapılan önişlemlerde % 7,5'lik bir artış sağlanmıştır.

Buradan da, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, H₂SO₄ asidi kullanılarak yapılan kimyasal işlemlerin, kimyasal madde kullanılmadan yapılan işlemlerden daha etkin olduğu görülmekte ancak işlem süresindeki artışın suda çözünürlükte etkili olmadığı belirlenmiştir.

Asidik kimyasal işlemlerde % 10 H₂SO₄ kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar asit (H₂SO₄) kullanılarak yapılan kimyasal işlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik işlem ile kütlece % 4,70'i, 2 saatlik işlem ile % 4,00'ı ve 3 saatlik işlem ile %3,43'ü (Şekil 4.1., 4. 5. ve 6. işlemler) suda çözülmüştür.

İşlem süresindeki artışla inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü azalmaktadır. Buradan da, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, hem kimyasal madde miktarı hem de işlem süresindeki artış ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan işlemlerde elde edilen suda çözünme yüzdelerinden belirgin bir fark görülmediği belirlenmiştir.

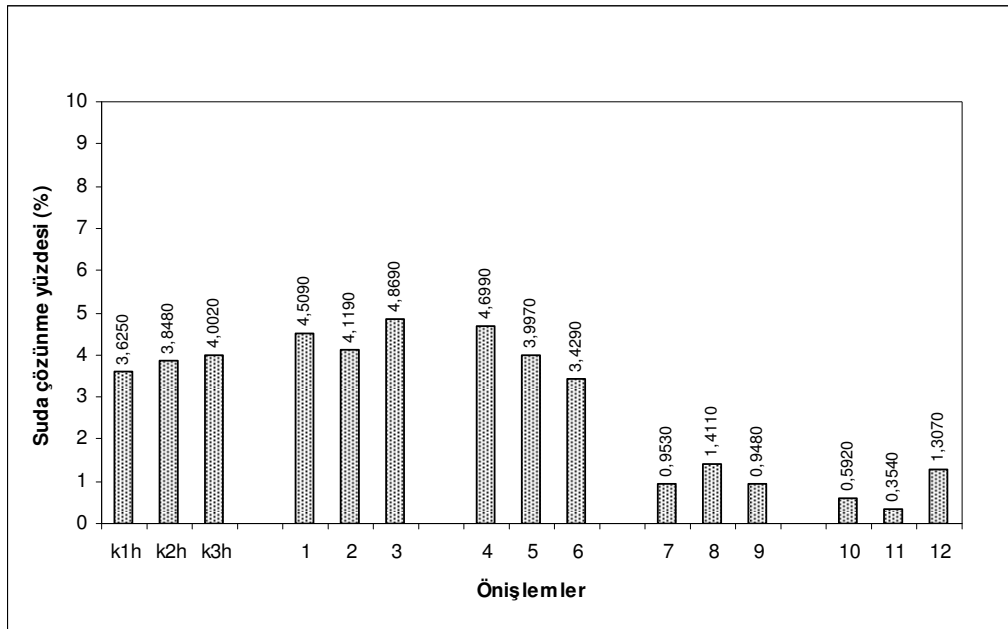
Dolayısıyla % 10 H₂SO₄ kullanımının inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde etkin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Asidik kimyasal işlemlerde, % 15 H₂SO₄ kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 15'i kadar asit (H₂SO₄) kullanılarak yapılan kimyasal işlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik işlem ile kütlece % 0,95'i, 2 saatlik işlem ile % 1,40'ı ve 3 saatlik işlem ile % 0,95'i (Şekil 4.1., 7. 8. ve 9. işlemler) suda çözünürlük elde edilmiştir.

Buradan da görüldüğü gibi kimyasal madde kullanılmadan yapılan işlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdeleri ile karşılaştırıldığında, oda sıcaklığında % 15 H₂SO₄ kullanılarak yapılan işlemlerin hem kimyasal madde miktarı hem de işlem süresi değişimlerinde etkin olmadığı saptanmıştır.

Asidik kimyasal önişlemlerde, % 20 H₂SO₄ kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 20'si kadar asit (H₂SO₄) kullanılarak yapılan kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 0,60'ı, 2 saatlik önişlem ile % 0,35'i ve 3 saatlik önişlem ile % 0,31'i (Şekil 4.1., 10., 11. ve 12. önişlemler) suda çözünmüştür.

% 15 H₂SO₄ kullanılarak yapılan kimyasal önişlemlerde olduğu gibi % 20 H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerde de hem kimyasal madde miktarı hem de önişlem süresi değişimlerinde etkin olmamaktadır.



Şekil 4.1. H₂SO₄ ile yapılan kimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

Asidik önişlemlerde H₂SO₄ kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar: Oda sıcaklığında H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerde, sadece kimyasal madde miktarının katı maddenin % 5'i kadarı olduğunda, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdelerinden fazla bir suda çözünürlük elde edilmiştir.

Kimyasal madde miktarındaki artış ise inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde artış sağlamamıştır. Önilem süresindeki artışla suda çözünürlük incelendiğinde, yine kimyasal madde miktarındaki artışta olduğu gibi işlemler süresi de katı maddenin suda çözünürlüğünü artırmamıştır.

Asidik kimyasal önilemlerde, % 5 H_3PO_4 kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5'i kadar asit (H_3PO_4) kullanılarak yapılan asidik kimyasal önilemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önilemler ile kütlece % 4,29'u, 2 saatlik önilemler ile % 4,33'ü ve 3 saatlik önilemler ile % 4,38'i suda çözünürken (Şekil 4.2., 13., 14. ve 15. önilemler), kimyasal madde kullanılmadan yapılan önilemlerde ise 1, 2 ve 3 saatlik önilemler ile sırasıyla, kütlece % 3,62 ve % 3,84 ve % 4,00'ünün suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

Önilemler süresindeki artışla inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü artmakta ancak belirgin bir artış olmamaktadır. Ancak kimyasal madde kullanılmayan önilemlerden elde edilen suda çözünürlüklerle karşılaştırıldığında, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde bir saatlik işlemler süresinde %19, iki saatlik önilemler süresinde %12 ve üç saatlik sürede ise % 9,5'luk bir artış sağlanmaktadır.

Buradan da, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, H_3PO_4 asidi kullanılarak yapılan kimyasal önilemlerin, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önilemlerden daha etkin olduğu ancak önilemler süresinin etkili olmadığı belirlenmiştir.

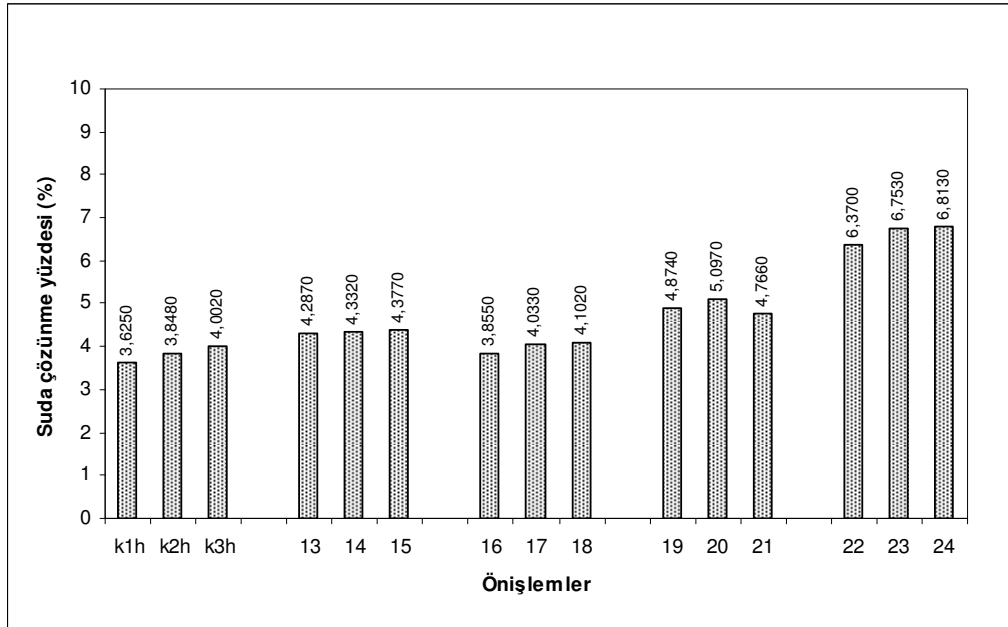
Asidik kimyasal önilemlerde, % 10 H_3PO_4 kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar asit (H_3PO_4) kullanılarak yapılan asidik kimyasal önilemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önilemler ile kütlece % 3,86'sı, 2 saatlik önilemler ile % 4,03'ü ve 3 saatlik önilemler ile % 4,10'u (Şekil 4.2., 16., 17. ve 18. önilemler) suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

Buradan da, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, kütlece %10 H_3PO_4 asidi kullanılarak yapılan kimyasal önışlemlerin etkin olmadığı belirlenmiştir.

Asidik kimyasal önışlemlerde, % 15 H_3PO_4 kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 15'i kadar asit (H_3PO_4) kullanılarak yapılan asidik kimyasal önışlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önışlem ile kütlece % 4,88'i, 2 saatlik önışlem ile % 5,10'u ve 3 saatlik önışlem ile % 4,77'si (Şekil 4.2., 19., 20. ve 21. önışlemler) suda çözülmüştür.

Bu önışlem koşullarında, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önışlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdelerinden, önışlemlerde kimyasal madde kullanımı ile bir saatlik işlem süresinde % 34, iki saatlik önışlem süresinde %31 ve üç saatlik önışlem süresinde ise % 19'luk bir artış sağlanmaktadır.

Buradan da görüldüğü gibi % 15 H_3PO_4 kullanımı suda çözünürlükte etkin ancak önışlem süresindeki artış etkin olmamaktadır.



Şekil 4.2. H_3PO_4 ile yapılan kimyasal önışlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

Asidik kimyasal önişlemlerde, % 20 H₃PO₄ kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 20'si kadar asit (H₃PO₄) kullanılarak yapılan asidik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 6,37'si, 2 saatlik önişlem ile % 6,75'i ve 3 saatlik önişlem ile 6,81'i (Şekil 4.2., 22., 23. ve 24. önişlemler) suda çözünmüştür. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünlme yüzdeleri ile karşılaştırıldığında bir saatlik işlem süresinde % 76, iki saatlik önişlem süresinde % 75 ve üç saatlik sürede ise % 70'lik bir artış sağlanmaktadır.

Görüldüğü gibi önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin % 20 si kadar H₃PO₄ kullanımı suda çözünlme yüzdelerini önemli ölçüde artırmaktadır. Ancak önişlem süresi olarak değerlendirildiğinde H₃PO₄ 'ün daha az miktarlarda kullanımı ile yapılan önişlemlerde olduğu gibi %20 olarak kullanımında da önişlem süresindeki artış suda çözünlme yüzdesini önemli oranda artırmamıştır.

Asidik kimyasal önişlemlerde H₃PO₄ kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar: Oda sıcaklığında H₃PO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerde, kütlece % 20 asit kullanımı haricindeki diğer oranlarda, suda çözünlükte artış olmasına rağmen önemli bir artış belirlenmemiştir. Maksimum suda çözünlük katı maddenin % 20 si kadar H₃PO₄ kullanımı ile yapılan 3 saatlik önişlemden elde edilmesine rağmen bir saatlik sürede aynı oranda kimyasal madde kullanımı ekonomik ve kısa süreli olmasından dolayı tercih edilebilmektedir.

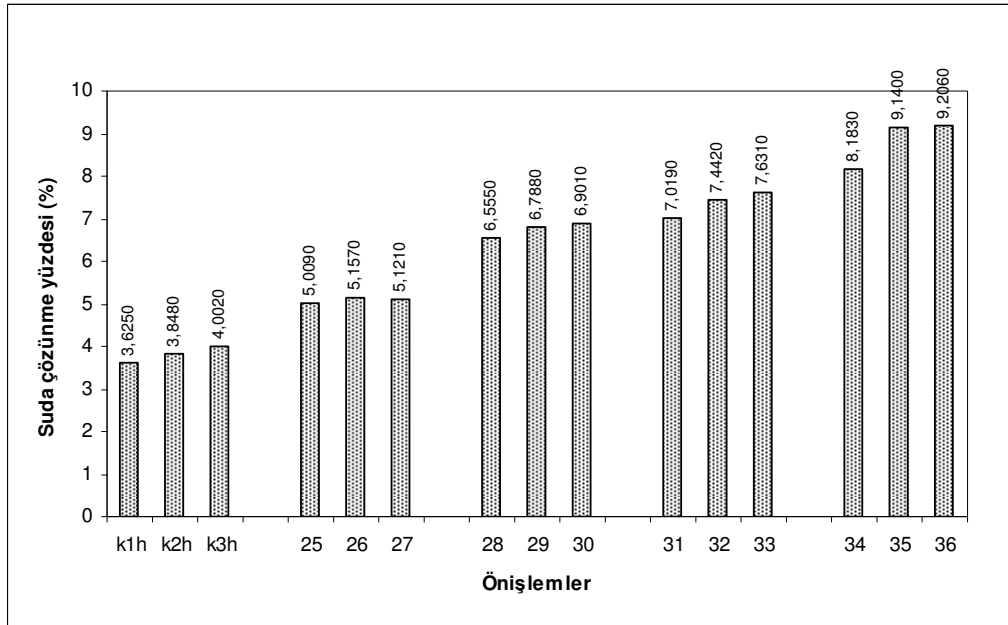
Önişlem süresi olarak değerlendirildiğinde ise tüm oranlarda H₃PO₄ kullanımı ile yapılan önişlemlerde önişlem süresindeki artış inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünü artırmış ancak etkin ve belirgin bir artış sağlanmadığı belirlenmiştir.

Asidik kimyasal önişlemlerde, % 5 HNO₃ kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına,

karişımındaki katı maddenin kütlece % 5'i kadar HNO₃ kullanılarak yapılan asidik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 5,01'i, 2 saatlik önişlem ile % 5,16'sı ve 3 saatlik önişlem ile % 5,12'si suda çözümlürken (Şekil 4.3., 25., 26. ve 27. önişlemler), kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise 1, 2 ve 3 saatlik önişlemler ile sırasıyla, kütlece % 3,62 ve % 3,84 ve % 4,00'ının suda çözümlür hale geldiği saptanmıştır.

Kimyasal madde kullanılmayan önişlemlerden elde edilen suda çözümlürlüklerle karşılaştırıldığında, % 5 HNO₃ kullanılan önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğünde 1 saatlik işlem süresinde %38, iki saatlik önişlem süresinde %34 ve üç saatlik sürede ise % 28'lik bir artış sağlanmaktadır.

Buradan da görüldüğü gibi inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğünde, katı maddenin kütlece %5'i kadar HNO₃ asidi kullanılarak yapılan kimyasal önişlemlerin, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden daha etkin olduğı ancak önişlem süresindeki artışın etkili olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.3. HNO₃ ile yapılan kimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürme yüzdeleri

Asidik kimyasal önişlemlerde, % 10 HNO₃ kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar HNO₃ kullanılarak yapılan asidik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 6,56'sı, 2 saatlik önişlem ile % 6,79'u ve 3 saatlik önişlem ile % 6,90'ı (Şekil 4.3., 28., 29. ve 30. önişlemler) suda çözünlür forma dönüşmüştür.

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünlme yüzdeleri ile karşılaştırıldığında bir saatlik işleml süresinde % 81, iki saatlik önişlem süresinde % 76 ve üç saatlik sürede ise % 73'lük bir artış sağlanmaktadır. Görüldüğü gibi önişlemlerde katı maddenin % 10'u kadar HNO₃ kullanımı suda çözünlme yüzdelerini önemli ölçüde artırmaktadır. Ancak önişlem süresi olarak değerlendirildiğinde HNO₃'ün aynı miktarda kullanımında önişlem süresindeki artış suda çözünlme yüzdesini artırmamıştır.

Asidik kimyasal önişlemlerde, % 15 HNO₃ kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 15'i kadar HNO₃ kullanılarak yapılan asidik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 7,02'si, 2 saatlik önişlem ile % 7,44'ü ve 3 saatlik önişlem ile % 7,63'ü (Şekil 4.3., 31., 32. ve 33. önişlemler) suda çözünlmüştür. Kullanılan kimyasal madde miktarındaki % 5'lik artışla inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğü artırmaktadır.

Bu önişlemlerden elde edilen suda çözünlme yüzdeleri ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünlme yüzdeleri karşılaştırıldığında ise bir saatlik işleml süresinde % 93, iki saatlik önişlem süresinde % 93 ve üç saatlik sürede ise % 90'lık bir artış sağlanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin % 15'i kadar HNO₃ kullanımı ile yapılan önişlemlerin sonucunda, katı maddenin suda çözünlme yüzdelerinin kimyasal madde miktarındaki artışla arttığı, ancak önişlem süresi olarak değerlendirildiğinde

HNO₃'ün aynı miktarda kullanımında önişlem süresindeki artışın suda çözünme yüzdesini artırmadığı belirlenmiştir.

Asidik kimyasal önişlemlerde, % 20 HNO₃ kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 20'si kadar HNO₃ kullanılarak yapılan asidik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 8,18'i, 2 saatlik önişlem ile % 9,14'ü ve 3 saatlik önişlem ile % 9,21'i (Şekil 4.3., 34., 35. ve 36. önişlemler) suda çözünür forma dönüşmüştür. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdeleri ile karşılaştırıldığında, önişlemlerde asit kullanılmasıyla inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, bir saatlik işlem süresinde % 125, iki saatlik önişlem süresinde % 137 ve üç saatlik sürede ise % 130'luk bir artış sağlandığı saptanmıştır.

Görüldüğü gibi katı maddenin % 20'si kadar HNO₃ kullanımı ile yapılan önişlemler katı maddenin suda çözünme yüzdelerinin önemli ölçüde artmıştır. Aynı miktarda HNO₃ kullanımında önişlem süresindeki artış iki saatlik sürede artmış ancak iki saatten sonraki sürede artış göstermemiştir.

Asidik kimyasal önişlemlerde HNO₃ kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar: Oda sıcaklığında HNO₃ kullanılarak yapılan önişlemlerde kimyasal madde miktarındaki her %5'lik artış suda çözünürlüğün artışına etkili olmaktadır. Maksimum suda çözünürlük (% 9,21) katı maddenin % 20 si kadar HNO₃ kullanımı ile yapılan 3 saatlik önişlemden elde edilmiştir. Buna rağmen iki saatlik önişlem ile sağlanmış suda çözünürlük (% 9,14), aynı oranda kimyasal madde kullanımı ancak işlem süresinin kısa süreli olmasından dolayı katı maddenin % 20 si kadar HNO₃ kullanımı ile yapılan iki saatlik önişlem tercih edilmelidir.

HNO₃ kullanılarak yapılan önişlemlerde önişlem süresinin artırılması ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü artırdığı ancak etkin ve belirgin bir artış sağlanamadığı belirlenmiştir.

4.2.1.2. Bazik kimyasal önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri

İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5, % 10, % 15 ve %20' si kadar farklı bazlar (NaOH ve KOH) eklenip, oda sıcaklığında bir, iki ve üçer saatlik önişlem sürelerinde yapılan önişlemlerden elde edilen sonuçlar ve yorumu, kullanılan kimyasal maddeye ve kimyasal madde miktarlarına göre alt başlıklar halinde verilmiştir.

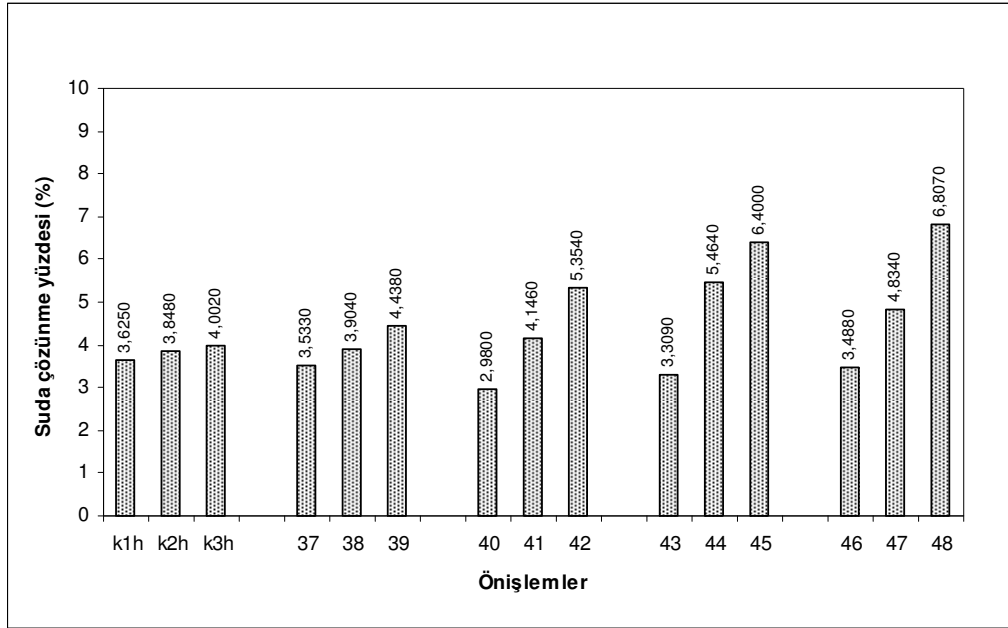
Bazik kimyasal önişlemlerde, % 5 NaOH kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5'i kadar baz (NaOH) kullanılarak yapılan bazik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 3,53'ü, 2 saatlik önişlem ile % 3,90'ı ve 3 saatlik önişlem ile %4,44'ü suda çözünürken (Şekil 4.4., 37., 38. ve 39. önişlemler), kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise 1, 2 ve 3 saatlik önişlemler ile sırasıyla, kütlece % 3,62 ve % 3,84 ve %4,00'inin suda çözünür hale geldiği saptanmıştır. NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerde hem NaOH kullanımı hem de önişlem süresindeki artışla inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü artmaktadır.

Kimyasal madde kullanılmayan önişlemlerde, işlem süresindeki artışla suda çözünürlükte % 9,5 artış sağlanırken, NaOH eklenerek yapılan önişlemlerde % 25'lik bir artış sağlanmıştır. Bir saatlik önişlemlerden kimyasal madde kullanıldığında suda çözünürlükte artış sağlanamamıştır.

Önişlem süresi arttıkça katı maddenin suda çözünürlüğü, süre bir saatten iki saate çıktığında %10, süre iki saatten üç saate çıktığında ise % 14 artmıştır. Süredeki

artışla suda çözünürlükteki artış kimyasal madde eklemeyen yapılan önışlemlerde ise sırasıyla % 6 ve % 13 olarak belirlenmiştir.

Buradan da görüldüğü gibi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için yapılan önışlemlerde NaOH kullanımı ile artış sağlanabilmektedir.



Şekil 4.4. NaOH ile yapılan kimyasal önışlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

Bazik kimyasal önışlemlerde, % 10 NaOH kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar baz (NaOH) kullanılarak yapılan bazik kimyasal önışlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önışlem ile kütlece % 2,98'i, 2 saatlik önışlem ile % 4,15'i ve 3 saatlik önışlem ile % 4,35'i (Şekil 4.4., 40., 41. ve 42. önışlemler) suda çözünür forma dönüşmüştür.

% 10 NaOH kullanılarak yapılan önışlemlerde önışlem süresindeki artışla inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü önemli ölçüde artmaktadır. Suda çözünürlükteki bu artışlar süre bir saatten iki saate çıktığında %39, süre iki saatten üç saate çıktığında ise % 29 olarak belirlenmiştir.

Bununla beraber katı maddenin suda çözünürlüğü, NaOH eklenerek yapılan önişlemlerde kimyasal madde ekmeden yapılan önişlemlerdekilerden, iki saatlik önişlemlerde % 2, üç saatlik önişlemlerde ise % 34'lük bir artış göstermekte iken bir saatlik önişlem süresinde artış görülmemiştir. Görüldüğü gibi NaOH eklenerek yapılan önişlemlerde, diğer kimyasal maddelerin kullanıldığı önişlemlerdekine nazaran önişlem süresi suda çözünürlükte kimyasal madde miktarındaki artıştan daha etkili olmaktadır.

Bazik kimyasal önişlemlerde, % 15 NaOH kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 15'i kadar NaOH kullanılarak yapılan bazik kimyasal önişlemlerde, daha az derişimlerde NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerde olduğu gibi NaOH kullanımı ve önişlem süresi ile suda çözünürlük artmaktadır. Bu önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 3,01'i, 2 saatlik önişlem ile % 5,46'i ve 3 saatlik önişlem ile % 6,40'ı (Şekil 4.4., 43., 44. ve 45. önişlemler) suda çözünür forma dönüşmüştür.

Bir saatlik önişlemlerde, NaOH kullanımı ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde elde edilen suda çözünürlükten daha az bir çözünürlük elde edilmiştir. Bunun yanında NaOH kullanımı ile iki saatlik önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde % 42, üç saatlik önişlemlerde ise % 60'lık bir artış sağlamıştır.

Önişlemlerde NaOH kullanımında olduğu gibi katı maddenin suda çözünürlüğü önişlem süresindeki artışla da artmıştır. Katı maddenin suda çözünürlüğündeki artış, önişlem süresi bir saatten iki saate çıktığında %46, süre iki saatten üç saate çıktığında ise % 17 olarak belirlenmiştir

Bazik kimyasal önişlemlerde, % 20 NaOH kullanımının suda çözünürlüğe etkileri:İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 20'si kadar baz (NaOH) kullanılarak yapılan

bazik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 3,49'u, 2 saatlik önişlem ile % 4,83'ü ve 3 saatlik önişlem ile %6,81'i (Şekil 4.4., 46., 47. ve 48. önişlemler) suda çözünlür forma dönüşmüştür.

% 20 NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerde önişlem süresindeki artışla inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlürlüğü önemli ölçüde artmaktadır. Suda çözünlürlükteki bu artışlar süre bir saatten iki saate çıktığında %38, süre iki saatten üç saate çıktığında ise % 41 olarak belirlenmiştir.

Bununla beraber katı maddenin suda çözünlürlüğü, NaOH eklenerek yapılan önişlemlerde kimyasal madde eklemeyen yapılan önişlemlerdekilerden, iki saatlik önişlemde % 25, üç saatlik önişlemde ise % 70'lik bir artış göstermekte iken bir saatlik önişlem süresinde artış görülmemiştir. Görüldüğü gibi NaOH eklenerek yapılan önişlemlerde, diğerk kimyasal maddelerin kullanıldığı önişlemlerdekine nazaran suda çözünlürlükte, önişlem süresi kimyasal madde miktarındaki artıştan daha etkili olmaktadır.

Bazik kimyasal önişlemlerde NaOH kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlürlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar: İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünlürlüğünün artırılması için yapılan önişlemlerde NaOH kullanımı, katı maddenin suda çözünlürlüğünde diğerk kimyasal maddelere nazaran daha etkili olmaktadır. NaOH miktarındaki artış katı maddenin suda çözünlürme yüzdelerini arttırmaktadır. Ancak NaOH ile yapılan önişlemlerde bir saatlik önişlem süresinde suda çözünlürlükte artış gözlenmemiştir. Özellikle % 5 oranında NaOH kullanımı ile yapılan önişlemlerde suda çözünlürlükte, önişlem süresi etkili olmazken daha yüksek derişimlerde NaOH kullanımında önişlem süresi suda çözünlürlüğü önemli oranlarda arttırmıştır.

NaOH ile yapılan bazik kimyasal önişlemlerde maksimum suda çözünlürlük (% 6,81) katı maddenin % 20 si kadar NaOH kullanımı ile yapılan 3 saatlik önişlemden elde edilmiştir. Ancak mühendislik açısından değerlendirildiğinde %15 NaOH ile

yapılan 3 saatlik önişleme elde edilen % 6,4'lık suda çözünlük, sürenin kısılığı bakımından tercih edilebilmektedir.

Bazik kimyasal önişlemlerde, % 5 KOH kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5'i kadar KOH kullanılarak yapılan bazik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 3,12'si, 2 saatlik önişlem ile % 3,68'i ve 3 saatlik önişlem ile % 3,97'si suda çözünlük (Şekil 4.5., 49., 50. ve 51. önişlemler), kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise 1, 2 ve 3 saatlik önişlemler ile sırasıyla, kütlece % 3,62 ve % 3,84 ve % 4,00'ının suda çözünlük hale geldiği saptanmıştır.

Kimyasal madde kullanılmayan önişlemlerden elde edilen suda çözünlüklerle karşılaştırıldığında, % 5 KOH kullanılan önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünde uygulanan tüm önişlem sürelerinde artış sağlanmamaktadır.

Önişlem süresi artırıldığında ise suda çözünlükte artış sağlanmış ancak etkin bir artış belirlenmemiştir. Bu süre artışlarında suda çözünlükteki bu artışlar süre bir saatten iki saate çıktığında % 17, süre iki saatten üç saate çıktığında ise % 8 olarak belirlenmiştir.

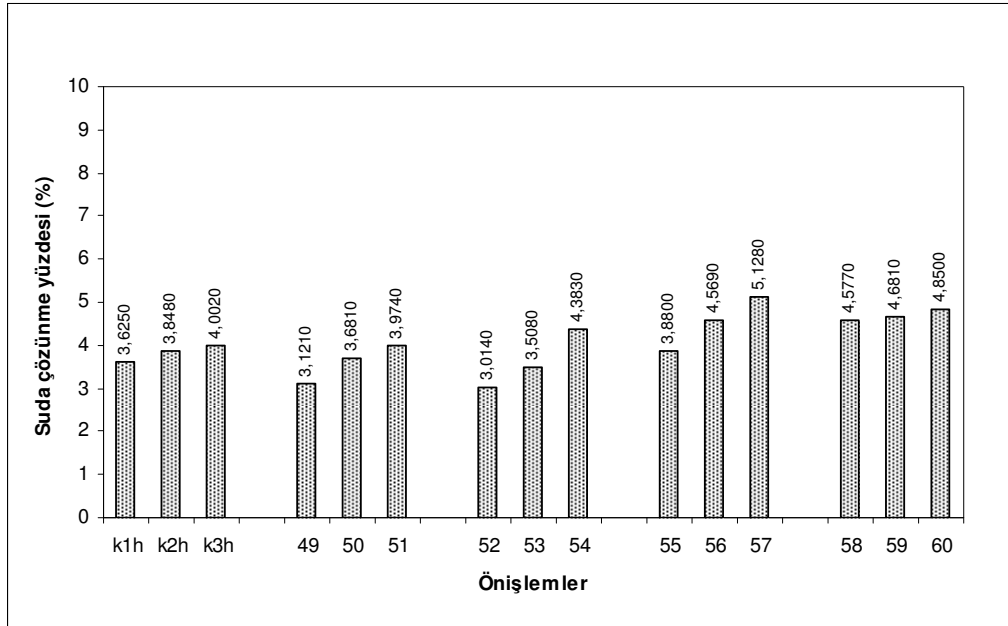
Buradan da görüldüğü gibi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünde, katı maddenin kütlece %5'i kadar KOH kullanılarak yapılan kimyasal önişlemlerin, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden daha etkin olmadığı ancak önişlem süresindeki artışın suda çözünlükte etkili olduğu belirlenmiştir.

Bazik kimyasal önişlemlerde, % 10 KOH kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar baz (KOH) kullanılarak yapılan bazik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile

kütlece % 3,01'i, 2 saatlik önişlem ile % 3,51'i ve 3 saatlik önişlem ile %4,38'i (Şekil 4.5., 52., 53. ve 54. önişlemler) suda çözümlü forma dönüşmüştür.

% 10 KOH kullanılan önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlülüğünde uygulanan bir ve iki saatlik önişlem sürelerinde artış sağlanamamakla beraber üç saatlik önişlem süresinde suda çözümlülük, kimyasal madde kullanılmadan yapılan üç saatlik önişlemlerden elde edilen suda çözümlülükten %10 daha fazla olmuştur.

Önişlem süresi artırıldığında ise suda çözümlülükte artış sağlanmış ancak etkin bir artış belirlenmemiştir. Bu süre artışlarında suda çözümlülükteki bu artışlar süre bir saatten iki saate çıktığında % 16, süre iki saatten üç saate çıktığında ise % 20 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5. KOH ile yapılan kimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlüme yüzdeleri

Bazik kimyasal önişlemlerde, % 15 KOH kullanımının suda çözümlülüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 15'i kadar baz (KOH) kullanılarak yapılan bazik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile

kütlece % 3,88'i, 2 saatlik önişlem ile % 4,57'si ve 3 saatlik önişlem ile % 5,13'ü (Şekil 4.5., 55., 56. ve 57. önişlemler) suda çözümlür forma dönüştürmüştür.

Kimyasal madde kullanılmayan önişlemlerden elde edilen suda çözümlürlüklerle karşılaştırıldığında, % 15 KOH kullanılan önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğünde uygulanan tüm önişlem sürelerinde artış sağlanmamaktadır. Önişlemlerde KOH kullanımı ile bir saatlik önişlem ile suda çözümlürlükte %7, iki saatlik önişlem ile % 18 ve üç saatlik önişlem ile ise % 29'luk bir artış sağlanmıştır. Görüldüğü gibi hem önişlemlerde kullanılan KOH miktarındaki artış hem de önişlemlerde KOH kullanımı katı maddenin suda çözümlürlüğüne artırmaktadır.

KOH kullanımı ile oda sıcaklıklarında yapılan önişlemlerde, önişlem süresinin etkilerine bakıldığında, katı maddenin suda çözümlürlüğü, önişlem süresi bir saatten iki saate çıktığında % 18, süre iki saatten üç saate çıktığında ise % 12 olarak belirlenmiştir.

Bazik kimyasal önişlemlerde, % 20 KOH kullanımının suda çözümlürlüğü etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 20'si kadar baz (KOH) kullanılarak yapılan bazik kimyasal önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 4,58'i, 2 saatlik önişlem ile % 4,68'i ve 3 saatlik önişlem ile % 4,85'i (Şekil 4.5., 58., 59. ve 60. önişlemler) suda çözümlür forma dönüştüğü saptanmıştır.

Oda sıcaklığında katı maddenin % 20'si kadar KOH kullanılan önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğünde uygulanan tüm önişlem sürelerinde artış sağlanmakla beraber, önişlem süresindeki artış, suda çözümlürlükte önemli bir etki göstermemiştir.

Önişlemlerde %20 KOH kullanımı ile suda çözümlürme yüzdeleri, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden bir, iki ve üç saatlik süreli önişlem sürelerinde sırasıyla % 26, %22 ve %21daha fazla olmuştur. Buradan da görüldüğü

gibi KOH kullanımı ile suda çözünürlük artarken önışlem süresi artırıldığında suda çözünürlükte artış sağlanmadığı belirlenmemiştir. Bu süre artışlarında suda çözünürlükteki artışlar, süre bir saatten iki saate çıktığında % 2, süre iki saatten üç saate çıktığında ise % 4 olarak belirlenmiştir.

Bazik kimyasal önışlemlerde KOH kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar: İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için yapılan önışlemlerde % 5 ve % 10 KOH kullanımı katı maddenin suda çözünürlüğünde etkili olmamaktadır. Bu önışlemlerde sadece % 10 KOH kullanılarak yapılan üç saat süreli önışlem ile suda çözünürlükte artış sağlanmıştır.

Katı maddenin % 15 ve % 20'si kadar KOH kullanılan önışlemlerde ise suda çözünürlük, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önışlemlerde elde edilenlerden daha fazla olmuştur. Önışlem süresi % 20 KOH kullanımı ile yapılan önışlemlerde etkili olmazken % 5, % 10 ve %15 oranında KOH kullanımında etkili olmuştur

KOH ile yapılan bazik kimyasal önışlemlerde maksimum suda çözünürlük (% 5,131) katı maddenin % 15'i kadar KOH kullanımı ile yapılan 3 saatlik önışlemden elde edilmiştir.

4.2.1.3. Kimyasal önışlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne kimyasal önışlemlerin etkilerinin belirlenmesi amacıyla, inek gübresinin % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece %5, %10, %15 ve %20' si olacak şekilde H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃, NaOH ve KOH eklenip oda sıcaklıklarında bir, iki ve üç saat süreli önışlemler uygulanmıştır. Kimyasal madde kullanımı ve önışlem sürelerinin suda çözünürlük üzerine etkilerinin belirlenmesi için, kör olarak, yine inek gübresinin % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına kimyasal madde eklenmeden aynı sürelerde yapılan önışlemler kullanılmıştır.

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin bir, iki ve üç saatlik önişlemler ile sırasıyla, kütlece % 3,62 ve % 3,84 ve % 4,00'ının suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

Önişlemlerde kimyasal madde kullanımı, katı maddenin suda çözünürlüğünü, H₂SO₄ ve KOH hariç diğer tüm kimyasal maddelerde artırmıştır. Özellikle asit kullanılan önişlemler baz kullanılan önişlemlerden daha etkin olmakla beraber kullanılan kimyasal madde miktarındaki artış yine H₂SO₄ ve KOH kullanılan önişlemlerde suda çözünürlükte etkili olmamıştır. Tüm önişlemlerde katı maddenin kütlece %5'i kadar kimyasal madde kullanımı suda çözünürlükte belirgin bir etki göstermezken daha yüksek derişimlerde kimyasal madde kullanımı suda çözünürlüğü artırmıştır. Suda çözünürlükte kimyasal madde miktarının etkileri en belirgin olarak HNO₃ kullanılan önişlemlerde görülmüştür.

Oda sıcaklığında yapılan kimyasal önişlemlerde maksimum suda çözünürlük (% 9,21) katı maddenin kütlece % 20 si kadar HNO₃ kullanımı ile yapılan 3 saatlik önişlemden elde edilmiştir.

Oda sıcaklığında yapılan tüm önişlemlerden elde edilen katı maddenin suda çözünme yüzdeleri incelendiğinde, kimyasal maddelerden HNO₃'ün en etkin madde olduğu görülmüştür. HNO₃ ile yapılan önişlemlerde hem kimyasal madde miktarı hem de önişlem süresi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü artırmaktadır. Bilindiği gibi HNO₃ yükseltgen olduğundan inek gübresindeki katı maddedeki organik maddeleri oksitleyerek daha küçük molekül yapıları maddelere dönüştürmektedir.

Önişlem süresindeki artış ise NaOH ile yapılan tüm önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü artırmaktadır.

4.2.2. Termokimyasal Önişlemlerin İnek Gübresindeki Katı Maddenin Suda Çözünürlüğüne Etkileri

Suyun normal kaynama sıcaklığında, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımdaki katı maddenin kütlece % 5, % 10, % 15 ve % 20'si kadar asit (H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HNO_3) ve baz (NaOH ve KOH) kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerle inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlük bulguları ve yorumu kullanılan kimyasal maddeye ve kimyasal madde miktarlarına göre alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.2.2.1. Asidik termokimyasal önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri

İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5, % 10, % 15 ve %20' si kadar farklı asitler (H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HNO_3) eklenip, suyun normal kaynama sıcaklığında bir, iki ve üçer saat bekletilerek yapılan önişlemlerden elde edilen sonuçlar ve yorumu, kullanılan kimyasal madde miktarına göre alt başlıklar halinde verilmiştir.

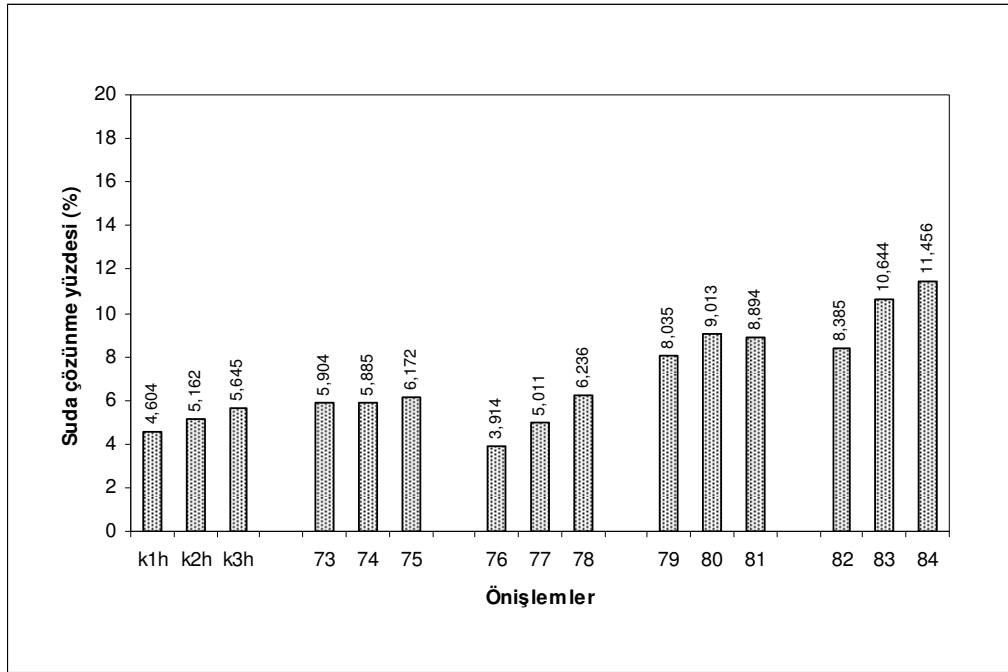
Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 5 H_2SO_4 kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5'i kadar asit (H_2SO_4) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 5,90'ı, 2 saatlik önişlem ile % 5,86'sı ve 3 saatlik önişlem ile %6,17'si suda çözünürken (Şekil 4.6., 73. 74. ve 75. önişlemler), kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise 1, 2 ve 3 saatlik önişlemler ile sırasıyla, kütlece % 4,60 ve % 5,16 ve %6,17'sinin suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

Hem önişlem süresindeki artışla, hem de önişlemde kimyasal madde kullanımı ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü artmaktadır.

Kimyasal madde kullanılmayan önişlemlerde, işlem süresindeki artışla suda çözünürlükte, önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 12 ve iki saatten üç saate çıkarıldığında % 10 artış sağlanırken, H₂SO₄ eklenerek yapılan termokimyasal önişlemlerde bu artışlar sırasıyla % 3 ve % 4 olarak belirlenmiştir.

Bununla beraber, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdeleri ile önişlemlerde H₂SO₄ kullanımı ile elde edilen suda çözünme yüzdeleri karşılaştırıldığında, önişlemlerde H₂SO₄ kullanımı ile inek gübresindeki katı maddenin bir saatlik önişlem süresinde % 28, iki saatlik önişlemde % 5 ve üç saatlik önişlem süresinde ise % 9 daha fazla suda çözünür forma dönüştüğü saptanmıştır.

Buradan da, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, H₂SO₄ asidi kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerin, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden daha etkin olduğu görülmekte ancak önişlem süresindeki artışın suda çözünürlükte etkili olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.6.).



Şekil 4.6. H₂SO₄ ile yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 10 H₂SO₄ kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar sülfürik asit (H₂SO₄) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 3,91'i, 2 saatlik önişlem ile % 5,01'i ve 3 saatlik önişlem ile % 6,24'ü (Şekil 4.6., 76. 77. ve 78. önişlemler), suda çözünlür hale geldiği saptanmıştır.

H₂SO₄ kullanılarak yapılan bir ve iki saatlik önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğünde artış sağlanamazken sadece üç saatlik termokimyasal önişlemlerde, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünlme yüzdesinden % 10 daha fazla bir suda çözünlme yüzdesi elde edilmiştir.

Sonuç olarak inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğünde, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar H₂SO₄ asidi kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerin etkili olmadığı belirlenmiştir.

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 15 H₂SO₄ kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 15'i kadar sülfürik asit (H₂SO₄) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 8,04'ü, 2 saatlik önişlem ile % 9,01'i ve 3 saatlik önişlem ile % 9,89'u (Şekil 4.6., 79. 80. ve 81. önişlemler), suda çözünlür hale geldiği saptanmıştır.

Önişlemlerde H₂SO₄ kullanımı ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğü artmakta belirgin bir şekilde artmaktadır. Kimyasal madde kullanılmayan önişlemlerden elde edilen suda çözünlülüklerle karşılaştırıldığında, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğünde, H₂SO₄ kullanımı ile bir ve iki saatlik önişlem sürelerinde % 75 ve üç saatlik sürede ise % 57'lik bir artış sağlanmaktadır.

Önişlem süresindeki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü önişlem süresi bir saatten iki saate çıktığında %12 artarken süre iki saatten üç saate çıktığında artış sağlanamamıştır.

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 20 H₂SO₄ kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlege % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlege % 20'si kadar sülfürik asit (H₂SO₄) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlege % 9,38'i, 2 saatlik önişlem ile % 10,64'ü ve 3 saatlik önişlem ile % 11,46'sı (Şekil 4.6., 82. 83. ve 84. önişlemler), suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

Görüldüğü gibi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerin tümü değerlendirildiğinde en yüksek suda çözünme yüzdeleri inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H₂SO₄ kullanımı ile elde edilmiştir. Bunun yanında önişlem süresinin suda çözünürlük üzerinde en belirgin etkileri yine inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H₂SO₄ kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde belirlenmiştir.

İnek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H₂SO₄ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemler ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdeleri karşılaştırıldığında, H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerde elde edilen suda çözünme yüzdeleri, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilenlerden, bir, iki ve üç saatlik önişlem sürelerinde sırasıyla % 82, % 106 ve % 102 daha fazla olduğu saptanmıştır.

Önişlem süresindeki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde ise inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H₂SO₄ kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde önişlem süresi bir saatten iki saate çıktığında % 27 ve süre iki saatten üç saate çıktığında ise % 7'lik bir artış sağlandığı saptanmıştır.

Sonuç olarak inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H₂SO₄ kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde, hem kimyasal madde kullanımı hem de önişlem süresi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğüne belirgin bir şekilde artırmaktadır. Ancak aynı derişimde kimyasal madde kullanımında süre artışıdaki suda çözünlme yüzdeleri değeriendirildiğinde, önişlem süresinin iki saatten üç saate çıkarılması ile suda çözünlükte artışın düşük olmasından dolayı, inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H₂SO₄ kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde en uygun önişlem süresinin iki saat olarak seçilmesinin uygun olacağı görülmüştür.

Asidik termokimyasal önişlemlerde H₂SO₄ kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar: Suyun normal kaynama sıcaklığında H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 15 ve % 20'si kadar kimyasal madde kullanımı ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğü belirgin bir şekilde artış gösterirken, kütlece %5 oranında kimyasal madde kullanımında suda çözünlüklerde artış sağlanmış ancak verimli bir artış sağlanamamış ve % 10 oranında kimyasal madde kullanımında ise sadece üç saatlik önişlemlerde artış belirlenmiştir.

Önişlem süresindeki artış hemen hemen tüm kimyasal madde oranlarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünde artış göstermektedir. Önişlem süresindeki artışın inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğü üzerindeki en büyük etki, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 20'si kadar H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerde sürenin bir saatten iki saate çıkarıldığında görülmüş ve süre artışında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğündeki artış %27 olarak belirlenmiştir.

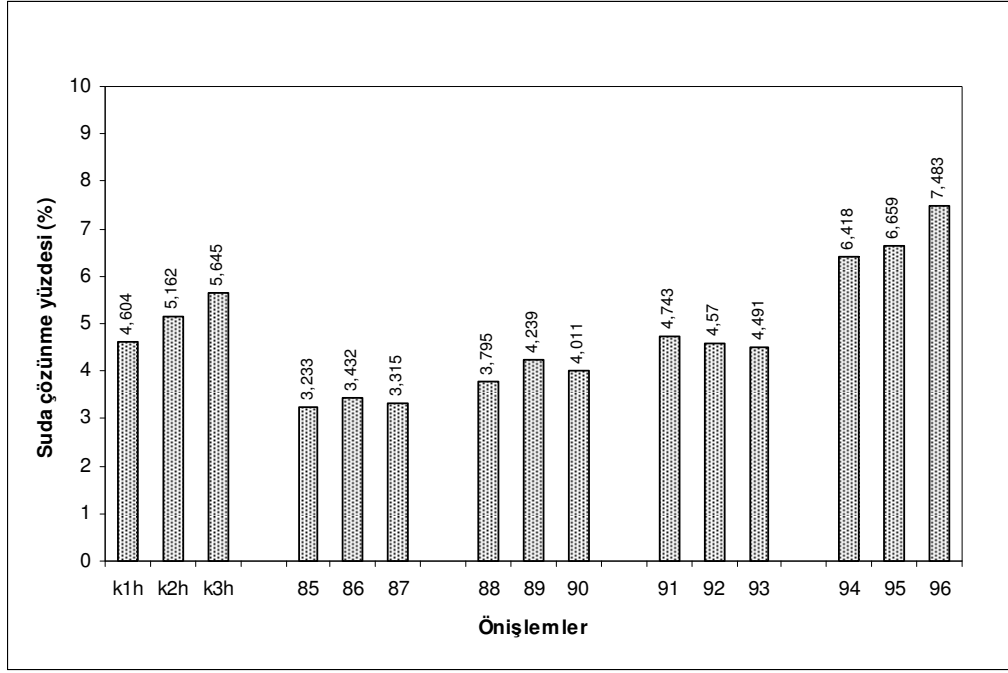
H₂SO₄ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerde maksimum suda çözünlük (% 11,46) kütleli olarak değeriendirildiğinde inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 20'si kadar H₂SO₄ kullanılarak yapılan üç saatlik önişlemlerden elde edilmiştir. Ancak kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemler ile

karşılaştırıldığında, aynı önişlem sürelerinde inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 20'si kadar H_2SO_4 kullanılarak yapılan iki saatlik termokimyasal önişlem ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan iki saatlik termal önişlemden % 106 daha fazla suda çözünürlük elde edilmiştir. Bu artış inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 20'si kadar H_2SO_4 kullanılarak yapılan üç saatlik önişlem sürelerinde % 102 olduğundan en etkin önişlem koşulunun inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 20'si kadar H_2SO_4 kullanılarak iki saatlik önişlem süresinde yapılan önişlem olduğu belirlenmiştir. Bu önişlem koşulunda elde edilen suda çözünme yüzdesi ise inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 10,64'ü olarak saptanmıştır.

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 5 H_3PO_4 kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5'i kadar fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 3,23'ü, 2 saatlik önişlem ile % 3,43'ü ve 3 saatlik önişlem ile % 3,32'si suda çözünürken (Şekil 4.7., 85., 86. ve 87. önişlemler), kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise 1, 2 ve 3 saatlik önişlemler ile sırasıyla, kütlece % 4,60 ve % 5,16 ve % 5,65'inin suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

Hem önişlemlerde H_3PO_4 kullanımı hem de önişlem süresindeki artışla, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde bir artış olmamaktadır. İnek gübresindeki katı maddenin % 5'i kadar H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerde, kimyasal madde kullanılmayan önişlemlerden elde edilen suda çözünürlükten daha az bir suda çözünürlük elde edilmiştir.

Buradan da, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %5'i kadar H_3PO_4 kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerin, tüm önişlem sürelerinde, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerden etkin olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.7. H_3PO_4 ile yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 10 H_3PO_4 kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 3,80'i, 2 saatlik önişlem ile % 4,24'ü ve 3 saatlik önişlem ile % 4,01'i (Şekil 4.7., 88., 89. ve 90. önişlemler), suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar H_3PO_4 kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerin hepsinde, yine %5'i kadar H_3PO_4 kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerde olduğu gibi kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünürlükten daha fazla bir suda çözünürlük elde edilememiştir.

Buradan da, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar H_3PO_4 kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerin, tüm önişlem sürelerinde etkin olmadığı belirlenmiştir.

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 15 H₃PO₄ kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 15'i kadar fosforik asit (H₃PO₄) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 4,74'ü, 2 saatlik önişlem ile % 4,57'si ve 3 saatlik önişlem ile % 4,49'u (Şekil 4.7., 91., 92. ve 93. önişlemler), suda çözünlür hale geldiği saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece %15'i kadar H₃PO₄ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerin hepsinde, kütlece % 5 ve % 10 kadar H₃PO₄ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerde olduğu gibi kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünlürükten daha fazla bir suda çözünlürük elde edilememiştir.

Buradan da, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlürükünde, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %15'i kadar H₃PO₄ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerin, tüm önişlem sürelerinde etkin olmadığı belirlenmiştir.

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 20 H₃PO₄ kullanımının suda çözünlürüküne etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 20'si kadar fosforik asit (H₃PO₄) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 6,42'si, 2 saatlik önişlem ile % 6,66'sı ve 3 saatlik önişlem ile % 7,48'i (Şekil 4.7., 94., 95. ve 96. önişlemler) suda çözünlür hale geldiği saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H₃PO₄ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemler ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünlürme yüzdeleri karşılaştırıldığında, H₃PO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerde elde edilen suda çözünlürme yüzdeleri, kimyasal madde kullanılmadan

yapılan önişlemlerden elde edilenlerden, bir, iki ve üç saatlik önişlem sürelerinde sırasıyla % 39,4, % 29,1 ve % 38,8 daha fazla olduğu saptanmıştır.

Görüldüğü gibi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerin tümü değerlendirildiğinde en yüksek suda çözünme yüzdeleri inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H_3PO_4 kullanımı ile elde edilmiştir. Bunun yanında önişlem süresinin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü üzerinde en belirgin etkileri yine inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H_3PO_4 kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde belirlenmiştir.

Önişlem süresindeki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde ise inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H_3PO_4 kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde önişlem süresi bir saatten iki saate çıktığında % 3,7 ve süre iki saatten üç saate çıktığında ise % 12,3'lük bir artış sağlandığı saptanmıştır.

Sonuç olarak inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H_3PO_4 kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde hem kimyasal madde kullanımı hem de önişlem süresi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü belirgin bir şekilde artırmaktadır.

Kimyasal madde derişiminin sabit, önişlem süresinin artırılması ile elde edilen suda çözünme yüzdeleri değerlendirildiğinde, önişlem süresinin iki saatten üç saate çıkarılması ile suda çözünürlükte artışın % 12,3 olmasından dolayı, inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar H_3PO_4 kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde en uygun önişlem süresinin üç saat olarak seçilmesinin uygun olacağı görülmüştür.

Asidik termokimyasal önişlemlerde H_3PO_4 kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar: Suyun normal kaynama sıcaklığında H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerde, inek gübresindeki

katı maddenin küttelece % 5, % 15 ve % 20'si kadar kimyasal madde kullanımı ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü belirgin bir şekilde artış göstermezken, sadece katı maddenin küttelece %20'si oranında kimyasal madde kullanımında suda çözünürlüklerde artış sağlanmıştır.

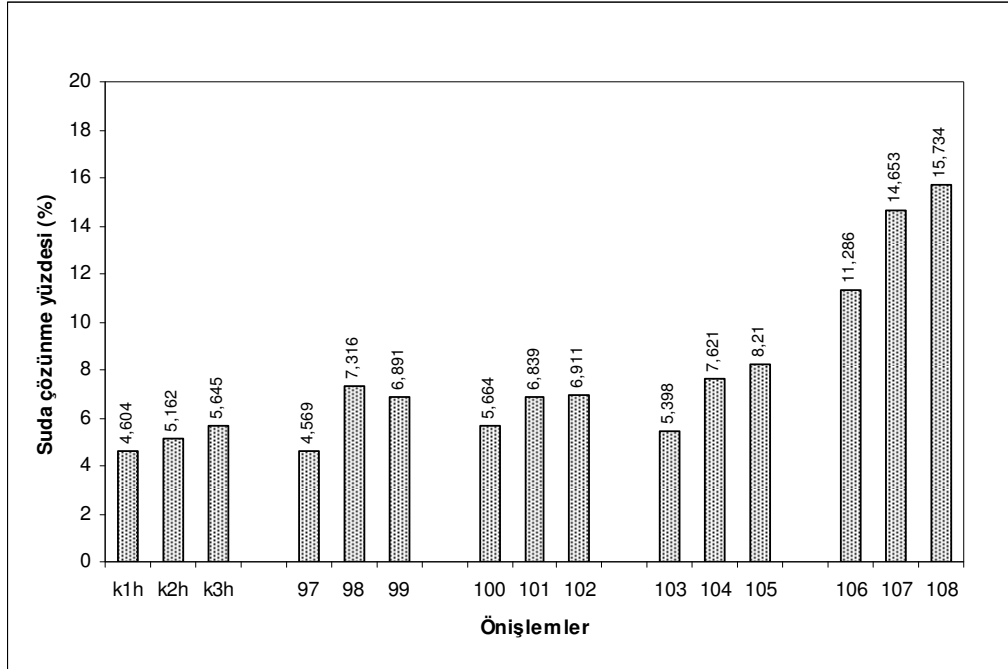
Önişlem süresindeki artış inek gübresindeki katı maddenin % 5 ve % 10'u kadar H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerden bir ve iki saatlik önişlem sürelerinde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde artış sağlarken üç saatlik önişlem süresinde artış sağlamamaktadır. İnek gübresindeki katı maddenin % 15'i kadar H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerde ise iki ve üç saatlik önişlem sürelerinde, bir saatlik önişlem süresinde elde edilen suda çözünme yüzdesinden daha düşük bir suda çözünürlük elde edilmiştir.

Hem önişlemlerde kimyasal madde kullanımı hem de önişlem süresindeki artışın inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü üzerindeki en büyük etki inek gübresindeki katı maddenin küttelece % 20'si kadar H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerde elde edilmiştir.

H_3PO_4 kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerde, önişlem süresindeki artış, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğündeki en yüksek şekilde etkiyi katı maddenin küttelece % 20'si kadar H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerde ve önişlem süresinin iki saatten üç saate çıkarılması ile göstermiştir. Bu önişlem koşullarında, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, önişlem süresinin iki saatten üç saate çıkarılması ile %12,3 oranında bir artış gösterdiği belirlenmiştir.

H_3PO_4 kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerde maksimum suda çözünürlük (% 7,48) kütesel olarak değerlendirildiğinde inek gübresindeki katı maddenin küttelece % 20'si kadar H_3PO_4 kullanılarak yapılan üç saatlik önişlemlerden elde edilmiştir.

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 5 HNO₃ kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5'i kadar nitrik asit (HNO₃) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 4,57'si, 2 saatlik önişlem ile % 7,32'si ve 3 saatlik önişlem ile 6,89'u suda çözünrken (Şekil 4.8., 97., 98. ve 99. önişlemler), kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise 1, 2 ve 3 saatlik önişlemler ile sırasıyla, kütlece % 4,60 ve % 5,16 ve % 5,65'inin suda çözünr hale geldiği saptanmıştır.



Şekil 4.8. HNO₃ ile yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünrme yüzdeleri

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece % 5'i kadar nitrik asit (HNO₃) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünrme yüzdelerinden bir saatlik önişlem ile artış göstermezken, iki saatlik önişlem süresinde % 41,7 ve üç saatlik önişlem süresinde % 21,9 oranında artış göstermiştir. İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünrülüğünde etkin bir artış sadece, HNO₃ kullanılarak yapılan bu önişlemlerden iki saatlik önişlem süresinde ve önişlem süresi bir saatten iki saate

çıkarıldığında, gözlenmiştir. Önişlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde artış sağlanmamıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için önişlemlerde HNO₃ kullanımı tüm önişlem sürelerinde etkili olmuştur.

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 10 HNO₃ kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar nitrik asit (HNO₃) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 5,66'sı, 2 saatlik önişlem ile % 6,34'ü ve 3 saatlik önişlem ile % 6,91'i (Şekil 4.8., 100., 101. ve 102. önişlemler), suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

Önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin % 10'u kadar HNO₃ kullanımı ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerden elde edilen suda çözünürlük yüzdelerinden, bir saatlik asidik termokimyasal önişlem süresinde % 23, iki saatlik önişlem süresinde %32,6 ve üç saatlik önişlem süresinde ise % 22,3'lük daha fazla bir suda çözünürlük elde edilmiştir.

Önişlem süresindeki artış ile elde edilen katı maddenin suda çözünme yüzdeleri ise önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında %20,8 ve süre iki saatten üç saate çıkarıldığında % 1 olarak belirlenmiştir. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen katı maddenin suda çözünme yüzdelerindeki artış ise önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında %12,8 ve süre iki saatten üç saate çıkarıldığında % 9,4 olarak belirlenmiştir.

Buradan da görüldüğü gibi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için inek gübresindeki katı maddenin % 10'u kadar HNO₃ kullanımı ile yapılan önişlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü tüm önişlem sürelerinde artış göstermiş ancak önişlem süresindeki artış

ile en etkin artış(kütlece %20,8), önişlem süresi bir saatten iki saate yükseltildiğinde elde edilmiştir.

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 15 HNO₃ kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 15'i kadar nitrik asit (HNO₃) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 5,40'ı, 2 saatlik önişlem ile % 7,62'si ve 3 saatlik önişlem ile % 8,21'i (Şekil 4.8., 103., 104. ve 105. önişlemler), suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için yapılan termokimyasal önişlemlerden, inek gübresindeki katı maddenin % 15'i kadar HNO₃ eklenerek yapılan çalışmalarda, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerden elde edilen suda çözünürlük yüzdelerinden, bir saatlik önişlem süresinde % 17,4, iki saatlik önişlem süresinde % 46,7 ve üç saatlik önişlem süresinde % 45,3'lük bir artış sağlanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, inek gübresindeki katı maddenin % 15'i kadar HNO₃ eklenerek yapılan çalışmalarda, önişlem süresindeki artış ile de artış göstermektedir. Deneylerde bu artışlar önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 41,1 ve önişlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise % 7,7 olarak belirlenmiştir.

Buradan da inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için inek gübresindeki katı maddenin kütlece %15'i kadar HNO₃ eklenerek yapılan termokimyasal önişlemlerde hem kimyasal madde kullanımı hem de aynı kimyasal madde miktarındaki önişlem süresi artışları, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü artırdığı belirlenmiştir.

Asidik termokimyasal önişlemlerde, % 20 HNO₃ kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 20'si kadar nitrik asit (HNO₃) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 11,29'u, 2 saatlik önişlem ile % 14,65'i ve 3 saatlik önişlem ile % 15,73'i (Şekil 4.8., 106., 107. ve 108. önişlemler), suda çözünlür hale geldiği saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğünün artırılması için HNO₃ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerin tümünden elde edilen suda çözünlülük yüzdeleri değerlendirildiğinde, en yüksek suda çözünlülük yüzdeleri inek gübresindeki katı maddenin %20'si kadar HNO₃ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilmiştir.

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerde elde edilen suda çözünlülük yüzdeleri ile karışımdaki katı maddenin kütlece % 20'si kadar nitrik asit (HNO₃) kullanılarak yapılan asidik termokimyasal önişlemlerden elde edilen suda çözünlülük yüzdeleri karşılaştırıldığında, termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğü, bir saatlik önişlem süresinde % 145,4, iki saatlik önişlem süresinde % 183,9 ve üç saatlik önişlem süresinde % 178,4'lük artış göstermiştir.

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece %20' si kadar HNO₃ kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde, önişlem süresindeki artışlar, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğünü, önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 29,7 ve önişlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise % 39,4 oranında artırmıştır.

Asidik termokimyasal önişlemlerde HNO₃ kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar: İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğünün artırılması için HNO₃ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerin tümünden elde edilen suda çözünlülük yüzdeleri

değerlendirildiğinde, en yüksek suda çözünürlük yüzdeleri inek gübresindeki katı maddenin %20'si kadar HNO₃ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilmiştir.

Termokimyasal önişlemlerde HNO₃ kullanımı yapılan çalışmalarda maksimum suda çözünürlük, inek gübresindeki katı maddenin %20'si kadar HNO₃ kullanılarak yapılan üç saatlik termokimyasal önişlemlerde elde edilmiş ve bu önişlem ile inek gübresindeki katı maddenin % 15,73'ünün suda çözünür forma dönüştüğü belirlenmiştir.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için HNO₃ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden sadece kütlece %5 HNO₃ kullanılarak bir saat uygulanan önişlem koşulu dışında diğer tüm önişlem koşullarında, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerden elde edilen suda çözünürlükten daha fazla olduğu saptanmıştır.

Termokimyasal önişlemlerde HNO₃ kullanımı ile yapılan çalışmalarda önişlem süresindeki artışın inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü üzerine en büyük etki, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %20 si kadar HNO₃ kullanılarak yapılan önişlemlerden önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarılması koşullarında görülmüştür. Önişlem süresindeki bu artış inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü % 29,9 artırmıştır.

Sonuç olarak inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü artırmak amacıyla HNO₃ kullanılan termokimyasal önişlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü artırmaktadır. Bu artış kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdesinden % 183,9 ile termokimyasal önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin kütlece %20 si kadar HNO₃ kullanılarak yapılan iki saatlik önişlem koşulunda elde edilmiştir.

4.2.2.2. Bazik termokimyasal önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğüne etkileri

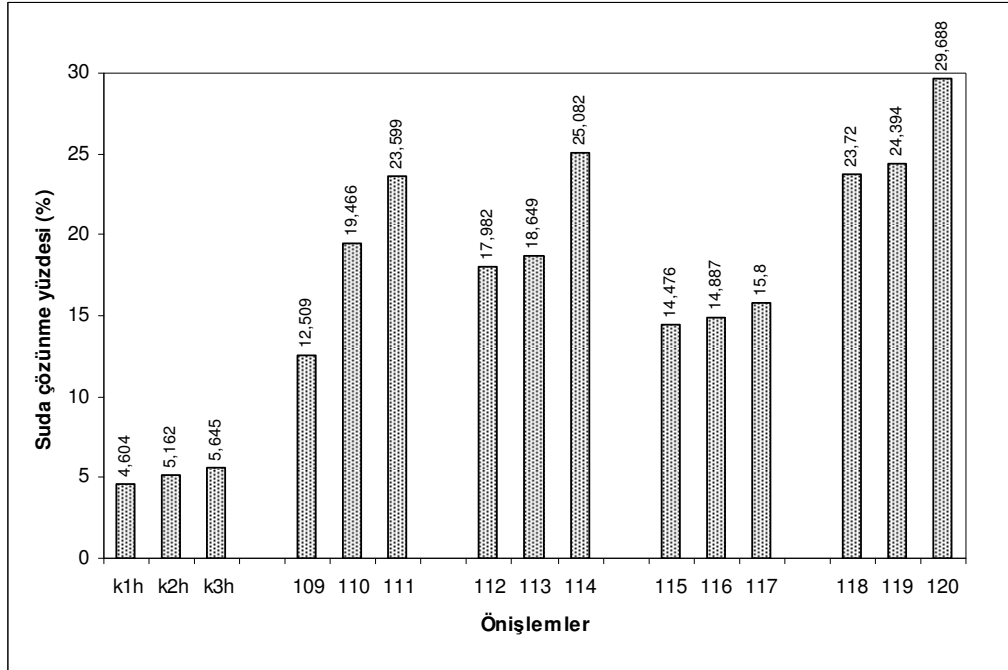
İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5, % 10, % 15 ve %20' si kadar farklı bazlar (NaOH ve KOH) eklenip, suyun normal kaynama sıcaklığında, bir, iki ve üç saat bekletilerek yapılan önişlemlerden elde edilen sonuçlar ve yorumu, kullanılan kimyasal maddeye ve kimyasal madde miktarına göre alt başlıklar halinde verilmiştir.

Bazik termokimyasal önişlemlerde, % 5 NaOH kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5'i kadar sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak yapılan bazik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 12,51'i, 2 saatlik önişlem ile % 19,47'si ve 3 saatlik önişlem ile % 23,60'ı suda çözünlürken (Şekil 4.9., 109., 110. ve 111. önişlemler), kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise bir, iki ve üç saatlik önişlem koşullarında sırasıyla, kütlece % 4,60 ve % 5,16 ve % 5,65'inin suda çözünlür hale geldiği saptanmıştır.

Bir, iki ve üç saatlik önişlem sürelerinde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğü, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %5'i kadar NaOH kullanılarak yapılan önişlem koşullarında, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerde elde edilen suda çözünlüklerden kütlece sırasıyla % 172,0, % 277,3 ve % 317,7 artış göstermiştir. Görüldüğü gibi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğü, termokimyasal önişlemlerde NaOH kullanımı ile önemli ölçüde artış göstermektedir.

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece %5'i kadar NaOH kullanılarak yapılan önişlem koşullarında önişlem süresindeki artış yine inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünü önemli ölçüde artırmaktadır.

Önişlem süresindeki bu artışlar ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü, önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 55,6 ve önişlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise % 16,1 olarak saptanmıştır. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerde, önişlem süresindeki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğündeki artış, önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 12,2 ve önişlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise % 9,5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9. NaOH ile yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

Görüldüğü gibi, termokimyasal önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, hem inek gübresindeki katı maddenin kütlece %5'i kadar NaOH kullanımı, hem de önişlem süresi artışlarında artış göstermektedir.

Bazık termokimyasal önişlemlerde, % 10 NaOH kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak yapılan bazık termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 17,98'i, 2 saatlik önişlem ile %

18,65'i ve 3 saatlik önişlem ile % 25,08'i (Şekil 4.9., 112., 113. ve 114. önişlemler) suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlem koşullarında, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerde elde edilen suda çözünürlüklerden, bir, iki ve üç saatlik önişlem sürelerinde kütlece sırasıyla %290,9, % 261,4 ve % 344,2 artış göstermiştir.

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar NaOH kullanılarak yapılan önişlem koşullarında, önişlem süresindeki artış yine inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde artış göstermiştir.

Termokimyasal önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 3,7 ve önişlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise % 34,5 oranında artış gösterdiği saptanmıştır.

Sonuç olarak, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar NaOH kullanılarak yapılan tüm önişlem koşullarında arttığı belirlenmiştir.

Bazik termokimyasal önişlemlerde, % 15 NaOH kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 15'i kadar sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak yapılan bazik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 14,48'i, 2 saatlik önişlem ile % 14,89'u' ve 3 saatlik önişlem ile % 15,80'i (Şekil 4.9., 115., 116. ve 117. önişlemler) suda çözünür forma dönüştüğü saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 15'i kadar NaOH kullanımı ile yapılan termokimyasal önışlemlerde artış göstermiştir ancak bu artış kullanılan kimyasal maddenin diğer derişimlerinde olduğundan daha düşük olmuştur.

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece %15'i kadar NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önışlem koşullarında, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önışlemlerde elde edilen suda çözünürlüklerden, bir, iki ve üç saatlik önışlem sürelerinde kütlece sırasıyla %215,2, % 188,8 ve % 179,6 artış göstermiştir.

Bu önışlemlerde kimyasal madde derişiminin kütlece % 15 oranında sabit tutularak, önışlem süresinin artırılması ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü artış göstermiş ancak bu artışların belirgin olmadığı saptanmıştır. İnek gübresindeki katı maddenin kütlece % 15'i kadar NaOH kullanımı ile yapılan termokimyasal önışlemlerde inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğündeki artışların, önışlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 2,8 ve önışlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise % 6,0 olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için termokimyasal önışlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin %15'i kadar NaOH kullanımı ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün, kimyasal madde kullanımı ile belirgin bir şekilde arttığı önışlem süresi artışlarında belirgin bir artış olmadığı saptanmıştır.

Bazik termokimyasal önışlemlerde, % 20 NaOH kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak yapılan bazik termokimyasal önışlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önışlem ile kütlece % 23,72'si, 2 saatlik önışlem ile % 24,39'i ve 3 saatlik önışlem ile % 29,69'unun (Şekil 4.9., 118., 119. ve 120. önışlemler) suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %20'si kadar NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önışlem koşullarında, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önışlemlerde elde edilen suda çözünürlüklerden, bir, iki ve üç saatlik önışlem sürelerinde sırasıyla kütlece %415,2, % 372,7 ve % 426,5 daha fazla olduğu saptanmıştır. İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğündeki bu artışların, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için NaOH kullanımı ile yapılan tüm termokimyasal önışlem koşullarında elde edilen en yüksek suda çözünürlük artışlarının olduğu belirlenmiştir.

Termokimyasal önışlemlerde inek gübresindeki katı maddenin kütlece %20'si kadar NaOH kullanılarak yapılan önışlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, önışlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 2,9 ve önışlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise % 21,7 artış gösterdiği saptanmıştır.

Bazık termokimyasal önışlemlerde, NaOH kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar: İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, NaOH kullanılarak yapılan tüm termokimyasal önışlem koşullarında artış göstermiştir. İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü üzerinde en belirgin etki inek gübresindeki katı maddenin kütlece %20'si kadar NaOH ile yapılan üç saatlik önışlem koşulunda elde edilmiş ve inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün, kimyasal madde kullanılmadan yapılan ve aynı önışlem süresinde uygulanan termal önışlemden elde edilen suda çözünürlükten % 426,5 daha fazla olduğu belirlenmiştir.

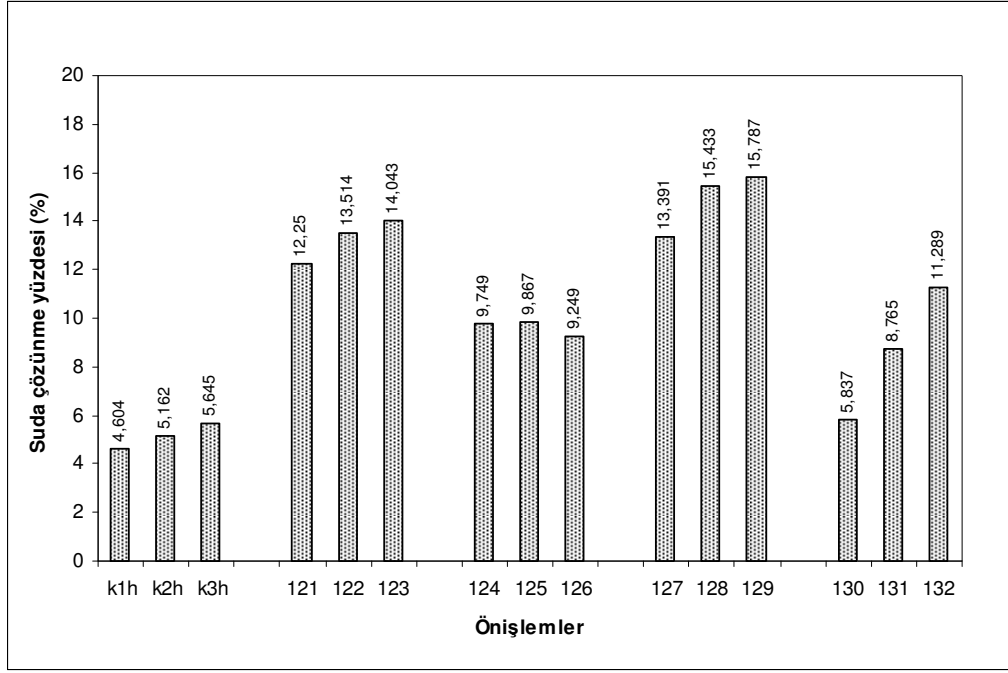
Kütlece %15 NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önışlemlerde, diğer kimyasal madde derişimleri ile yapılan önışlemlerde elde edilen suda çözünürlük yüzdelerinden daha düşük suda çözünürlük yüzdeleri elde edilmiştir. Bu termokimyasal önışlem koşullarında yine önışlem süresindeki artış inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü üzerinde belirgin bir artış göstermemiştir.

Kimyasal madde olarak NaOH kullanılan termokimyasal önişlemlerin tümünde, önişlem süresindeki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğündeki artış en belirgin olarak, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerde, önişlem süresinin iki saatten üç saate çıkarıldığında, % 34,5 olarak belirlenmiştir.

Termokimyasal önişlemlerde NaOH kullanımı ile yapılan önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin maksimum suda çözünürlüğü, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 20'si kadar NaOH kullanılarak yapılan üç saatlik termokimyasal önişlemlerde elde edilmiş ve bu önişlem koşulunda inek gübresindeki katı maddenin % 29,7'sinin suda çözünür forma dönüştüğü saptanmıştır.

Sonuç olarak inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, termokimyasal önişlemlerde NaOH kullanılması ile artış göstermekte ve bu artış önişlem süresindeki artışlarda da oldukça belirgin olmaktadır.

Bazik termokimyasal önişlemlerde, % 5 KOH kullanımının suda çözünürlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5'i kadar potasyum hidroksit (KOH) kullanılarak yapılan bazik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 12,25'i, 2 saatlik önişlem ile % 13,51'i ve 3 saatlik önişlem ile % 14,04'ü suda çözünürken (Şekil 4.10., 121., 122. ve 123. önişlemler), kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise 1, 2 ve 3 saatlik önişlemler ile sırasıyla, kütlece % 4,60 ve % 5,16 ve % 5,65'inin suda çözünür hale geldiği saptanmıştır.



Şekil 4.10. KOH ile yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

Bir, iki ve üç saatlik önişlem sürelerinde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %5'i kadar KOH kullanılarak yapılan önişlem koşullarında, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerde elde edilen suda çözünürlüklerden kütlece sırasıyla % 166,3, % 161,6 ve % 147,8 artış göstermiştir.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü, inek gübresindeki katı maddenin %5'i kadar KOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerde, önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 9,7 ve önişlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise % 3,7 olarak saptanmıştır.

Görüldüğü gibi, termokimyasal önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %5'i kadar KOH kullanımı ile belirgin bir artış gösterirken önişlem süresindeki artışlar ile belirgin bir artış göstermemektedir.

Bazik termokimyasal önişlemlerde, % 10 KOH kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 10'u kadar potasyum hidroksit (KOH) kullanılarak yapılan bazik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 9,75'i, 2 saatlik önişlem ile % 9,87'si ve 3 saatlik önişlem ile % 9,25'i (Şekil 4.10., 124., 125. ve 126. önişlemler) suda çözünlür hale geldiği saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar KOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlem koşullarında, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğü, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerde elde edilen suda çözünlüklerden, bir, iki ve üç saatlik önişlem sürelerinde kütlece sırasıyla %112,0, % 91,9 ve % 63,7 artış göstermiştir.

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar KOH kullanılarak yapılan önişlem koşullarında önişlem süresindeki artış ise inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünde artış göstermemiştir.

Termokimyasal önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünde, önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 1,2'lk bir artış sağladığı ve önişlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise artış sağlamadığı saptanmıştır.

Sonuç olarak, inek gübresindeki katı maddenin kütlece %10'u kadar KOH kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğü üzerinde kimyasal madde kullanımı bakımından etkili olduğu ancak önişlem süresindeki artışlarda etkili olmadığı belirlenmiştir.

Bazik termokimyasal önişlemlerde, % 15 KOH kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 15'i kadar potasyum hidroksit

(KOH) kullanılarak yapılan bazik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 13,39'u, 2 saatlik önişlem ile % 15,43'ü ve 3 saatlik önişlem ile % 15,79'u (Şekil 4.10., 127., 128. ve 129. önişlemler) suda çözümlür hale geldiği saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğünün artırılması için yapılan termokimyasal önişlemlerden, inek gübresindeki katı maddenin % 15'i kadar KOH eklenerek yapılan çalışmalarda, inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğünde, kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önişlemlerden elde edilen suda çözümlürlük yüzdelerinden, bir saatlik önişlem süresinde % 191,3, iki saatlik önişlem süresinde % 198,5 ve üç saatlik önişlem süresinde % 176,6'lık bir artış sağlanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğü, inek gübresindeki katı maddenin % 15'i kadar KOH eklenerek yapılan çalışmalarda, önişlem süresindeki artış ile de artış göstermektedir. Deneylerde bu artışlar önişlem süresi bir saatten iki saate çıkarıldığında % 15,2 ve önişlem süresi iki saatten üç saate çıkarıldığında ise % 2,6 olarak belirlenmiştir.

İnek gübresindeki katı maddenin maksimum suda çözümlürlüğü, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 15'i kadar KOH kullanılarak yapılan üç saat süreli bazik termokimyasal önişlemlerden elde edilmiştir. Bu önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğü katı maddenin kütlece %15,8'i olarak belirlenmiştir.

Buradan da inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğünün artırılması için inek gübresindeki katı maddenin kütlece %15'i kadar KOH eklenerek yapılan termokimyasal önişlemlerde hem kimyasal madde kullanımı hem de aynı kimyasal madde miktarındaki önişlem süresi artışları, inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğünü artırdığı belirlenmiştir. Ancak önişlem süresinin ki saatten üç saate çıkarılmasının inek gübresindeki katı maddenin suda çözümlürlüğünü belirgin bir şekilde artırmadığı saptanmıştır.

Bazik termokimyasal önişlemlerde, % 20 KOH kullanımının suda çözünlüğe etkileri: İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 20'si kadar potasyum hidroksit (KOH) kullanılarak yapılan bazik termokimyasal önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin, 1 saatlik önişlem ile kütlece % 5,84'ü, 2 saatlik önişlem ile % 8,77'si ve 3 saatlik önişlem ile % 11,29'u (Şekil 4.10., 130., 131. ve 132. önişlemler) suda çözünlür hale geldiği saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin kütlece %20'si kadar KOH kullanılarak yapılan önişlemler, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğü üzerinde KOH ile yapılan diğler önişlemlerden daha az etkili olmuştur.

İnek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar KOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemler ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünlme yüzdeleri karşılaştırıldığında, KOH kullanılarak yapılan önişlemlerde elde edilen suda çözünlme yüzdeleri, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünlülük yüzdelerinden, bir, iki ve üç saatlik önişlem sürelerinde sırasıyla % 27,0, % 69,9 ve % 100,0 daha fazla olduğu saptanmıştır.

Görüldüğü gibi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğünün artırılması için KOH kullanılarak yapılan önişlemlerin tümü değerlendirildiğinde en düşük suda çözünlme yüzdeleri, üç saatlik önişlem hariç, inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar KOH kullanımı ile elde edilmiştir. Bunun yanında önişlem süresinin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğü üzerinde en belirgin etkileri ise yine inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar KOH kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde saptanmıştır.

Önişlem süresindeki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlülüğünde ise inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar KOH kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde önişlem süresi bir saatten iki saate

çıkıtığında % 51,7 ve süre iki saatten üç saate çıkıtığında ise % 28,4'lük bir artış sağlandığı saptanmıştır.

Sonuç olarak inek gübresindeki katı maddenin % 20'si kadar KOH kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde kimyasal madde kullanımı inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünü artırmış ancak bu artış önişlem süresinin artırılmasında daha belirgin şekilde görölmüştür.

Bazik termokimyasal önişlemlerde, KOH kullanımının, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar: İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünün artırılması için yapılan termokimyasal önişlemlerde KOH kullanımı ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünün tüm önişlem koşullarında artış sağladığı saptanmıştır. Ancak inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğündeki artış, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 5 ve % 15'i kadar KOH kullanılarak yapılan önişlemlerde, kütlece % 10 ve %20 KOH kullanılarak yapılan önişlemlerden daha belirgin olarak gözlenmiştir.

Kütlece %10 KOH kullanılarak yapılan önişlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğü, kimyasal madde kullanımı bakımından artış göstermiş ancak önişlem süresi bakımından artış göstermemiştir. Önişlem süresinin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğü üzerindeki en belirgin etkisi, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 20'si kadar KOH kullanımıyla yapılan termokimyasal önişlemlerde önişlem süresi bir saatten iki saate çıkıtığında görölmüştür. Önişlem süresindeki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünün % 51,7 arttığı saptanmıştır.

İnek gübresindeki katı maddenin maksimum suda çözünlüğü, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 15'i kadar KOH kullanılarak yapılan üç saatlik bazik termokimyasal önişlemlerden elde edilmiştir. Bu önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğü katı maddenin kütlece %15,8'i olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, termokimyasal işlemlerde KOH kullanımı ile artmaktadır. Maksimum suda çözünürlüğün inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 15'i kadar KOH kullanılarak yapılan üç saat süreli bazik termokimyasal işlemde elde edilmese rağmen, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 5'i kadar KOH kullanılarak yapılan üç saatlik bazik termokimyasal işlem koşulunda elde edilen %14,0'lık suda çözünme yüzdesinin daha ekonomik olmasından dolayı seçilebileceği sonucuna varılmıştır.

4.2.2.3. Termokimyasal işlemlerin inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne etkileri ile ilgili tartışmalar

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için inek gübresinin % 10 katı madde içeren sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece %5, %10, %15 ve %20' si olacak şekilde H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , NaOH ve KOH eklenip suyun normal kaynama sıcaklıklarında bir, iki ve üç saat süreli işlemler uygulanmış ve maksimum suda çözünürlük, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 20'si kadar NaOH kullanılarak yapılan üç saatlik termokimyasal işlemde elde edilmiş ve katı maddenin % 29,7'inin suda çözünür forma dönüştüğü saptanmıştır.

Termokimyasal işlemlerde kimyasal madde kullanımı, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılmasında, bazik işlemler asidik işlemlerden daha etkin olmaktadır. Özellikle NaOH ile yapılan işlemlerde inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde önemli bir şekilde etkin olurken, H_3PO_4 kullanılarak yapılan işlemlerde kimyasal madde kullanımı inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde etkili olmamıştır. Bunun yanında özellikle KOH kullanılarak yapılan termokimyasal işlemlerde kimyasal madde miktarındaki artış, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü artırmamıştır.

Termokimyasal önişlemlerde önişlem süresi ise tüm önişlemlerde etkili olmuştur. Uygulanan tüm önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğü önişlem süresindeki artış ile artış göstermektedir.

4.2.3. Uygulanan Önişlemlerin İnek Gübresindeki Katı Maddenin Suda Çözünürlüğüne Etkileri İle İlgili Tartışmalar

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması için oda sıcaklığında ve suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan tüm önişlem koşullarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde; önişlem sıcaklığı tüm önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde etkili olmuştur.

Tüm önişlem koşullarında, suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdeleri, oda sıcaklıklarında yapılan önişlemlerden elde edilenlerden daha yüksek olmaktadır.

H₂SO₄ kullanılarak oda sıcaklığında yapılan önişlemlerden elde edilen maksimum suda çözünürlük %4,87 iken, suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü %11,5 olarak belirlenmiştir. Oda sıcaklıklarında yapılan önişlemlerden elde edilen maksimum suda çözünürlük, H₃PO₄, HNO₃, NaOH ve KOH için sırasıyla % 6,81, % 9,2, % 6,8 ve % 5,13 olarak belirlenmiştir. Oda sıcaklığında kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde maksimum suda çözünürlük ise %4,60 olarak saptanmıştır.

Suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan önişlemlerde ise inek gübresindeki katı maddenin maksimum suda çözünürlüğü H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerde % 11,5 olarak belirlenirken, H₃PO₄, HNO₃, NaOH ve KOH kullanılarak yapılan önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü sırasıyla % 7,48, % 15,7, % 29,7 ve % 15,78 olarak belirlenmiştir. Kimyasal madde kullanılmadan suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan önişlemlerde ise maksimum suda çözünürlük %5,64 olarak saptanmıştır.

Bu verilerden de anlaşıldığı gibi önişlem sıcaklığındaki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü tüm önişlem koşullarında artış göstermektedir. İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğündeki bu artış özellikle bazik önişlemlerde daha yüksek olarak görülmektedir.

Önişlem sıcaklığındaki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğündeki artışlar NaOH ve KOH kullanılarak yapılan önişlemlerde sırasıyla % 336 ve % 208 olarak belirlenmiştir. Asidik önişlemlerde ise önişlem sıcaklığındaki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğündeki artışlar H₂SO₄, H₃PO₄ ve HNO₃ kullanılarak yapılan önişlemlerde sırasıyla %136,3, % 10,0 ve % 70,6 olarak belirlenirken, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise % 41,0'lık artış sağlanmıştır.

Önişlemlerde kimyasal madde kullanımında ise, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, oda sıcaklığında yapılan önişlemlerde HNO₃ kullanımı etkin olurken, termokimyasal önişlemlerde NaOH kullanımı daha etkili olmuştur. Oda sıcaklıklarında H₂SO₄ kullanımı inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artışı üzerinde etkili olmamıştır.

KOH kullanılarak yapılan önişlemlerde kimyasal maddenin kütlece % 15'inden fazla KOH kullanımı hem oda sıcaklığında hem de suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan önişlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artışına etkili olmamaktadır. Diğer kimyasallar ile uygulanan tüm önişlem koşullarında ise inek gübresindeki katı maddenin kütlece %20'si kadar kimyasal madde kullanımı inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünü maksimum olarak belirlenmiştir.

Önişlem süresi ise hem oda sıcaklığında hem de suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan tüm önişlemlerde etkili olmuştur. Tüm kimyasallar ve tüm önişlem sıcaklıklarında uygulanan önişlemlerden elde edilen maksimum suda çözünürlük üç saatlik sürede yapılan önişlemlerden elde edilmiştir.

4.3. ÖNİŞLEMDEN ELDE EDİLEN SULU FAZLARIN ANAEROBİK İŞLEMİNDE SUDA ÇÖZÜNMÜŞ MADDELERİN BİYOGAZ VE METAN ÜRETİM VERİMLERİ

İnek gübresinin, kütlece % 10 katı madde olacak şekilde sulandırılarak hazırlanan sulu karışımlarına, karışımdaki katı maddenin kütlece % 5, % 10, % 15 ve % 20'si kadar H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , NaOH ve KOH kullanılarak yapılan kimyasal ve termokimyasal önışlemler ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önışlemlerden elde edilen sulu fazlardan, maksimum suda çözünme yüzdeleri elde edilen önışlemler koşulları Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Maksimum suda çözünme yüzdeleri elde edilen önışlem koşulları ve inek gübresindeki katı maddenin suda çözünme yüzdeleri

| Önışlem no | Kimyasal madde | Kimyasal madde Yüzdesi (%) | Önışlem süresi (h) | Önışlem sıcaklığı (°C) | Suda çözünme yüzdesi (%) |
|------------|----------------|----------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|
| 84 | H_2SO_4 | 20 | 3 | SNKS | 11,46 |
| 96 | H_3PO_4 | 20 | 3 | SNKS | 7,48 |
| 108 | HNO_3 | 20 | 3 | SNKS | 15,73 |
| 120 | NaOH | 20 | 3 | SNKS | 29,69 |
| 129 | KOH | 15 | 3 | SNKS | 15,79 |
| kör | - | - | 3 | SNKS | 5,65 |

Çizelge 4.6.'dan da görüldüğü gibi, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü, KOH hariç diğer tüm kimyasal maddelerde kimyasal madde miktarı katı maddenin kütlece %20'si olduğunda maksimum olmaktadır. Bunun yanında yine inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü önışlem süresi 3 saat olduğunda ve önışlem sıcaklığı suyun normal kaynama sıcaklığında olduğu zaman maksimum olarak belirlenmiştir.

Anaerobik işlemlerde biyogaz ve metan üretimi amacıyla kullanılan ve çeşitli önışlem koşullarından elde edilen sulu fazların çeşitli özellikleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi özellikle baz kullanılarak yapılan önışlemlerde, katı fazda kalan selüloz miktarının diğer önışlemlerde kalanlardan daha düşük olmaktadır. Özellikle selüloz içeriği % 56,19 olan orijinal inek gübresine kimyasal madde kullanılarak yapılan önışlemler ile inek gübresindeki

selülozun hidrolize uğrayarak şekerlere dönüştüğü görülmektedir. Yapılan şeker analizleri sonuçlarından da görüldüğü gibi kimyasal madde kullanılarak yapılan önışlemler ile inek gübresindeki selüloz parçalanarak şekerlere dönüşmüş ve yine özellikle baz kullanılarak yapılan önışlemlerde toplam indirgen şeker derişimleri oldukça yüksek olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.7. Anaerobik işlem uygulanan sulu fazların çeşitli özellikleri

| Önişlem no | Önişlemler | Katı Madde (%) | Selüloz (%) | Toplam indirgen şeker (mg/L) | KOI (mg/L) | MLSS (mg/L) | BOİ ₅ (mg/L) |
|------------|--------------------------------|----------------|-------------|------------------------------|------------|-------------|-------------------------|
| 84 | H ₂ SO ₄ | 0,85 | 36,00 | 246,23 | 5 820 | 2,33 | 3 888 |
| 96 | H ₃ PO ₄ | 0,68 | 29,42 | 102,55 | 3 020 | 2,97 | 2 592 |
| 108 | HNO ₃ | 0,56 | 30,84 | 143,28 | 5 060 | 1,93 | 3 456 |
| 120 | NaOH | 1,13 | 14,59 | 1518,29 | 14 420 | 4,47 | 11 232 |
| 129 | KOH | 1,08 | 13,94 | 1254,86 | 12 760 | 4,57 | 9 936 |
| kör | - | 0,90 | 46,30 | 117,51 | 3 520 | 0,47 | 1 728 |
| | Orijinal numune | | 56,195 | | | | |

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önışlemlerde ise yine inek gübresindeki selülozun yaklaşık % 18 inin ısıt işlemlerle hidrolize olarak daha küçük moleköl yapılı şekerlere dönüştüğü saptanmıştır.

Maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazların anaerobik işleminden elde edilen biyogaz ve metan üretim verimleri ile biyogazdaki metanın hacimsel yüzdesi ise Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃, NaOH ve KOH kullanılarak ve kimyasal madde kullanılmadan yapılan önışlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazların, anaerobik biyolojik işlemi süresince, biyogaz ve metan üretim verimleri ile ilgili bulgular ve tartışmaları alt başlıklar halinde verilmiştir.

Çizelge 4.8. Sulu fazların anaerobik işleminde saptanan biyogaz ve metan üretim verimleri ile biyogazdaki metanın hacimsel yüzdesi

| Önişlem no | Kimyasal madde | Toplam Eklenik Biyogaz (mL) | Biyogaz Üretim Verimi mL/Biyogaz/gKM | Toplam Eklenik Metan (mL) | Metan Üretim Verimi (mLCH ₄ /gKM) | Hacimsel Metan Yüzdesi (%) |
|------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--|----------------------------|
| 84 | H ₂ SO ₄ | 405,2 | 476,72 | 207,14 | 243,69 | 51,11 |
| 96 | H ₃ PO ₄ | 347,2 | 510,31 | 195,35 | 287,38 | 56,26 |
| 108 | HNO ₃ | 399,1 | 525,30 | 213,73 | 282,68 | 53,54 |
| 120 | NaOH | 630,3 | 555,75 | 399,49 | 352,37 | 63,33 |
| 129 | KOH | 348,6 | 322,70 | 196,50 | 181,87 | 56,32 |
| kör | - | 324,0 | 326,99 | 176,32 | 178,05 | 54,41 |

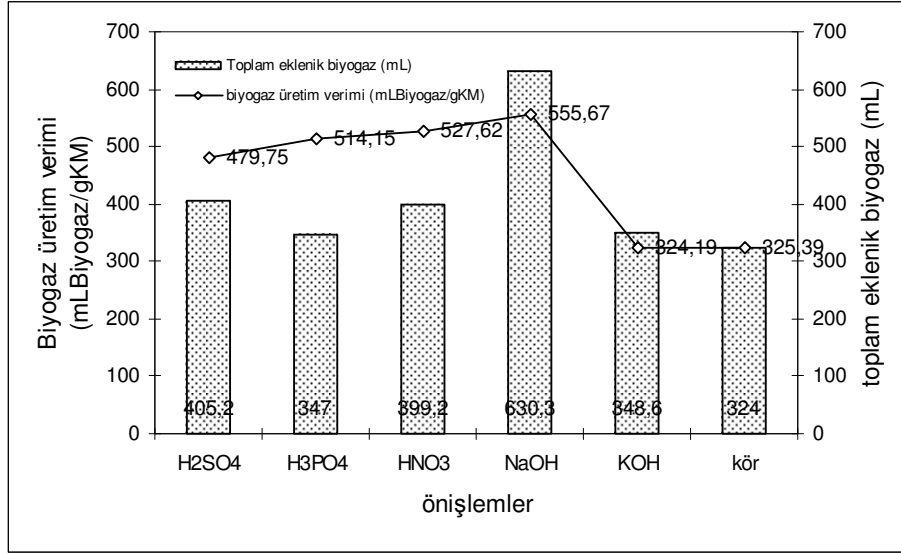
4.3.1. Önişlemlerden Elde Edilen Sulu Fazların Anaerobik İşlemlerinde Suda Çözünmüş Maddelerin Biyogaz Üretim Verimleri

H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , NaOH ve KOH kullanılarak ve kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazların, anaerobik biyolojik işlemi süresince elde edilen toplam eklenik biyogaz miktarı ile biyogaz üretim verimleri Şekil 4.11.'de verilmiştir.

Maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazların 30 günlük anaerobik işlemi süresince en yüksek biyogaz üretimi, 630,3 mL biyogaz ile NaOH ile yapılan önişlemden elde edilen sulu fazda saptanmıştır. Biyogaz üretim verimi bakımından değerlendirildiğinde ise yine NaOH ile yapılan önişlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemi sonucunda 555,75 mLbiyogaz/gKM biyogaz üretim verimi elde edilmiştir.

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde ise toplam eklenik biyogaz miktarı 324,0 mLbiyogaz olarak belirlenmiş ve biyogaz üretim verimi ise 326,99 mLbiyogaz/gKM olarak saptanmıştır.

Asit kullanılarak yapılan önişlemden elde edilen sulu fazların anaerobik işleminde ise toplam eklenik biyogaz miktarları, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , kullanılarak yapılan önişlemden elde edilen sulu fazlar için sırasıyla 405,2 mL, 347,2 mL ve 499,1 mL biyogaz olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Önişlemlerden elde edilen sulu fazların anaerobik işleminde saptanan biyogaz üretim verimleri

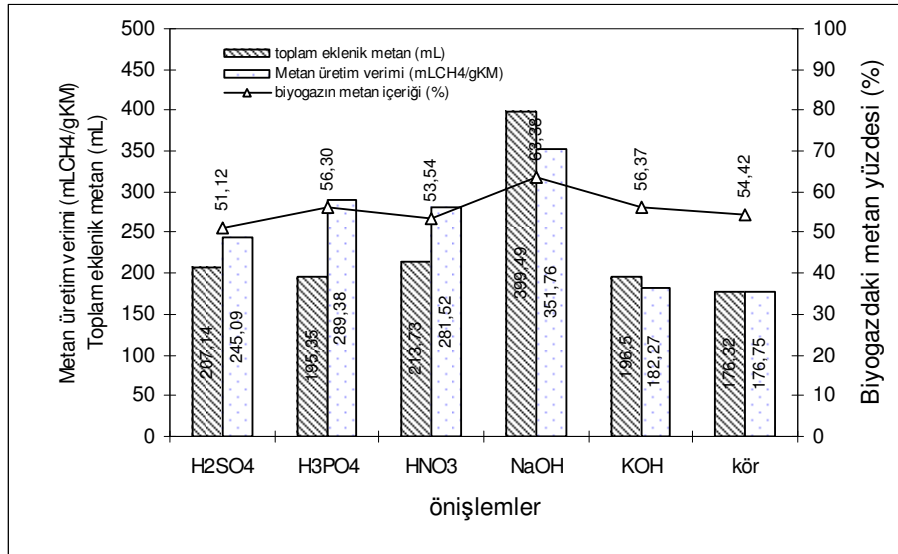
Bu sulu fazların anaerobik işleminde elde edilen biyogaz üretim verimleri ise H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazlar için sırasıyla 476,72 mLbiyogaz/gKM, 510,31 mLbiyogaz/gKM ve 525,30 mLbiyogaz/gKM olarak saptanmıştır.

KOH kullanılarak yapılan önişlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde ise toplam eklenik biyogaz miktarı 348,6 mL biyogaz ve biyogaz üretim verimi ise 322,70mLbiyogaz/gKM olarak belirlenmiştir.

4.3.2. Önişlemlerden Elde Edilen Sulu Fazların Anaerobik İşlemlerinde Suda Çözülmüş Maddelerin Metan Üretim Verimleri

H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃, NaOH ve KOH kullanılarak ve kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazların, anaerobik biyolojik işlemi süresince elde edilen toplam eklenik metan miktarı, metan üretim verimleri ve üretilen biyogazdaki metanın hacimsel yüzdeleri Şekil 4.12.'de verilmiştir.

Şekil 4.12.'den de görüldüğü gibi maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazların anaerobik işlemi süresince en yüksek metan üretimi, 399,49 mL CH₄ ile NaOH ile yapılan önışlemeden elde edilen sulu fazda saptanmıştır. Bu sulu fazdan elde edilen biyogazdaki metan yüzdesi ise % 63,33 olarak saptanmıştır. Sulu fazların anaerobik işlemi sonucu elde edilen metan üretim verimlerinde ise yine NaOH ile yapılan önışlemeden elde edilen sulu fazdan, en yüksek metan üretim verimi 352,37 mL CH₄/gKM metan üretim verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Önışlemlerden elde edilen sulu fazların anaerobik işleminde saptanan toplam eklenik metan miktarları, metan üretim verimleri ve biyogazdaki metanın hacimsel yüzdeleri

Asit kullanılarak yapılan önışlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemi sonunda ise, H₂SO₄, H₃PO₄ ve HNO₃, kullanılarak yapılan önışlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemi ile üretilen toplam eklenik metan miktarları sırasıyla 207,14 mLCH₄, 195,35 mLCH₄ ve 213,73 mLCH₄ olarak belirlenirken, bu sulu fazların anaerobik işlemi sonunda elde edilen metan üretim verimleri ise yine sırasıyla 243,69 mLCH₄/gKM, 287,38 mLCH₄/gKM ve 282,68 mLCH₄/gKM olarak belirlenmiştir.

Üretilen biyogazdaki hacimsel metan yüzdeleri ise H₂SO₄ kullanılarak yapılan önışlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde % 51,11 CH₄, H₃PO₄

kullanılarak yapılan önişlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde % 56,26 CH₄ ve HNO₃ kullanılarak yapılan önişlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde ise % 53,54 CH₄ olarak saptanmıştır.

Kimyasal madde kullanılmadan suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan önişlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde 176,32 mL CH₄ üretilmiş ve metan üretim verimi 178,05 mLCH₄/gKM olarak saptanırken üretilen biyogazın hacimsel metan yüzdesi ise % 54,41 CH₄ olarak saptanmıştır.

KOH kullanılarak yapılan önişlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde ise üretilen toplam eklenik metan miktarı, metan üretim verimi ve üretilen biyogazdaki metanın hacimsel yüzdesi sırasıyla 196,50 mL CH₄, 181,87 mLCH₄/gKM ve % 56,32 CH₄ olarak saptanmıştır.

Tüm bu verilerden görüldüğü gibi inek gübresindeki katı maddenin suda çözünür forma dönüştürülmesi için uygulanan önişlemlerin hepsinde, üretilen metan ve metan üretim verimleri artış göstermektedir. Bunun yanında en verimli önişlem NaOH ile yapılan önişlem olmuş, KOH ile yapılan önişlem ise çok az bir verim artışı sağlamıştır.

4.3.3. Orijinal Numunenin Anaerobik İşleminde Saptanan Biyogaz ve Metan Üretim Verimleri

İnek gübresinin % 10 katı madde içeren sulu karışımının hiçbir önişlem uygulanmadan yapılan anaerobik işleminde, toplam 1 224 mL biyogaz üretilmiş ve biyogaz üretim verimi ise 244,80 mL biyogaz/gKM olarak belirlenmiştir. Bunun yanında orijinal numuneden elde edilen toplam eklenik metan ve metan üretim verimi ise sırasıyla 757,73 mL CH₄ ve 152,15 mLCH₄/gKM olarak saptanmıştır. Orijinal numunenin anaerobik işleminde üretilen biyogazdaki metanın hacimsel yüzdesi ise % 55,94 olarak hesaplanmıştır.

Görüldüğü gibi orijinal numunenin biyogaz ve metan üretim verimi düşük olmaktadır. Bunun nedeni ise reaktöre verilen orijinal gübredeki biyolojik olarak parçalanabilen madde derişiminin düşük olmasıdır. Hammaddeye uygulanan önişlemler ile hem biyolojik olarak parçalanamayan maddeler, biyolojik olarak parçalanabilir hale dönüştürülmekte, hem de bu maddelerin boyutları küçüldüğünden aynı hacme daha yüksek derişimde organik madde verilebilmektedir.

Hammaddeye uygulanan önişlemler ayrıca biyolojik olarak parçalanması anaerobik sistemlerde zaman alan maddelerin parçalanmasını da sağladığından, önişlemlerden elde edilen sulu fazların biyogaz ve metan üretim verimleri yüksek olmaktadır. Bu da anaerobik sistemlerde sistem verimini belirleyen hidroliz aşamasının önişlemlerle hızlandığını göstermektedir.

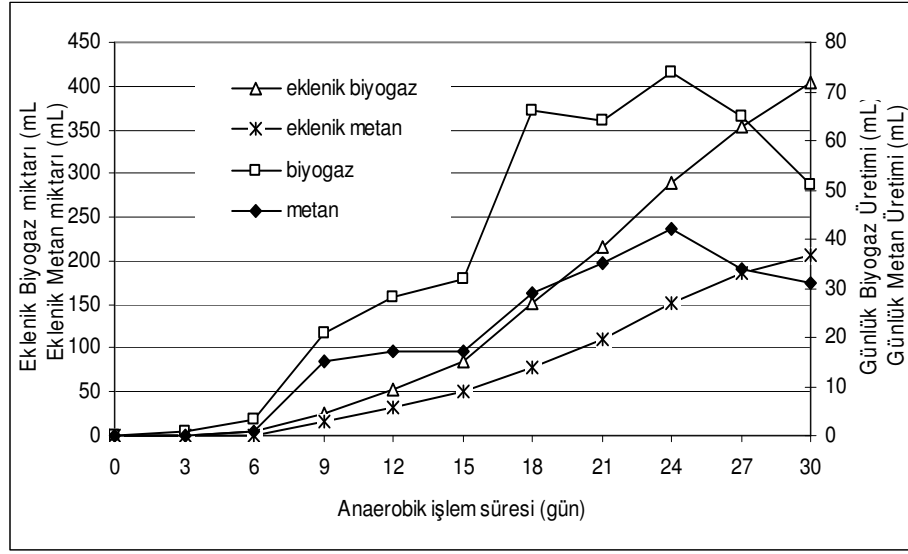
4.4. MAKSİMUM SUDA ÇÖZÜNÜRLÜĞÜN ELDE EDİLDİĞİ SULU FAZLARIN ANAEROBİK BİYOLOJİK PARÇALANMA SÜRESİNCE BİYOGAZ VE METAN ÜRETİM MİKTARLARININ ZAMANLA DEĞİŞİMİ

4.4.1. H₂SO₄ Kullanılarak Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma

H₂SO₄ Kullanılarak Yapılan Önişlemlerden maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımın, SNKS'da kaynatılarak yapılan 3 saatlik önişlemden (Çizelge 4.6, 84 nolu önişlem) elde edilen sulu fazın anaerobik biyolojik parçalanma süresince, zamanla biyogaz ve metan üretim miktarları ve biyogaz ve metan üretim verimleri ile sulu fazlardaki suda çözülmüş BOI₅ derişim, KOİ derişim ve MLSS derişim değışimleri ile ilgili bulgular ve tartışmaları, alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.4.1.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları

H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün (kütlece % 11,46) elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince sulu fazdan elde edilen toplam eklenik biyogaz ve metan hacmi ile günlük üretilen biyogaz ve metan miktarları Şekil 4.13.'de verilmiştir. Bu sulu fazın anaerobik işleminde, biyogaz ve metan üretim verimleri sırasıyla 476,72 mL Biyogaz/gKM ve 243,69 mL CH₄/gKM olarak saptanmıştır.



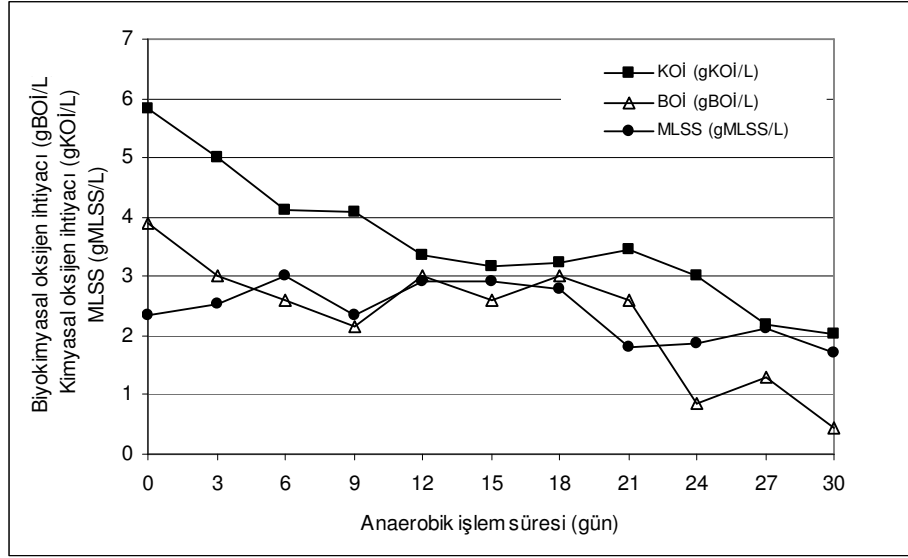
Şekil 4.13. H₂SO₄ kullanılarak yapılan termokimyasal önışlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları

Bununla beraber bu sulu fazın anaerobik işlemleri ile elde edilen toplama eklenik biyogaz miktarı, toplam eklenik metan miktarı ve üretilen biyogazın hacimsel metan içeriği sırasıyla 405,2 mL biyogaz, 207,14 mL CH₄ ve % 51,11 olarak belirlenmiştir.

4.4.1.2. Biyolojik parçalanma süresince BOİ₅ derişiminin zamanla değişimi

H₂SO₄ kullanılarak yapılan önışlemlerden, maksimum suda çözünlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlemleri süresince BOİ₅, KOİ ve MLSS derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.14.'de verilmiştir.

Sulu fazdaki çözünmüş BOİ₅ derişimi başlangıçta 3 888 mgBOİ₅/L olarak saptanmış ve derişim zamanla düşme ve yükselmelerle devam etmiş ve anaerobik işlemleri süresi sonunda 432 mgBOİ₅/L olarak ölçülmüştür. BOİ₅ derişimindeki bu değişim anaerobik işlemleri süresince biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin parçalandığını ve son ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Anaerobik işlemleri sonunda BOİ₅'de % 89'luk bir giderim olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.14. H_2SO_4 kullanılarak yapılan önışlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleme süresince BOI_5 , KOI ve $MLSS$ derişimlerinin zamanla değişimi

Sulu fazdaki çözünmüş BOI_5 derişimi anaerobik işleme süresince, özellikle ilk on günde bir düşüş göstermiş, onuncu ve yirminci günler arası BOI_5 derişimi artmış ve daha sonraki günlerde ise azalma göstermiştir. Bunun nedeni başlangıçta organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından kullanılarak üreme amaçlı kullanımı ve yeni mikroorganizmalar ile daha küçük molekül yapıda biyolojik olarak parçalanabilir ürünlere dönüştürmeleridir.

Biyogaz ve metan üretimi incelendiğinde, bu azalma döneminde biyogaz üretiminin olmadığı, biyogaz ve metan üretiminin dokuzuncu günlerde başladığı görülmektedir.

$MLSS$ derişiminin başlangıçta artış göstermesi de bunu kanıtlamaktadır. Daha sonraki günlerde ise biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin biyogaza dönüştüğü, anaerobik sistemde mikroorganizma miktarının arttığı ve böylece de sistemdeki çözünmüş BOI_5 derişimin arttığı görülmektedir. Anaerobik işlem süresinin sonlarda ise organik maddelerin azalarak biyogaza dönüştüğü, hem BOI_5 derişimindeki düşüş hem de üretilen biyogaz miktarındaki artıştan anlaşılmaktadır.

4.4.1.3. Biyolojik parçalanma süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi

H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.14.'de verilmiştir.

Sulu fazdaki çözünmüş KOİ derişimi ilk dokuz günde azalmış ve sulu fazdaki MLSS derişimi değişimi ile sulu fazdan üretilen biyogaz ve metan miktarlarından da anlaşıldığı gibi anaerobik işlemin başında ortamdaki organik maddeler mikroorganizmalar tarafından üremek için kullanılmıştır. Biyogaz üretiminin altıncı günden itibaren başlaması, sistemdeki MLSS derişiminin bu dönemde artması, biyogaz üretiminde artışa yol açtığı biçiminde yorumlanmaktadır

Anaerobik işlemin daha sonraki günlerinde ise KOİ derişimi, özellikle anaerobik işlemin yirminci gününe kadar fazla azalma göstermemiş, yirminci günden sonra ise sistemdeki organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından biyogaz ve metana dönüştürülmesi ile tekrar düşüş göstermiştir. Ancak önişlem ile elde edilen sulu fazdaki çözünmüş katı madde miktarının az olması ile sulu fazdaki çözünmüş KOİ derişimi de düşük olmaktadır. 5,82 gKOİ/L olan başlangıç çözünmüş KOİ derişimi anaerobik işlem süresi sonunda 2,02 gKOİ/L olarak belirlenmiştir. Anaerobik işlem süresi sonunda ise KOİ gideriminin %65 olduğu saptanmıştır.

KOİ gideriminde elde edilen %65'lik verime rağmen, sulu fazdan elde edilen biyogaz ve metan üretim verimlerinin düşük olması ise başlangıçta sistemde bulunan organik madde derişimlerinin düşük olmasının neden olacağı biçiminde yorumlanabilir.

4.4.1.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi

H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.14.'de verilmiştir.

Sulu fazda MLSS derişiminin zamanla değişimi incelendiğinde, MLSS derişiminin ilk 6 günde arttığı, 9ncu günde düştüğü, daha sonra artarak 18nci güne kadar sabit bir derişimde kaldığı, daha sonraki günlerde ise azalarak belli bir derişimde, çok küçük değişimlerle devam ettiği görülmektedir. Anaerobik işlemin başlarındaki bu artış sistemde organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından üreme amacıyla kullanıldığını göstermektedir. Biyogaz üretiminin bu dönemde olmaması ve sistemdeki çözünmüş BOİ₅ derişiminin başlangıçta düşüş göstermesi de bunu desteklemektedir.

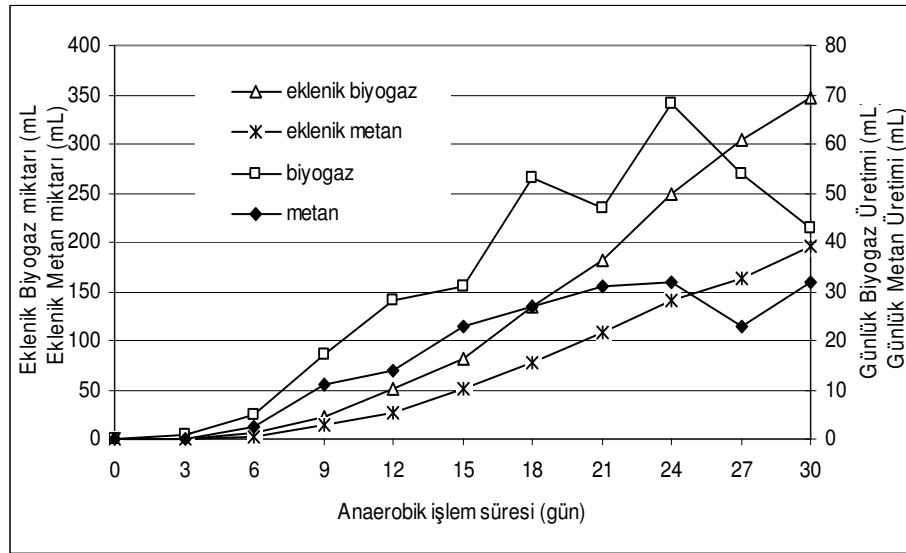
Anaerobik işlemin ortalarında mikroorganizma miktarının fazla salınım göstermemesi ise sistemde mikroorganizma derişiminin ölümler ve üremeler ile dengeye geldiğini göstermektedir. Bu dönemde sistemde metan üretiminin başlaması ve artarak devam etmesi, sistemde asit bakterilerinin ölümleri ile ortamda yeni grup olan metan bakterilerinin olduğunu göstermektedir. Anaerobik işlem süresi sonlarına doğru ise ortamda organik madde derişiminin azalması (BOİ₅ derişimindeki düşüş) ile sistemdeki mikroorganizmaların faaliyetlerinin durduğu gözlemlenmiştir.

Sistemde 28. günden görülen MLSS ve BOİ₅ artışı ise ölü mikroorganizmaların yine mikroorganizmalar tarafından besin olarak kullanılmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmaktadır. Böylece sistemde mikroorganizma derişimi artmış, ancak derişimdeki artış ortamdaki besin maddelerinin tükenmesi ile zamanla azalarak devam etmiştir.

4.4.2. H_3PO_4 Kullanılarak Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma

H_3PO_4 Kullanılarak Yapılan Önişlemlerden maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımına, karışımdaki katı maddenin kütlece %20'si kadar H_3PO_4 eklenip, SNKS'da kaynatılarak yapılan 3 saatlik önişlemden (Çizelge 4.6, 96 nolu önişlem) elde edilen sulu fazın anaerobik biyolojik parçalanma süresince, zamanla biyogaz ve metan üretim miktarları ve biyogaz ve metan üretim verimleri ile sulu fazlardaki suda çözünmüş BOI_5 , KOI ve $MLSS$ derişimlerindeki değişimleri ile ilgili bulgular ve tartışmaları, alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.4.2.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları



Şekil 4.15. H_3PO_4 kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleme süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları

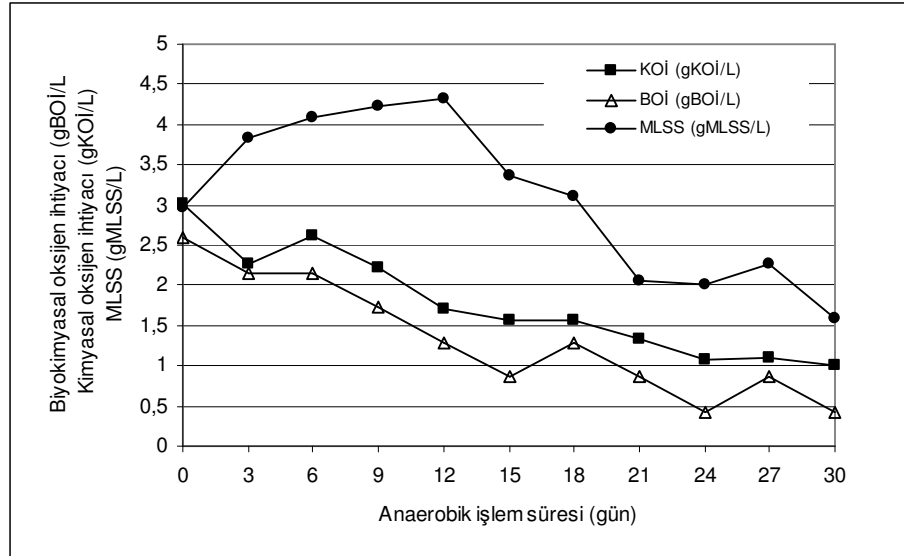
H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün (kütlece % 7,48) elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince sulu fazdan elde

edilen toplam eklenik biyogaz ve metan hacmi ile günlük üretilen biyogaz ve metan miktarları Şekil 4.15.'de verilmiştir.

Bu sulu fazın anaerobik işleminde, toplam eklenik biyogaz miktarı, toplam eklenik metan miktarı ve üretilen biyogazın hacimsel metan yüzdesi sırasıyla 347,2 mL biyogaz, 195,35 mL CH₄ ve % 56,26 olarak belirlenmiştir. Elde edilen biyogaz ve metan üretim verimleri sırasıyla 510,31 mLBiyogaz/gKM ve 282,68 mLCH₄/gKM olarak saptanmıştır.

4.4.2.2. Biyolojik parçalanma süresince BOİ₅ derişiminin zamanla değişimi

H₃PO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince BOİ₅, KOİ ve MLSS derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.16.'da verilmiştir.



Şekil 4.16. H₃PO₄ kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemi süresince BOİ₅, KOİ ve MLSS derişimlerinin zamanla değişimi

Sulu fazdaki çözünmüş BOİ₅ derişimi başlangıçta yaklaşık 2,6 gBOİ/L olarak saptanmış ve zamanla çeşitli salınımlar göstererek devam etmiş ve anaerobik işlem süresi sonunda ise 432 mgBOİ/L olarak saptanmıştır. BOİ₅ derişimindeki bu değişim anaerobik işlem süresince biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin

parçalandığını ve son ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Anaerobik işlem sonunda BOI_5 'de % 83'luk bir giderim olduğu hesaplanmıştır.

Sistemdeki çözünmüş BOI derişiminin başlangıçta hızlı düşüşü, sistemdeki organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından üreme amaçlı kullanıldığı, MLSS derişiminin bu dönemde artması ve biyogaz üretiminin anaerobik işlemin 6. gününde başlamasından anlaşılmaktadır.

Çözünmüş BOI_5 derişimi anaerobik işlem süresince azalmakta ve bu azalma ile anaerobik işlemden biyogaz üretiminin sağlandığı sistemde üretilen biyogaz miktarındaki artıştan görülmektedir.

4.4.2.3. Biyolojik parçalanma süresince KOI derişiminin zamanla değişimi

H_3PO_4 kullanılarak yapılan önışlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince KOI derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.16.'da verilmiştir.

H_3PO_4 kullanılarak yapılan önışlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde başlangıcındaki çözünmüş KOI derişimi 3,02 g KOI /L, anaerobik işlem sonunda ise 1,00 g KOI /L olarak saptanmıştır. Sistemdeki çözünmüş KOI derişimi, anaerobik işlemin başlarında, organik maddelerin mikroorganizmaların üremesinde kullanılmasından dolayı düşüş göstermiştir. Ancak anaerobik işlemin altıncı gününden itibaren biyogaz üretiminin başlaması ve sistemdeki MLSS derişiminin 12. güne kadar artış göstermesi, ortamdaki organik maddelerin, anaerobik işlemin 12. gününe kadar biyogaz üretiminde kullanıldığını göstermektedir. Çözünmüş KOI derişiminin bu sürelerde azalması da bunu desteklemektedir.

Anaerobik işlemin daha sonraki günlerinde ise sistemdeki çözünmüş KOI derişimi azalırken sulu fazdan üretilen biyogaz miktarındaki artış ile organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından biyogaz üretiminde kullanıldığı anlaşılmaktadır. Sistemde MLSS derişiminin bu sürede düşüş göstermesi, daha

sonra ise fazla bir değişim göstermemesi de anaerobik sistemin verimli bir şekilde sürdüğünü göstermiştir. H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri ile KO_2 gideriminin % 67 olduğu saptanmıştır.

4.4.2.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi

H_3PO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlemleri süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.16.'da verilmiştir.

Sulu fazda MLSS derişiminin zamanla değişimi incelendiğinde, MLSS derişiminin ilk üç günde hızlı bir şekilde arttığı, daha sonraki günlerde ise artışın azalarak devam ettiği saptanmıştır. Anaerobik işlemleri süresinin 12. gününe kadar sistemdeki mikroorganizma derişimindeki artış devam ederek daha sonra düşüşe geçmiştir. Sistemdeki organik madde derişimindeki hızlı düşüş ve biyogaz üretiminin altıncı günde başlaması, başlangıçta organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından üreme için kullanıldığını, 6. günden sonra ise hem üreme hem de biyogaz üretiminde kullanıldığını göstermektedir.

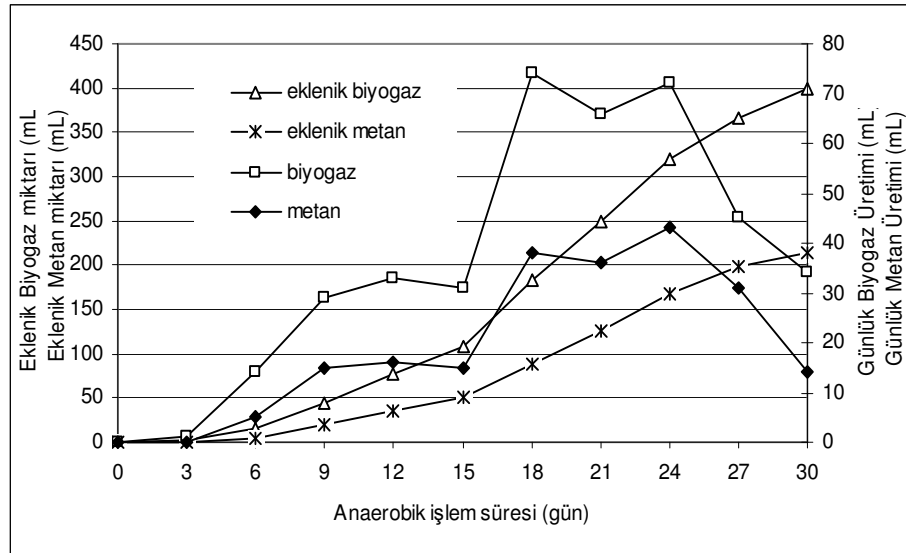
Anaerobik işlemleri süresinin ortalarında ise mikroorganizma miktarı ile BO_5 derişimlerinde düşüş görülmesi ancak biyogaz üretiminin artması hem organik maddelerin biyogaza dönüştüğünü, hem de mikroorganizmaların artık organik madde azalması ile öldüklerini göstermektedir.

Mikroorganizma derişiminin, 21. ile 27. günlerdeki, organik madde derişiminin azalmasına karşın sabitlenerek fazla salınım göstermemesi ise sistemde mikroorganizmaların ölümleri ve bu ölü mikroorganizmaların ise üremede besin kaynağı olarak kullanılmasından kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanabilir. Bu dönemde Üretilen biyogaz miktarında fazla bir artış sağlanmaması da bunu göstermektedir.

4.4.3. HNO₃ Kullanılarak Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma

HNO₃ kullanılarak yapılan önişlemlerden maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımına, karışımdaki katı maddenin kütlece %20'si kadar HNO₃ eklenip, SNKS'da kaynatılarak yapılan 3 saatlik önişlemden (Çizelge 4.6, 108 nolu önişlem) elde edilen sulu fazın anaerobik biyolojik parçalanma süresince, zamanla biyogaz ve metan üretim miktarları ve biyogaz ve metan üretim verimleri ile sulu fazlardaki suda çözünmüş BOI₅, KOİ ve MLSS derişimlerinin zamanla değişimleri ile ilgili bulgular ve tartışmaları, alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.4.3.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları



Şekil 4.17. HNO₃ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleme süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları

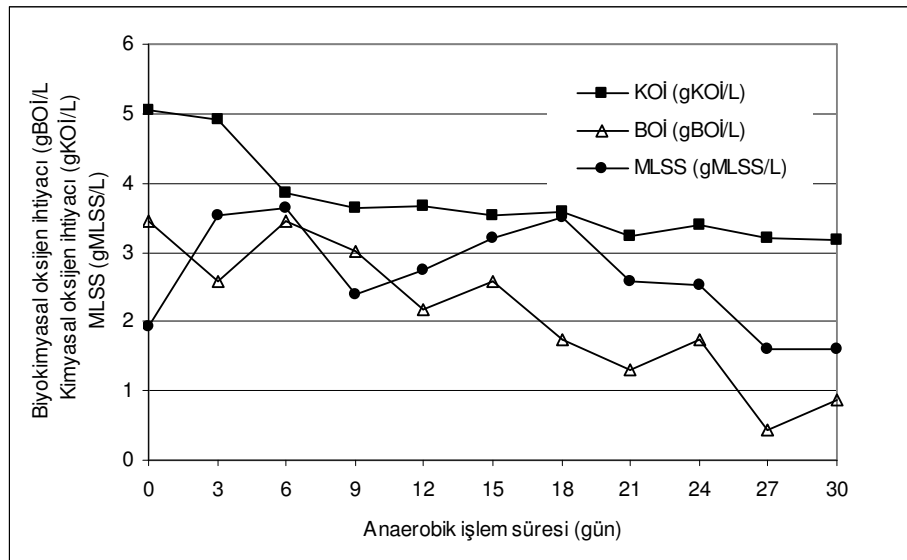
HNO₃ kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün (kütlece % 15,73) elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince sulu fazdan

elde edilen toplam eklenik biyogaz ve metan hacmi ile günlük üretilen biyogaz ve metan miktarları Şekil 4.17.'de verilmiştir.

HNO₃ kullanılarak yapılan önışlemlerden maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işleminde, toplama eklenik biyogaz miktarı, toplam eklenik metan miktarı ve üretilen biyogazın hacimsel metan içeriği sırasıyla 399,1 mL biyogaz, 213,73 mL CH₄ ve % 53,54 olarak belirlenmiştir. Elde edilen biyogaz ve metan üretim verimleri sırasıyla 525,30 mLBiyogaz/gKM ve 282,68 mLCH₄/gKM olarak hesaplanmıştır.

4.4.3.2. Biyolojik parçalanma süresince BOİ₅ derişiminin zamanla değişimi

HNO₃ kullanılarak yapılan önışlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince BOİ₅, KOİ ve MLSS derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.18.'de verilmiştir.



Şekil 4.18. HNO₃ kullanılarak yapılan önışlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemi süresince BOİ₅, KOİ ve MLSS derişiminin zamanla değişimi

Sulu fazdaki çözülmüş BOİ₅ derişimi başlangıçta 3 456 mgBOİ/L olarak saptanmış ve zamanla çeşitli değişimlerle devam etmiş ve anaerobik işlem süresi sonunda 864 mgBOİ/L olarak ölçülmüştür. BOİ₅ derişimindeki bu değişim

anaerobik işlem süresince biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin parçalandığını ve son ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Anaerobik işlem sonunda BOİ₅'de % 75'lik bir giderim olduğu hesaplanmıştır.

Sistemdeki çözünmüş BOİ₅ derişimi ilk üç günde düşmüş ve MLSS derişimi artmıştır. Böylece anaerobik işlemin başında organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından üreme amaçlı kullanıldığı anlaşılmaktadır. Daha sonraki günlerde ise çözünmüş BOİ₅ derişimindeki düşüş sistemdeki organik maddelerin biyogaz üretiminde kullanıldığını göstermektedir.

Anaerobik işlem süresince çözünmüş BOİ₅ derişiminde çeşitli düşüş ve artışların görülmesinin nedeni ise sistemdeki mikroorganizmaların ölüm ve üremelerinden kaynaklanmaktadır. Anaerobik işlemin 18. gününde BOİ₅ derişimi azalmakta iken hem mikroorganizma derişiminde hem de biyogaz üretimi maksimum seviyeye çıkmıştır. Daha sonraki günlerde ise sistemdeki organik madde derişiminin azalması ile mikroorganizma ölümlerinin olmasından dolayı biyogaz üretimini de düşmüştür. Anaerobik işlemin son üç gününde ise çözünmüş BOİ₅ derişimindeki düşüş, ölü mikroorganizmaların yine mikroorganizmalar tarafından besin maddesi olarak kullanılıp üremelerinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir.

4.4.3.3. Biyolojik parçalanma süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi

HNO₃ kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.18.'de verilmiştir.

Anaerobik işlem süresince, sistemdeki çözünmüş KOİ derişimi 5,06 gKOİ/L ile 3,17 gKOİ/L arasında değişmiş ve sulu fazın anaerobik işlemi ile KOİ derişiminde % 37'lik bir düşüş sağlanmıştır. Diğer sulu fazların anaerobik işleminde elde edilen KOİ giderim verimleri ile bu sulu fazın anaerobik işleminde

elde edilen KOİ giderim verimi değerlendirildiğinde, elde edilen KOİ giderim veriminin düşük olduğu görülmektedir.

Bunun yanında, biyogaz üretimindeki düşük verimin termokimyasal önışlemlerde HNO₃ kullanılması ile elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri süresince mikroorganizma faaliyetlerini olumsuz etkileyen maddelerin oluştuğu anlaşılmıştır. Sistemdeki MLSS derişiminin anaerobik işlemleri süresince, zamanla küçük salınımlar göstermesi ve anaerobik işlemin ortalarından sonra düşüş göstermesi de bunu açıklamaktadır.

4.4.3.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi

HNO₃ kullanılarak yapılan önışlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlemleri süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.18.'de verilmiştir.

Sulu fazda MLSS derişiminin zamanla değişimi incelendiğinde, MLSS derişiminin ilk üç günde ortamdaki organik maddelerin kullanılması ile hızlı bir şekilde arttığı, daha sonraki günlerde ise artışın biraz daha azalarak devam ettiği görülmüştür. Anaerobik işlemleri süresinin 9. gününe kadar azalan MLSS derişimi, tekrar artmaya başlamıştır. MLSS derişimindeki artışın 15. günde BOİ₅ derişiminde de görülmesi, ortamdaki biyolojik olarak parçalanabilir maddelerin hem mikroorganizma üremesinde hem de biyogaz üretiminde kullanıldığını göstermektedir.

Anaerobik işlemleri ortalarında ise mikroorganizma ve BOİ₅ derişimlerinde düşüş görülmesinin nedeni biyogaz üretiminin artması, organik maddelerin biyogaza dönüşmesi ve mikroorganizmaların, organik madde derişimindeki azalma ile ölümlerine yol açtığı biçiminde yorumlanabilir.

Mikroorganizma derişimi, anaerobik işlemleri 18. günde maksimum derişime çıktığı gözlenmiştir. MLSS derişiminin en yüksek derişime çıkması ile biyogaz

üretimi de maksimum miktara çıkmıştır. Ancak daha sonraki günlerde ortamdaki çözünmüş organik madde derişimindeki azalma, mikroorganizma derişimi ve biyogaz üretimi düşmeye başlamış ve 24. günde ölü mikroorganizmaların besin maddesi olarak kullanılması ile biyogaz üretimi ve BOİ₅ derişimi az bir artış göstermiştir.

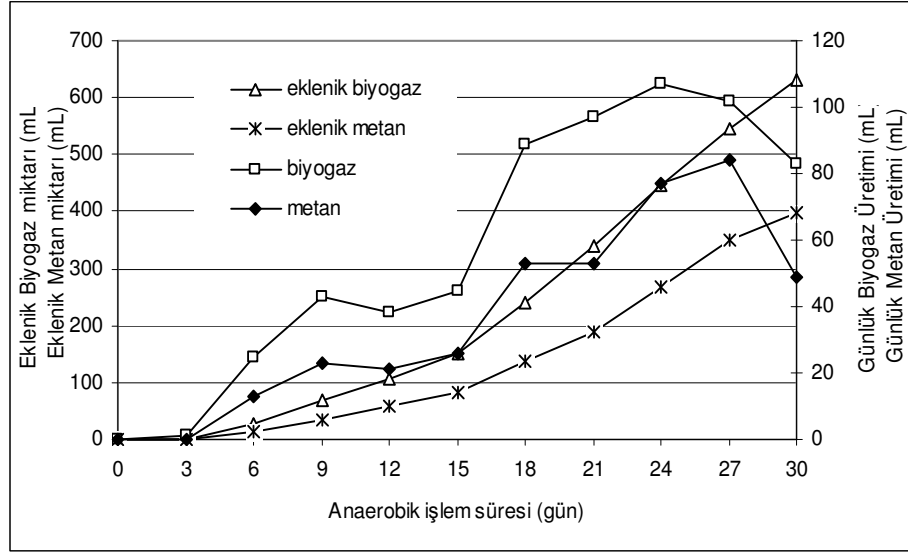
4.4.4. NaOH Kullanılarak Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma

NaOH Kullanılarak Yapılan Önişlemlerden maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımın, karışımdaki katı maddenin kütlece %20'si kadar NaOH eklenip, SNKS'da kaynatılarak yapılan 3 saatlik önişlemden (Çizelge 4.6, 120 nolu önişlem) elde edilen sulu fazın anaerobik biyolojik parçalanma süresince, zamanla biyogaz ve metan üretim miktarları ve biyogaz ve metan üretim verimleri ile sulu fazlardaki suda çözünmüş BOI_5 , KOI ve MLSS derişimlerinin zamanla değişimleri ile ilgili bulgular ve tartışmaları, alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.4.4.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları

NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün (kütlece % 29,69) elde edildiği sulu fazın anaerobik işlemler süresince sulu fazdan elde edilen toplam eklenik biyogaz ve metan hacmi ile günlük üretilen biyogaz ve metan miktarları Şekil 4.19.'de verilmiştir.

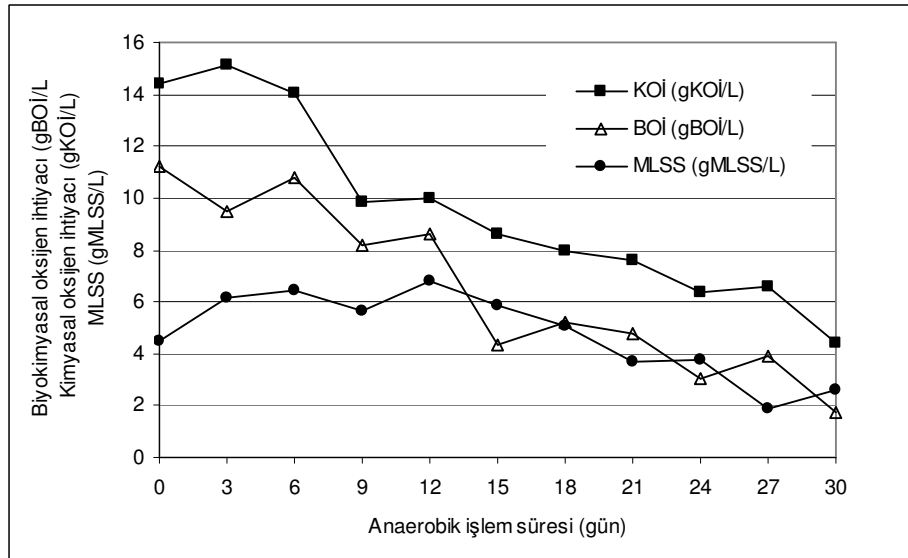
Bu sulu fazın anaerobik işleminde, toplama eklenik biyogaz miktarı, toplam eklenik metan miktarı ve üretilen biyogazın hacimsel metan içeriği sırasıyla 630,3 mL biyogaz, 399,49 mL CH_4 ve % 63,33 olarak belirlenmiştir. Elde edilen biyogaz ve metan üretim verimleri sırasıyla 555,75 mLbiyogaz/gKM ve 352,37 mL CH_4 /gKM olarak saptanmıştır.



Şekil 4.19. NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önışlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleme süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları

4.4.4.2. Biyolojik parçalanma süresince BOI_5 derişiminin zamanla değişimi

NaOH kullanılarak yapılan önışlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince BOI_5 , KOI ve $MLSS$ derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.20.'de verilmiştir.



Şekil 4.20. NaOH kullanılarak yapılan önışlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleme süresince BOI_5 , KOI ve $MLSS$ derişimlerinin zamanla değişimi

Sulu fazdaki çözünmüş BOI_5 derişimi, başlangıçta 11,2 g BOI_5 /L olarak saptanmış ve zamanla çeşitli değişimlerle devam etmiş ve anaerobik işlem süresi sonunda 1,7 g BOI_5 /L olarak ölçülmüştür. BOI_5 derişimindeki bu değişim anaerobik işlem süresince biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin parçalandığını ve son ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Anaerobik işlem sonunda BOI_5 'de % 85'lik bir giderim olduğu hesaplanmıştır. BOI_5 derişimleri biyolojik sistemlerde salınım göstermekte ve genelde düştüğü kaynak bilgilerden de bilinmektedir [32].

NaOH kullanılarak yapılan önişlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde BOI_5 derişimindeki zamanla değişim, diğer kimyasal maddelerle yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazların anaerobik işleminde süresince çözünmüş BOI_5 derişimi değişiminden farklı olarak, sürekli azalma olarak görülmüştür.

Sistemdeki çözünmüş BOI_5 derişimindeki bu azalma ile ortamdaki biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin biyogaz üretiminde kullanıldığı, üretilen biyogaz miktarından ve MLSS derişiminde görülen düşüş eğiliminden anlaşılmaktadır. Sistemdeki mikroorganizma derişiminin ilk 12 günde artması, daha sonraki günlerde ise yavaş yavaş azalması, organik maddelerin, önişlemlerde NaOH kullanımı ile mikroorganizmalar tarafından daha kolay ve verimli bir şekilde kullanılacak forma dönüştüklerini göstermektedir.

4.4.4.3. Biyolojik parçalanma süresince KOI derişiminin zamanla değişimi

NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünlüğü elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince KOI derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.20.'de verilmiştir.

Görüldüğü gibi maksimum suda çözünlüğü elde edildiği önişlemler içerisinde en yüksek suda çözünme yüzdesi elde edilen sulu fazın başlangıç çözünmüş KOI derişimi de yüksek olmaktadır. Bu sulu fazın anaerobik işleminde başlangıç çözünmüş KOI derişimi 14,42 g KOI /L iken anaerobik işlem sonunda 4,41

gKOİ/L olarak saptanmıştır. Buda NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemede, inek gübresindeki katı maddenin hidrolize uğrayarak suda çözünen maddelere dönüştüğünü göstermektedir.

Sistemde KOİ derişiminin anaerobik işlem süresince zamanla değişimi incelendiğinde, termokimyasal önişlem ile suda çözüner forma dönüşen organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından verimli ve kolay bir şekilde kullanıldığı anlaşılmaktadır. Çözünmüş KOİ derişimi anaerobik işlem süresince zamanla sürekli olarak azalmış, MLSS derişimi zamanla dengeli bir şekilde kalmış ve anaerobik işlemin üçüncü gününden itibaren biyogaz üretimi başlamıştır.

Çözünmüş KOİ derişimi anaerobik işlemin başlarında, organik maddelerin mikroorganizma üremesinde kullanılmasından dolayı fazla azalmamış ancak altıncı günden itibaren biyogaz üretiminin başlaması ile hızlı bir azalma göstermiştir. Anaerobik işlemin dokuzuncu ile on beşinci günleri arasında biyogaz üretiminde artış göstermemesi ve KOİ derişiminin ise sabit kalarak sistemdeki MLSS derişiminin artış göstermesi bu süreler arasında ortamdaki mikroorganizma faaliyetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Daha sonraki günlerde ise sistem tekrar dengeye ulaşarak ortamdaki organik maddeleri biyogaza dönüştürmüştür.

Anaerobik işlem süresi sonuna doğru gözlenen MLSS derişimindeki düşüşün ortamda artık biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin azaldığını göstermektedir. Ortamdaki BOİ₅ derişimi ile biyogaz üretiminde elde edilen düşüş de bunu desteklemektedir.

4.4.4.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi

NaOH kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünerlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.20.'de verilmiştir.

Sulu fazda MLSS derişiminin zamanla değişimi incelendiğinde, MLSS derişiminin, anaerobik işlemin ilk 12 gününde artış gösterdiği, daha sonra ise yavaş yavaş azaldığı görülmektedir. Sistemde biyogaz üretiminin 3. günden sonra başlaması da ilk üç günde ortamdaki organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından üreme amacıyla, daha sonra ise hem mikroorganizma üremesinde hemde biyogaz üretiminde kullanıldığını göstermektedir.

Bunun yanında, MLSS derişimi 12. günden sonra düşüşe geçmiş ancak biyogaz üretiminde önemli bir artış sağlanmıştır. Bunun nedeni ise, sistemdeki çözünmüş BOİ₅ derişimindeki hızlı düşüşten de anlaşılacağı gibi artık sistemde mikroorganizma grupları arasında baskın grup olan metan üretim bakterilerinin daha etkin oldukları biçiminde açıklanabilir.

Metan bakterilerinin ortamdaki üreme ve ölümlerinin dengelenmesi ile sistemdeki MLSS derişimi, anaerobik işlemin ortalarında 24. güne kadar sabitlenmiş ve bu günden sonra, ortamdaki çözünmüş organik madde derişiminin azalması ile tekrar azalmaya başlamıştır.

Anaerobik işlemin son üç gününde ise MLSS derişimi artış göstermiş ancak biyogaz üretiminde ve ortamdaki çözünmüş BOİ₅ derişiminde azalma olmasından dolayı, MLSS derişimindeki bu artışın ortamdaki ölü mikroorganizmaların tekrar besin maddesi olarak kullanılmasından kaynaklandığını göstermektedir.

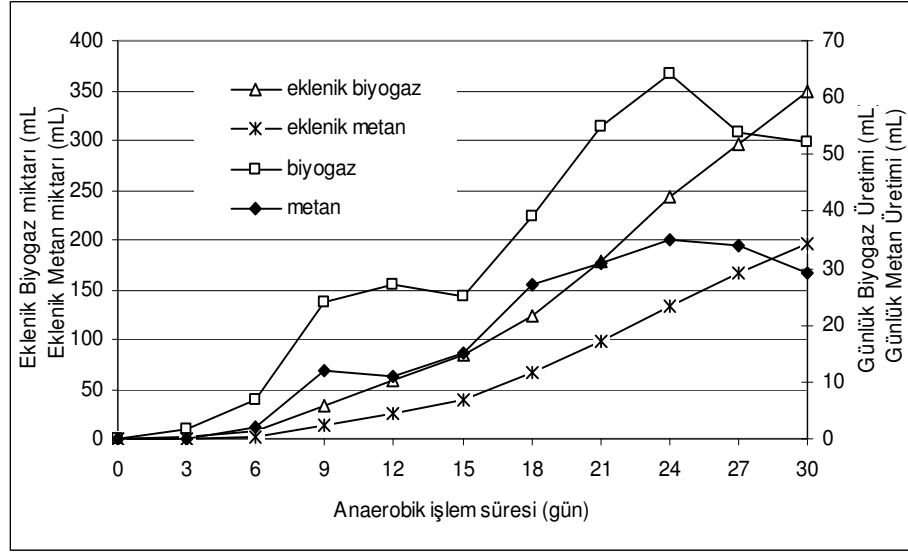
4.4.5. KOH Kullanılarak Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma

KOH Kullanılarak Yapılan Önişlemlerden maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımın, karışımdaki katı maddenin kütlece %15'i kadar KOH eklenip, SNKS'da kaynatılarak yapılan 3 saatlik önişlemden (Çizelge 4.6, 129 nolu önişlem) elde edilen sulu fazın anaerobik biyolojik parçalanma süresince, zamanla biyogaz ve metan üretim miktarları ve biyogaz ve metan üretim verimleri ile sulu fazlardaki suda çözünmüş BOI_5 , KOI ve MLSS derişimlerinin zamanla değişimleri ile ilgili bulgular ve tartışmaları, alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.4.5.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları

KOH kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün (kütlece % 15,79) elde edildiği sulu fazın anaerobik süresince sulu fazdan elde edilen toplam eklenik biyogaz ve metan hacmi ile günlük üretilen biyogaz ve metan miktarları Şekil 4.21.'de verilmiştir.

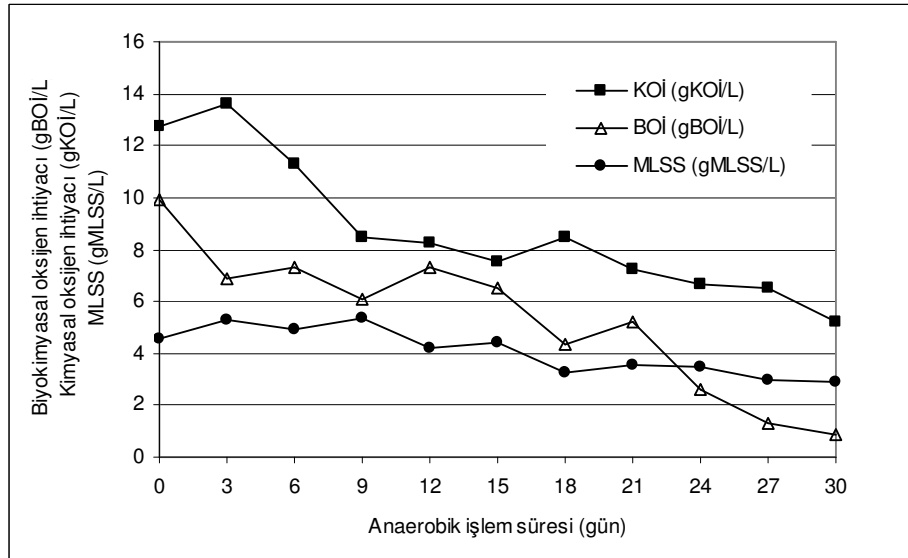
Bu sulu fazın anaerobik işleminde, toplama eklenik biyogaz miktarı, toplam eklenik metan miktarı ve üretilen biyogazın hacimsel metan içeriği sırasıyla 348,6 mL biyogaz, 196,50 mL CH_4 ve % 56,32 olarak belirlenmiştir. Elde edilen biyogaz ve metan üretim verimleri sırasıyla 322,70 mLbiyogaz/gKM ve 181,87 mL CH_4 /gKM olarak olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. KOH kullanılarak yapılan termokimyasal önışlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleme süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları

4.4.5.2. Biyolojik parçalanma süresince BOI_5 derişiminin zamanla değişimi

KOH kullanılarak yapılan önışlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince BOI_5 , KOI ve $MLSS$ derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.22.'de verilmiştir.



Şekil 4.22. KOH kullanılarak yapılan önışlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işleme süresince BOI_5 , KOI ve $MLSS$ derişimlerinin zamanla değişimi

Sulu fazdaki çözünmüş BOI_5 derişimi başlangıçta 9,9 g BOI_5 /L olarak saptanmış ve zamanla çeşitli değişimlerle devam etmiş ve anaerobik işlem süresi sonunda 864 mg BOI_5 /L olduğu saptanmıştır. BOI_5 derişimindeki bu değişim anaerobik işlem süresince biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin parçalandığını ve son ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Anaerobik işlem sonunda BOI_5 derişiminde % 91'lik bir giderim olduğu hesaplanmıştır.

4.4.5.3. Biyolojik parçalanma süresince KOI derişiminin zamanla değişimi

KOH kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince KOI derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.22.'de verilmiştir.

İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünlüğünün artırılması için yapılan termokimyasal önişlemlerde kullanılan kimyasal maddeler içerisinde, çözünmüş KOI derişiminin yüksek olduğu sulu fazlar, KOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerden elde edilmiştir. NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemde olduğu gibi, KOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemde de çözünmüş KOI derişimi, diğer kimyasal maddeler kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazlardaki çözünmüş KOI derişimlerinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni inek gübresinde bulunan selülozun hidrolize uğrayarak daha küçük yapıdaki ve biyolojik olarak kolay parçalanabilir maddelere dönüşmesidir. Hammadde ve önişlemlerden elde edilen sulu fazlarda yapılan selüloz ve toplam indirgen şeker analiz sonuçları da bunu kanıtlamaktadır.

Anaerobik işlem süresince sulu fazdaki çözünmüş KOI derişimi incelendiğinde, anaerobik işlemin ilk dokuz gününde çözünmüş KOI derişiminde hızlı bir düşüş görülmüş, bunun yanında MLSS derişimi bu süre içerisinde artmış ancak biyogaz üretimi anaerobik işlemin altıncı gününden itibaren başlamıştır. Buradan da anlaşılabilieceği gibi anaerobik işlemin başlarında mikroorganizma üremesinde kullanılan çözünmüş organik maddeler, altıncı günden itibaren, biyogaz üretiminde kullanılmaya başlamıştır. Daha sonraki günlerde ise sistemde çözünmüş

KOİ derişindeki düşüştten de anlaşıldığı gibi organik maddeler parçalanarak biyogaz ve metana dönüştürülmüştür. KOH kullanılarak yapılan önişlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri ile çözülmüş KOİ derişiminde %59'luk bir giderim sağlanmıştır.

4.4.5.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi

KOH kullanılarak yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünlüğü elde edildiği sulu fazın anaerobik işlemleri süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.22.'de verilmiştir.

MLSS derişiminin anaerobik işlemleri süresince zamanla değişimi incelendiğinde, MLSS derişiminin, anaerobik işlemleri süresince iki farklı sabit dönem olarak incelenebileceği anlaşılmaktadır. Bu dönemlerden ilki anaerobik işlemleri ile 15 günündeki mikroorganizma derişimleri ve ikincisi ise anaerobik işlemleri 15. gününden sonraki mikroorganizma derişimleridir. Bu iki dönemde de mikroorganizma derişimleri sabitlenerek, ancak anaerobik işlemleri ikinci yarısında mikroorganizma derişimlerinin anaerobik işlemleri ilk yarısından daha düşük bir derişime ulaştığı görülmektedir.

MLSS derişiminin ilk dönemde, anaerobik işlemleri ikinci döneminden daha yüksek olmasının nedeni ortamda bulunan mikroorganizma türlerinin baskınlığından ve ortamdaki çözülmüş biyolojik parçalanabilir organik maddelerin derişiminden kaynaklanmaktadır. Sistemde çözülmüş BOİ₅ derişimine bakıldığında, BOİ₅ derişiminin anaerobik işlemleri süresince azaldığı görülmekte, anaerobik işlemleri ikinci yarısında ise biyogaz üretimindeki hızlı artışın biyolojik parçalanma süresinin sonlarına doğru azaldığı görülmektedir.

Anaerobik işlemleri süresince ortamdaki çözülmüş organik maddelerin azalması, biyogaz üretiminin artması, MLSS derişiminin değişmemesi, sistemdeki mikroorganizmaların üreme ve ölüm dengelerinin çok iyi bir şekilde kurulduğunu ve

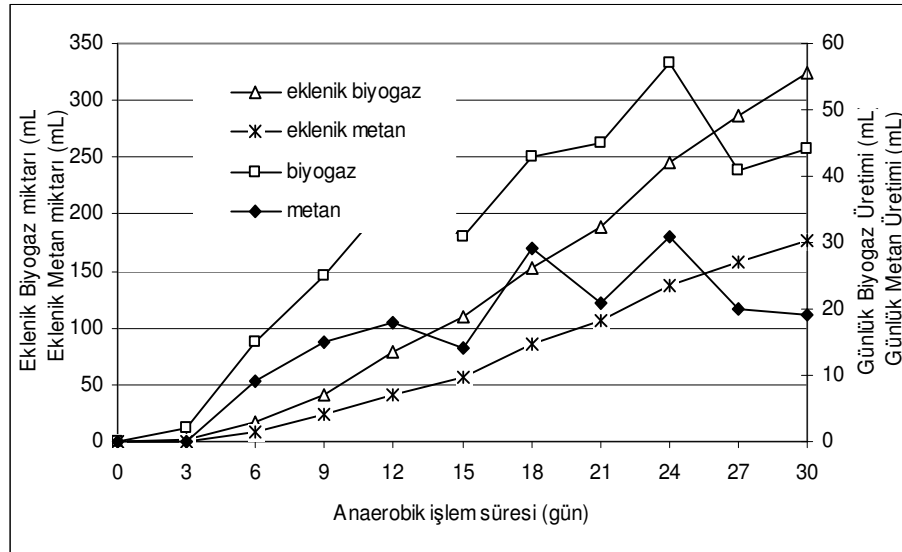
organik maddelerin verimli bir şekilde biyogaz ve metan üretiminde kullanıldığını göstermektedir.

4.4.6. Kimyasal madde kullanılmadan Yapılan Önişlemlerde Maksimum Suda Çözünürlüğün Elde Edildiği Sulu Fazın Anaerobik Biyolojik Parçalanma Süresince Üretilen Biyogaz ve Metan Hacimlerinin Zamanla Değişimi ile İlgili Bulgular ve Tartışma

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği, inek gübresinin kütlece % 10 katı madde içeren sulu karışımın, SNKS’da kaynatılarak yapılan 3 saatlik önişlemden (Çizelge 4.6, kör nolu önişlem) elde edilen sulu fazın anaerobik biyolojik parçalanma süresince, zamanla biyogaz ve metan üretim miktarları, biyogaz ve metan üretim verimleri ile sulu fazlardaki suda çözülmüş BOİ₅, KOİ ve MLSS derişimlerini zamanla değişimleri ile ilgili bulgular ve tartışmaları, alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.4.6.1. Biyogaz ve metan üretim miktarları

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün (kütlece % 5,65) elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince sulu fazdan elde edilen toplam eklenik biyogaz ve metan hacmi ile günlük üretilen biyogaz ve metan miktarları Şekil 4.23.’de verilmiştir.

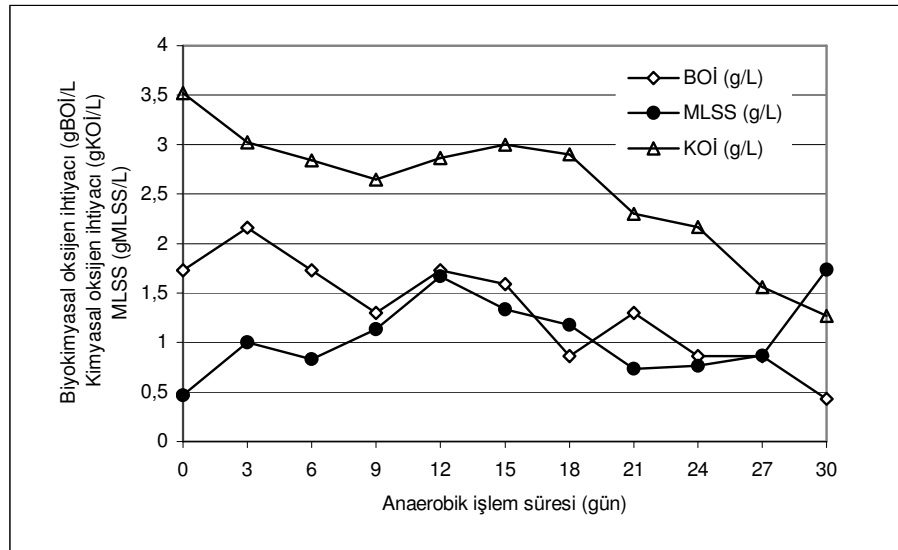


Şekil 4.23. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemi süresince elde edilen biyogaz ve metan miktarları

Bu sulu fazın anaerobik işleminde, toplama eklenik biyogaz miktarı, toplam eklenik metan miktarı ve üretilen biyogazın hacimsel metan içeriği sırasıyla 324,0 mL biyogaz, 176,32 mL CH₄ ve % 54,41 olarak belirlenmiştir. Elde edilen biyogaz ve metan üretim verimleri sırasıyla 326,99 mLBiyogaz/gKM ve 176,32 mLCH₄/gKM olarak hesaplanmıştır.

4.4.6.2. Biyolojik parçalanma süresince BOİ₅ derişiminin zamanla değişim

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince BOİ₅, KOİ ve MLSS derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.24.'de verilmiştir.



Şekil 4.24. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemi süresince BOİ₅, KOİ ve MLSS derişimlerinin zamanla değişimi

Sulu fazdaki çözünmüş BOİ₅ derişimi başlangıçta 1,7gBOİ₅/L olarak saptanmış ve zamanla çeşitli düşme ve yükselmelerle devam etmiş ve anaerobik işlem süresi sonunda 432 mgBOİ₅/L olarak ölçülmüştür. BOİ₅ derişimindeki bu değişim anaerobik işlem süresince biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin parçalandığını ve son ürünlere dönüştüğünü göstermektedir. Anaerobik işlem sonunda BOİ₅'de % 75'lik bir giderim olduğu hesaplanmıştır.

Buradan da görüldüğü gibi kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazda çözünmüş BOİ₅ derişimi, kimyasal madde kullanılarak yapılan önişlemden elde edilen sulu fazlardaki çözünmüş BOİ₅ derişiminden oldukça düşük olmaktadır. Sulu fazlardaki çözünmüş BOİ₅ derişimindeki bu farkların ana nedeni kimyasal madde kullanımı ile katı fazdaki organik maddelerin suda çözünür forma dönüşerek sulu faza geçişleridir.

Bunun yanında ortamdaki organik madde derişiminin fazla olmamasına rağmen, bu sulu fazın anaerobik işleminde mikroorganizmaların üremeleri ve işlevlerini yerine getirmeleri ve ortamdaki çözünmüş organik maddelerden biyogaz üretimini sağladıkları görülmektedir.

Çözünmüş BOİ₅ derişimi, anaerobik işlemin ilk üç gününde, hem organik maddelerin hidrolizi hem de yeni mikroorganizmaların üremesiyle artış göstermiş ancak daha sonra biyogaz üretiminin de başlaması ile anaerobik işlemin 12. gününe kadar düşüş göstermiştir. Bu günde mikroorganizma üremesindeki artışın çözünmüş BOİ₅ derişimini de artırdığı saptanmıştır. Anaerobik işlemin daha sonraki günlerindeki, ortamdaki çözünmüş BOİ₅ derişimindeki azalmanın hem mikroorganizmalar tarafından üreme ve biyogaz üretimi amacıyla kullanılmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

4.4.6.3. Biyolojik parçalanma süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince KOİ derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.24.'de verilmiştir.

Önişlemlerde kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemden elde edilen sulu fazdaki çözünmüş KOİ derişimi, kimyasal madde kullanılarak yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazların çözünmüş KOİ derişimlerinden, daha düşük

olduğu saptanmıştır. Saptanan özünmüş KOİ derişimi sadece H₃PO₄ kullanılarak yapılan önişlemeden elde edilen sulu fazdaki özünmüş KOİ derişiminden daha yüksektir. Buradan da anlaşıldığı gibi H₃PO₄ hariç diğer tüm kimyasal maddeler, uygulanan önişlemler ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünür forma dönüşerek sulu faza geçişinde etkili olduğu görölmüştür.

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemi ile sulu fazdaki özünmüş KOİ derişimi 3,52 gKOİ/L ile 1,27 gKOİ/L arasında değişmiş ve anaerobik işlem süresince %64 KOİ derişim giderimi elde edilmiştir. Bunun yanında ortamdaki çözünmüş ve biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin diğer sulu fazlardan düşük olmasından dolayı, bu sulu fazdan üretilen biyogaz miktarı da düşük olmuştur.

Anaerobik işlem süresince, ortamda, önişlemlerde kullanılan kimyasal maddelerin bulunmamasından dolayı, özünmüş KOİ derişimi anaerobik işlemlerde genel olarak gözlenen seyirle azalarak devam etmiştir. Anaerobik işlem süresinin ortalarında, mikroorganizma gruplarının değişmesi ve ortamda metan üreten mikroorganizmaların daha baskın olmasından dolayı, bu dönemde ortamdaki MLSS derişiminde gözlenen artış özünmüş KOİ derişiminde de gözlenmiştir. Daha sonraki günlerde ise ortamdaki organik maddenin azalması ile mikroorganizma faaliyetleri de azalmış ve besin kaynağı olarak ölü mikroorganizmaların kullanılması sonucu MLSS derişimi artmış ve biyogaz üretimi azalmıştır.

4.4.6.4. Biyolojik parçalanma süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerden, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazın anaerobik işlem süresince MLSS derişiminin zamanla değişimi, Şekil. 4.24.'de verilmiştir.

MLSS derişiminin anaerobik işlem süresince zamanla değişimi incelendiğinde, MLSS derişiminin, ortamdaki özünmüş BOİ₅ derişimine bağlı alarak değiştiği görölmektedir. Anaerobik işlemin 12. gününe kadar olan mikroorganizma

derişimindeki artışın, ortamdaki organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından üreme amacıyla kullanıldığından kaynaklandığını göstermektedir. Daha sonra biyogaz üretimindeki artış ve çözünmüş BOİ₅ derişimindeki azalma ile mikroorganizma derişimi de azaldığı ve anaerobik işlemin 21. gününde tekrar artış gösterdiği görülmüştür.

Anaerobik işlemin 21. gününde mikroorganizma derişimindeki düşüşün durması ve ortamdaki çözünmüş BOİ₅ derişiminin artış göstermesi, ortamda bir mikroorganizma grubunun arttığını göstermektedir. Daha sonraki günlerde ise sistemde çözünmüş organik maddenin tükenmesi ile ölen mikroorganizmalar diğer mikroorganizmalar tarafından besin maddesi olarak kullanılmıştır. Bunu biyogaz üretiminin düşmesi ve ortamdaki çözünmüş BOİ₅ derişimindeki düşüşten görülmektedir.

Şekil. 4.24.'den de görüleceği gibi anaerobik işlem sonunda çözünmüş BOİ₅ derişimi 432 mg/L olarak saptanmış, bunun yanında MLSS derişimi ise 1,73 g/L olarak belirlenmiştir. Buradaki fark ise santrifüjlenen sulu fazda BOİ₅ analizlerinin üst sıvıda, MLSS analizi çöken kısımda yapılıyor olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4.7. Anaerobik İşlemlerden Saptanan Bulgular ve Tartışmaları

İnek gübresinden biyogaz ve metan üretim veriminin artırılması amacıyla inek gübresine uygulanan termal, kimyasal ve termokimyasal önışlemler sonucunda elde edilen sulu fazların anaerobik işlemlerinde saptanan veriler Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

Önışlemlerden elde edilen sulu fazların anaerobik işlemler uygulanmadan önceki çeşitli özellikleri incelendiğinde, bu özelliklerin birbirlerine bağılı olarak değıştikleri görülmektedir. Özellikle inek gübresinde bulunan kütlece %56 selüloz, kullanılan kimyasal maddeler ve pişirme işlemleri ile suda çözülmüş maddelere dönüştüğü, toplam indirgen şeker, KOİ ve BOİ₅ derişimlerini artırdığından anlaşılmaktadır. Sulu fazlarda biyolojik olarak parçalanabilen bu maddelerin mikroorganizmalar tarafından daha kolay kullanıldığı bilindiğinden ve çalışma sonucunda, sulu fazların anaerobik işlemlerinde üretilen biyogaz ve metan miktarlarının suda çözülmüş KOİ ve BOİ₅ derişimlerine bağılı olarak değışmelerinden de anlaşılacağı üzere inek gübresinden biyogaz ve metan üretim verimlerinin artırılması amacıyla kimyasal maddeler kullanılarak yapılan termokimyasal önışlemler etkili olmaktadır.

Sulu fazların anaerobik işlemlerinde maksimum biyogaz ve metan üretim verimleri NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önışlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde saptanmıştır. Bu sulu fazın anaerobik işlemleri ile 555,75 mLbiyogaz/gKM ile 610,8 mLbiyogaz/gUM biyogaz üretim verimleri saptanırken, metan üretim verimlerinin ise 352,37 mLCH₄/gKM ve 387,1 mLCH₄/gUM olduğu hesaplanmıştır.

NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önışlemden elde edilen sulu fazdaki KOİ, BOİ₅ ve toplam indirgen şeker derişimleri, diğerk kimyasal maddeler ile yapılan termokimyasal önışlemlerden elde edilen sulu fazlardaki derişimlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Organik madde derişimindeki bu fark NaOH ile yapılan

önişlemlerin inek gübresindeki katı maddenin önişlem sonucunda mikroorganizmalar tarafından daha kolay kullanılabilen maddelerin oluştuğunu göstermektedir.

Önişlemlerde kimyasal madde kullanımının, inek gübresinden biyogaz üretim verimini artırdığı, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemden saptanan biyogaz ve metan üretim verimlerinden anlaşılmaktadır. Kullanılan kimyasal maddeler içinde ise KOH inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü üzerinde etkili olmakla beraber inek gübresindeki katı maddenin biyogaz üretim veriminde etkili olmamaktadır.

Bilindiği gibi İnek gübresinde lignin ve selüloz gibi beslenmeden kaynaklanan ve biyolojik olarak parçalanması zor olan maddelerin yüksek miktarlarda bulunması inek gübresinin anaerobik işlemini de olumsuz etkilemektedir[80].

Anaerobik sistemlerde sistem verimliliğini belirleyen aşamanın, kullanılan hammaddenin hidrolizi aşaması olduğundan, inek gübresinin anaerobik işleminde de hidroliz ve asit oluşum aşamalarında sistem verimini etkileyen en önemli etkenin hammaddede bulunan lignin ve selülozun hidrolizinin olduğu rapor edilmiştir [143–146].

Anaerobik işlemlerde kullanılan hammaddede bulunan bu tür sistem verimini etkileyen ve biyolojik olarak parçalanması zor olan maddelerin, çeşitli termokimyasal önişlemler ile mikroorganizmalar tarafından daha kolay kullanılabilir forma dönüştürülmesi ile anaerobik işlem verimleri de artmaktadır.

Çizelge 4.9. Sulu fazların anaerobik işleminden elde edilen veriler

| Aşama | Parametre | Birim | Önişlemler | | | | | |
|--|---|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------|
| | | | H ₂ SO ₄ | H ₃ PO ₄ | HNO ₃ | NaOH | KOH | Kör |
| Anaerobik işlem başlangıcı (sulu faz) | Katı madde | (%) | 0,85 | 0,68 | 0,76 | 1,13 | 1,08 | 0,99 |
| | Uçucu madde | (%) | 0,77 | 0,62 | 0,69 | 1,03 | 0,98 | 0,90 |
| | Kül | (%) | 0,08 | 0,06 | 0,07 | 0,10 | 0,10 | 0,09 |
| | Suda çözünürlük | (%) | 11,50 | 7,4 | 15,7 | 29,7 | 15,8 | 5,6 |
| | Toplam indirgen şeker | (g/L) | 0,256 | 0,105 | 0,143 | 1,518 | 1,255 | 0,117 |
| | BOİ ₀ | (g/L) | 3,89 | 2,59 | 3,46 | 11,23 | 9,94 | 1,73 |
| | KOİ ₀ | (g/L) | 5,82 | 3,02 | 5,06 | 14,42 | 12,76 | 3,52 |
| | MLSS ₀ | (g/L) | 2,33 | 2,97 | 1,93 | 4,47 | 4,57 | 0,47 |
| | Selüloz | (%) | 35,99 | 29,42 | 30,84 | 14,59 | 13,94 | 46,30 |
| 30 °C'de 30 günlük Anaerobik işlem sonu (sulu faz) | BOİ | (g/L) | 0,43 | 0,45 | 0,86 | 1,73 | 0,81 | 0,35 |
| | KOİ | (g/L) | 2,02 | 1,00 | 3,17 | 4,42 | 5,19 | 1,27 |
| | MLSS | (g/L) | 1,70 | 1,60 | 1,60 | 2,60 | 2,87 | 1,73 |
| | MLSS _{ort} | (g/L) | 2,39 | 3,08 | 2,66 | 4,77 | 4,07 | 1,06 |
| | KOİ _{giderilen} | (g) | 3,80 | 2,02 | 1,89 | 10,00 | 7,57 | 2,25 |
| | KOİ _{giderilen} | (%) | 65,29 | 66,89 | 37,35 | 69,35 | 59,33 | 63,92 |
| | KOİ _{giderilen} /d | (g/d) | 0,13 | 0,07 | 0,06 | 0,33 | 0,25 | 0,08 |
| | KOİ _{giderilen} /m ³ reaktör | (mg/m ³) | 38,00 | 20,20 | 18,90 | 100,0 | 75,70 | 22,50 |
| | KOİ _{giderilen} /m ³ reaktör d | (mg/m ³ d) | 1,27 | 0,67 | 0,63 | 3,33 | 2,52 | 0,75 |
| | BOİ _{5giderilen} | (g) | 3,46 | 2,14 | 2,60 | 9,50 | 9,13 | 1,38 |
| | BOİ _{5giderilen} | (%) | 88,95 | 82,63 | 75,14 | 84,59 | 91,85 | 79,77 |
| | BOİ _{5giderilen} /d | (g/d) | 0,12 | 0,07 | 0,09 | 0,32 | 0,30 | 0,05 |
| | BOİ _{5giderilen} /m ³ reaktör | (mg/m ³) | 34,60 | 21,40 | 26,00 | 95,00 | 91,30 | 13,80 |
| | BOİ _{5giderilen} /m ³ reaktör d | (mg/m ³ d) | 1,15 | 0,71 | 0,87 | 3,17 | 3,04 | 0,46 |

Çizelge 4.9. Sulu fazların anaerobik işleminden elde edilen veriler (Devam)

| Aşama | Parametre | Birim | Önişlemler | | | | | |
|----------------------|---|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|-------|
| | | | H ₂ SO ₄ | H ₃ PO ₄ | HNO ₃ | NaOH | KOH | Kör |
| Anaerobik işlem sonu | mLBiyogaz | (mL) | 405,2 | 347,2 | 399,1 | 630,3 | 348,6 | 324,0 |
| | mLBiyogaz/gKM | (mL/g) | 476,7 | 510,3 | 525,3 | 555,8 | 322,7 | 327,0 |
| | mLBiyogaz/gUM | (mL/g) | 523,8 | 560,7 | 577,2 | 610,8 | 354,7 | 359,6 |
| | mLBiyogaz/gMLSS _{ort} | (mL/g) | 169,5 | 112,7 | 150,2 | 132,3 | 85,66 | 304,3 |
| | m ³ Biyogaz/m ³ reaktör | (m ³ /m ³) | 4,05 | 3,47 | 3,99 | 6,30 | 3,49 | 3,24 |
| | mLBiyogaz/gKMd | (mL/gd) | 15,89 | 17,01 | 23,76 | 28,62 | 10,76 | 10,91 |
| | mLBiyogaz/gUMd | (mL/gd) | 17,46 | 18,69 | 26,11 | 31,45 | 11,82 | 11,99 |
| | mLBiyogaz/gKOİ _{giderilen} d | (mL/gd) | 3,55 | 5,73 | 7,04 | 2,10 | 1,54 | 4,80 |
| | mLBiyogaz/g BOİ _{5giderilen} d | (mL/gd) | 3,90 | 5,40 | 5,12 | 2,21 | 1,27 | 7,83 |
| | mLBiyogaz/gMLSS _{ort} d | (mL/gd) | 5,65 | 3,76 | 5,01 | 4,41 | 2,86 | 10,14 |
| | m ³ Biyogaz/m ³ reaktörd | (m ³ /m ³ d) | 0,14 | 0,12 | 0,13 | 0,21 | 0,12 | 0,11 |
| | mL CH ₄ | (mL) | 207,1 | 195,4 | 213,7 | 399,5 | 196,5 | 176,3 |
| | mLCH ₄ /gKM | (mL/g) | 243,7 | 287,4 | 282,7 | 352,4 | 181,9 | 178,1 |
| | mLCH ₄ /gUM | (mL/g) | 267,8 | 315,7 | 309,0 | 387,1 | 199,9 | 195,7 |
| | mLCH ₄ /gMLSS _{ort} | (mL/g) | 86,64 | 63,43 | 80,39 | 83,83 | 48,28 | 165,6 |
| | m ³ CH ₄ /m ³ reaktör | (m ³ /m ³) | 2,07 | 1,95 | 2,14 | 3,99 | 1,97 | 1,76 |
| | mLCH ₄ /gKMd | (mL/gd) | 8,12 | 9,58 | 12,72 | 18,14 | 6,06 | 5,94 |
| | mLCH ₄ /gUMd | (mL/gd) | 8,93 | 10,52 | 13,98 | 19,94 | 6,66 | 6,52 |
| | mLCH ₄ /gKOİ _{giderilen} d | (mL/gd) | 1,82 | 3,22 | 3,77 | 1,33 | 0,87 | 2,61 |
| | mLCH ₄ /g BOİ _{5giderilen} d | (mL/gd) | 2,00 | 3,04 | 2,74 | 1,40 | 0,72 | 4,26 |
| | mLCH ₄ /gMLSS _{ort} d | (mL/gd) | 2,89 | 2,11 | 2,68 | 2,79 | 1,61 | 5,52 |
| | m ³ CH ₄ /m ³ reaktörd | (m ³ /m ³ d) | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,13 | 0,07 | 0,06 |
| | Toplam indirgen şeker | (mg/L) | 115,6 | 54,5 | 72,1 | 373,9 | 329,1 | 52,5 |

Çalışmada elde edilen metan üretim veriminin (387,1 mLCH₄/gUM), literatürle karşılaştırıldığında da, inek gübresindeki selülozun, önişlemler ile biyolojik olarak parçalanabilir forma dönüşmesi ile metan üretim veriminin arttığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda inek gübresinin teorik olarak hesaplanan metan üretim verimi 469 mLCH₄/gUM iken deneysel olarak saptanan metan üretim verimi ise 148 mLCH₄/gUM olduğu rapor edilmiştir [80].

Buradan da anlaşılacağı gibi, önişlemler ile yapılan bu çalışmada elde edilen metan üretim verimi, literatürde araştırmacıların teorik olarak hesapladıkları metan üretim veriminin yaklaşık %82'sine karşılık gelen metan üretim verimine ulaşılabilirken, deneysel olarak saptanan metan üretim verimlerinden daha fazla bir metan üretim verimi elde edilmektedir.

4.5. KİNETİK ÇALIŞMALAR

4.5.1. Temel Biyolojik Reaksiyon Kinetiği

Temel işlem ünitelerinin tasarımı ile kontrolü ile biyolojik sistemlerde oluşum, giderim ve dönüşüm mekanizmalarının anlaşılmasında çeşitli matematik modeller kullanılmaktadır. Biyolojik sistemlerdeki tepkimelerin mikroorganizmaların bulunduğu ortamda veya mikroorganizmalar tarafından üretilen enzimlerle gerçekleştirildiğinden, reaktör tasarımı, doğrudan mikroorganizmaların aktivitelerine bağlı olmaktadır. Bu nedenle, biyolojik sistemlerde sistem davranışlarının tahmininde, mikroorganizma çoğalma hızı, substrat tüketim hızı ve oluşan ürünlerin üretim verimleri ile dönüşüm hızları en önemli parametreleri oluşturmaktadırlar [147].

4.5.1.1. Mikroorganizma Üreme Hızı (r_x)

Mikroorganizmalar için gerekli enerji için karbon kaynağı ve gereksinimlerinin ortamda tam olması durumunda Mikroorganizma üreme hızı (r_x (mg/Ld)),

$$r_x = \frac{dX}{dt} = \mu X \dots\dots\dots (4.1)$$

eşitliğince ifade edilmektedir.

Burada,

X = Mikroorganizma derişimi (mgMLSS/L)

μ = Mikroorganizma üreme hız sabiti (d^{-1})'dir [148] .

4.5.1.2. Substrat Tüketim Hızı (r_s)

Substrat tüketim hızı; ortamdaki besin maddelerinin mikroorganizmalar tarafından tüketiminin, mikroorganizma derişimine bağlı bir sabitle değişiminin ifadesidir. Substrat tüketim hızı (r_s (mg/Ld)) birinci derece kinetik model ile ifadesi aşağıdaki formülle ifade edilmektedir.

$$r_s = -\frac{dS}{dt} = -kX \dots\dots\dots (4.2)$$

Burada,

k = substrat tüketim hızı sabiti (d^{-1})'dir.

Substrat tüketimi ile mikroorganizma çoğalması arasındaki ilişki ise;

$$Y = \frac{dX/dt}{dS/dt} \dots\dots\dots (4.3)$$

şeklinde verilmektedir. Burada,

Y = birim organik madde kütlesi başına üreyen mikroorganizma kütlesi (mgMLSS/mgKOİ)'dir.

4.5.1.3. Mikroorganizma Ölüml Hızı (r_b)

Mikroorganizma ölüml kinetiği mikroorganizma derişimine bağlı olarak řu şekilde ifade edilmektedir;

$$r_b = \frac{dX}{dt} = bX \dots\dots\dots (4.4)$$

Burada,

b = mikroorganizma içsel solunum hız sabiti(d^{-1})

4.5.1.4. Net Mikroorganizma Derişimi

Net mikroorganizma derişimi, mikroorganizmalar çoğalma hızı ile mikroorganizmalar ölüm hızı toplanarak belirlenmekte ve

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{net} = Y\left(\frac{dS}{dt}\right) - bX \dots\dots\dots (4.5)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

4.5.2 Mikroorganizma Üreme Kinetiği

Anaerobik proseslerde substrat kompleks yapıda olduğundan ve buna bağlı olarak ortamda çeşitli mikroorganizma türleri görev yaptığından, mikroorganizma üreme kinetiği farklı şekillerde ifade edilebilmektedir. Bu matematik modellerin başında, Monod, Contois, n. derece model, Grau, Stover-Kincannon, Chen and Hashimoto ve Haldane modelleri gelmektedir. Bu matematik modeller aşığıda açıklanmıştır.

4.5.2.1. Monod modeli

Mikroorganizma üreme hızının zamanla kısıtlayıcı substrat konsantrasyonuna bağlı olarak ifade edilmesidir. Buna göre özđün mikroorganizma üreme hız sabiti (μ , (d^{-1}));

$$\mu = \frac{\mu_{max} S}{K_s + S} \dots\dots\dots (4.6)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada,

μ_{max} = mikroorganizmaların maksimum çoğalma hız sabiti (d^{-1})

S = substrat derişimi (mg/L)

K_s = Monod yarı doygunluk substrat derişimi (mg/L)'dir.

4.5.2.2. Contois modeli

Contois modeline göre mikroorganizma çoğalma hızı sabiti, μ , (d^{-1});

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{BX + S} \dots\dots\dots (4.7)$$

eşitliğı ile ifade edilmektedir [149].

Burada,

B = mikroorganizma derişiminin yüksek olduğı durumda, mikroorganizma derişimine orantılı yarı doygunluk sabiti,

X = mikroorganizma derişimi (mgMLSS/L)

4.5.2.3. Chen ve Hashimoto modeli

Contois mikroorganizma üreme modelinin, giriş ve çıkış substrat derişimlerinin etkisinin eklenmesiyle geliştirilmiş hali olup, Chen ve Hashimoto modeline göre mikroorganizma üreme hızı sabiti, μ , (d^{-1});

$$\mu = \frac{\mu_{\max} S}{kS_0 + (1 - k)S} \dots\dots\dots (4.8)$$

olarak ifade edilmektedir.

Burada,

μ_{\max} = maksimum mikroorganizma üreme hızı sabiti (d^{-1})

S_0 = Giriş substrat derişimi (mg/L),

S = Çıkış substrat derişimi (mg/L),

k = maksimum substrat kullanma hız sabiti (d^{-1}) dir.

4.5.2.4. Grau modeli

Mikroorganizma üreme hızının giriş ve çıkış substrat derişimlerine bağı bir ifadesidir ve bu modele göre mikroorganizma üreme hızı sabiti, μ , (d^{-1});

$$\mu = \frac{\mu_{max} S}{S_0} \dots\dots\dots (4.9)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

μ_{max} = maksimum mikroorganizma üreme hız sabiti (d^{-1})

S_0 = Giriş substrat derişimi (mg/L),

S = Çıkış substrat derişimi (mg/L) dir.

4.5.2.5. Handane modeli

Mikroorganizma üreme hızının, K_i gibi bir mikroorganizma ölüm sabiti ile ilişkilendirildiğı matematik modeldir. Buna göre K_i , maksimum üreme hız sabitinin yarısının elde edildiğı substrat derişimine karşılık gelmektedir [150].

Handane modeline göre mikroorganizma üreme hızı sabiti (μ , (d^{-1}));

$$\mu = \frac{\mu_{max} S}{K_s + S + S^2/K_i} \dots\dots\dots (4.10)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

K_i = ölü mikroorganizma derişimi (mg/L)

S = substrat derişimi (mg/L),

K_s = Monod sınırlayıcı substrat derişimi (mg/L)'dir.

4.5.2.6. n dereceden model

Anaerobik sistemlerde n. dereceden substrat tüketimi için genel diferansiyel eşitlik aşağıdaki gibidir [151];

$$-\frac{dS}{dt} = k_{n(S)} \cdot X \cdot \left(\frac{S}{S_0}\right)^n \dots\dots\dots (4.11)$$

$k_{n(S)}$ = n.dereceden substrat tüketim hız sabiti (d^{-1})

X = reaktördeki ortalama mikroorganizma derişimi (mg/L)

S_0 = Giriş substrat derişimi (mg/L),

S = Çıkış substrat derişimi (mg/L)

n = tepkime derecesi

4.5.2.7. Stover-Kincannon modeli

Stover-Kincannon modeli dönen biyolojik disk (RBC) sistemleri için geliştirilmiş bir modeldir. Bu modele göre substrat tüketim hızı (r_s);

$$r_s = \frac{dS}{dt} = \frac{k(QS_0/A)}{K_B + (QS_0/A)} \dots\dots\dots(4.12)$$

şeklinde ifade edilmektedir[152-153].

Burada;

A = disk yüzey alanı (m^2)

k = maksimum substrat kullanma hız sabiti (d^{-1}),

Q = Hacimsel hız (L/d)

S_0 = Giriş substrat derişimi (g/L),

K_B = doyunluk sabiti (g/Ld) dir.

4.5.3. Kinetik Çalışmalar Sonuçları

Yapılan çalışmanın, literatürde bulunan matematik modellere uyup uymadığı amacıyla, tüm veriler literatürdeki modellere uygulanmıştır. Ancak literatürde, yapılan çalışmaların özellikle tek bir model madde ile yürütüldüğü ve yapılan bu tez çalışmasının, karmaşık yapılı bir hammadde ile yapılmış olması, uygulanan anaerobik işlem içerisinde, birbirinden farklı ancak birbirine bağımlı mikroorganizma grupları içerdiğinden, elde edilen sonuçlarda sistemdeki mikroorganizma faaliyetlerine göre değişmektedir.

Bilindiği gibi özellikle anaerobik sistemlerde sistemde maddelerin dönüşüm ve oluşumu tam olarak kestirilebilmemekle beraber, KOİ, BOİ₅ ve MLSS derişimleri gibi sistem işleyişi ile ilgili parametreler çeşitli değişimler göstermektedir. Sistemde gerçekleşen bu değişimler ise genel olarak bir sistemle yürümeyip farklı zamanlarda farklı derişimlerde olabilmektedir [154].

Bunun yanında anaerobik sistemlerde, sistem işleyişi süresince sistemdeki organik madde derişimi değişimi genel olarak azalma yönünde olmakta ve biyogaz ve metan üretim miktarları ise artış yönünde olmaktadır.

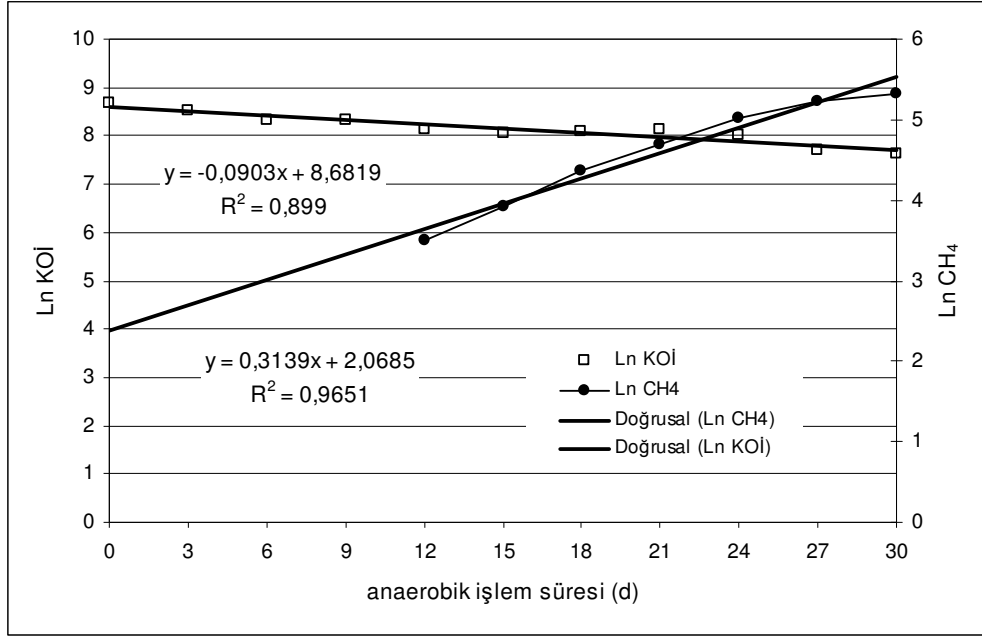
Yapılan çalışmadan elde edilen KOİ derişimlerinin zamanla değişimlerinin Ln'leri ile anaerobik işlem süresince üretilen metan miktarlarının Ln'leri alınarak zamana karşı grafikleri, uygulanan önışlemlerde kullanılan her bir kimyasal madde için ayrı ayrı çizilmiştir.

Önışlemlerde H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃, NaOH ve KOH kullanımından elde edilen sulu fazlar ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan önışlemden elde sulu fazın anaerobik işleminde KOİ derişim değişimi ve üretilen metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimleri sırasıyla Şekil 4.25., Şekil 4.26., Şekil 4.27., Şekil 4.28., Şekil 4.29. ve Şekil 4.30'da verilmiştir.

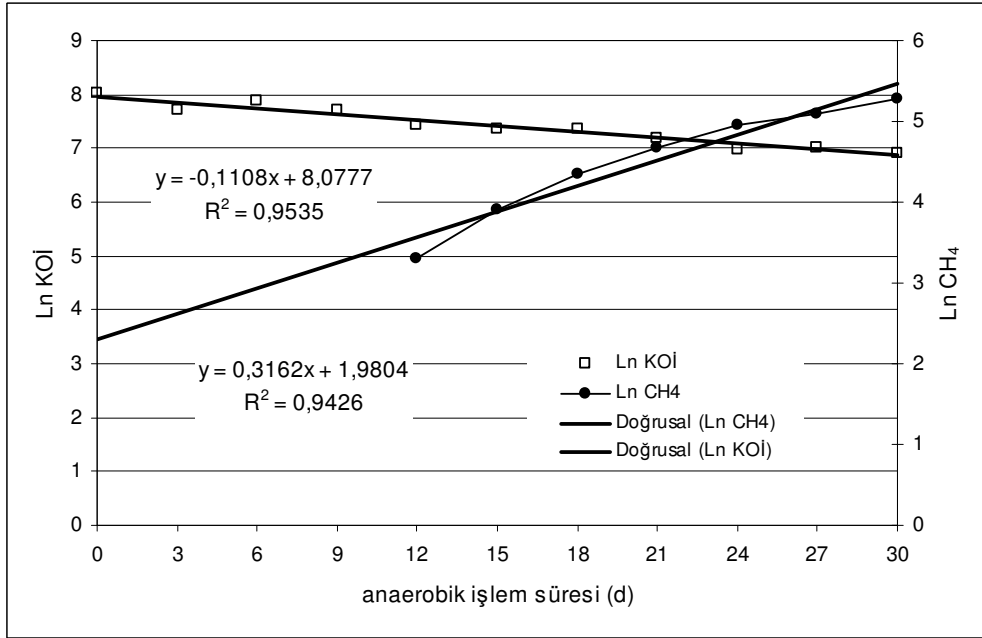
Üretilen metan miktarlarının Ln'leri alınırken, anaerobik işlem süresinin ilk 9 gün için üretilen metan miktarları, anaerobik işlem süresi başlangıcında metan üretiminin olmamasından dolayı kullanılmamıştır. Bu grafiklerden elde edilen doğru denklemleri Çizelge 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Anaerobik işlemlerden elde edilen verilerin lineer regresyonundan elde edilen doğru denklemleri

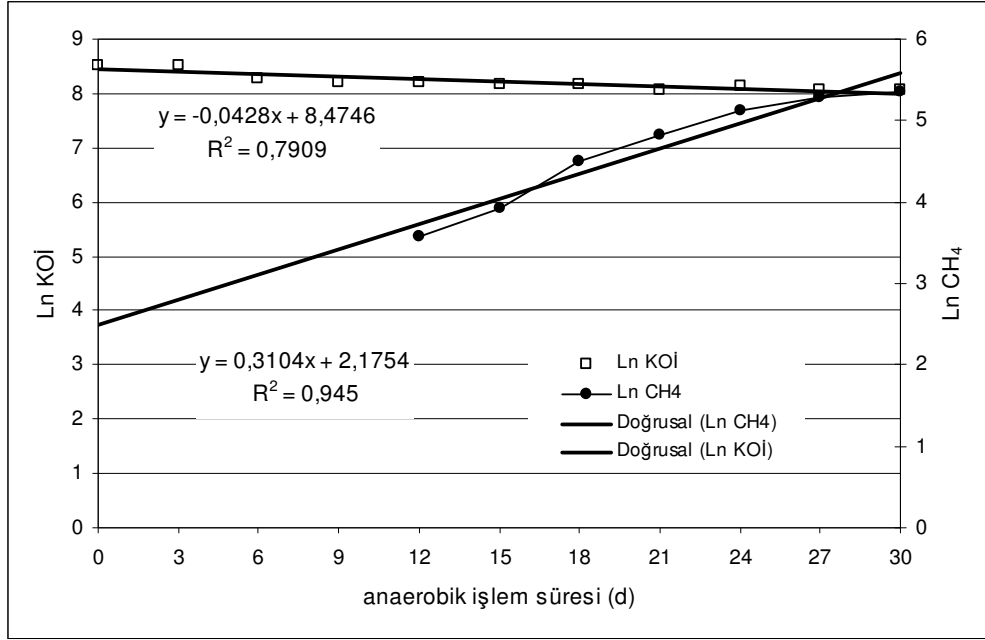
| Kimyasal madde | Parametre | |
|--------------------------------|---|--|
| | Ln KOİ | Ln CH ₄ |
| H ₂ SO ₄ | $y = -0,0903x + 8,6819$ $R^2 = 0,899$ | $y = 0,3139x + 2,0685$ $R^2 = 0,9651$ |
| H ₃ PO ₄ | $y = -0,1108x + 8,0777$ $R^2 = 0,9535$ | $y = 0,3162x + 1,9804$ $R^2 = 0,9426$ |
| HNO ₃ | $y = -0,0428x + 8,4746$ $R^2 = 0,7909$ | $y = 0,3104x + 2,1754$ $R^2 = 0,945$ |
| NaOH | $y = -0,1125x + 9,7734$ $R^2 = 0,9395$ | $y = 0,3352x + 2,4676$ $R^2 = 0,978$ |
| KOH | $y = -0,0847x + 9,5411$ $R^2 = 0,8955$ | $y = 0,3472x + 1,6487$ $R^2 = 0,9657$ |
| Kör | $y = -0,0801x + 8,2873$ $R^2 = 0,7428$ | $y = 0,2442x + 2,6201$ $R^2 = 0,9631$ |



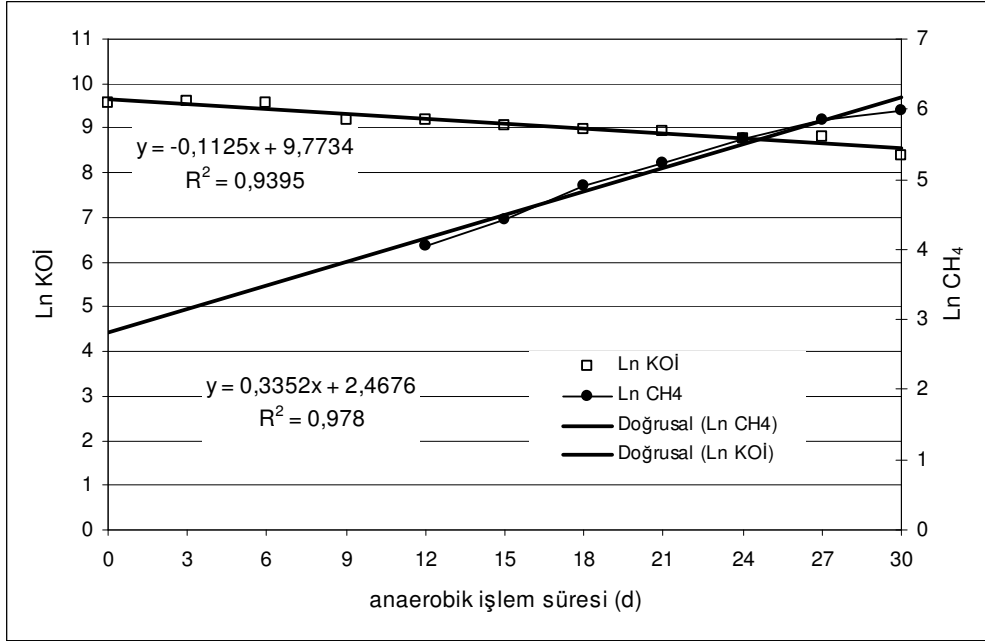
Şekil 4.25. H₂SO₄ kullanılarak yapılan önişlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde KOİ ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimi



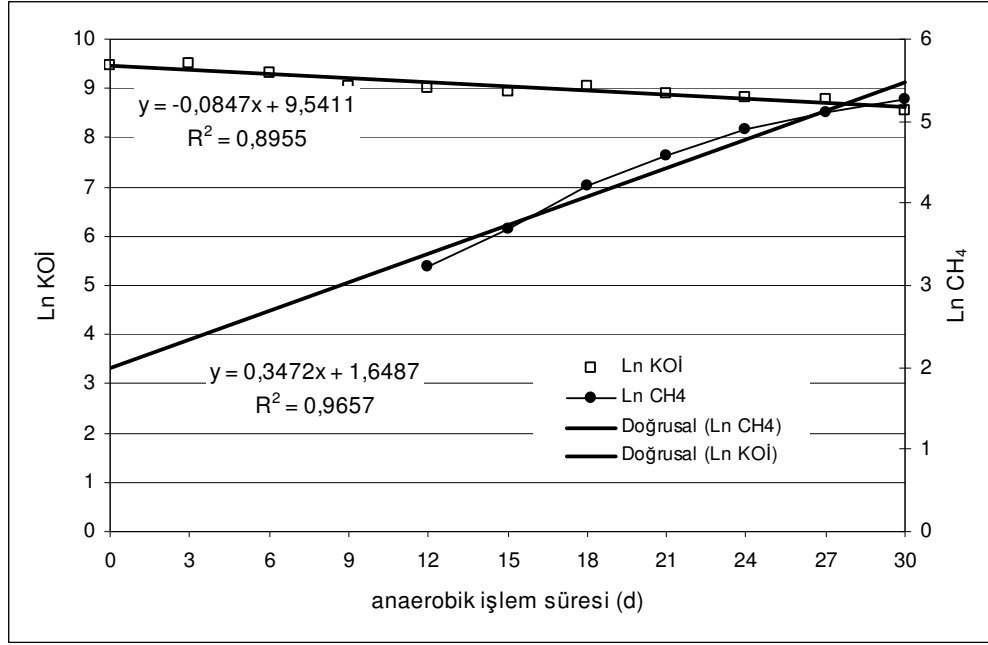
Şekil 4.26. H₃PO₄ kullanılarak yapılan önişlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde KOİ ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimi



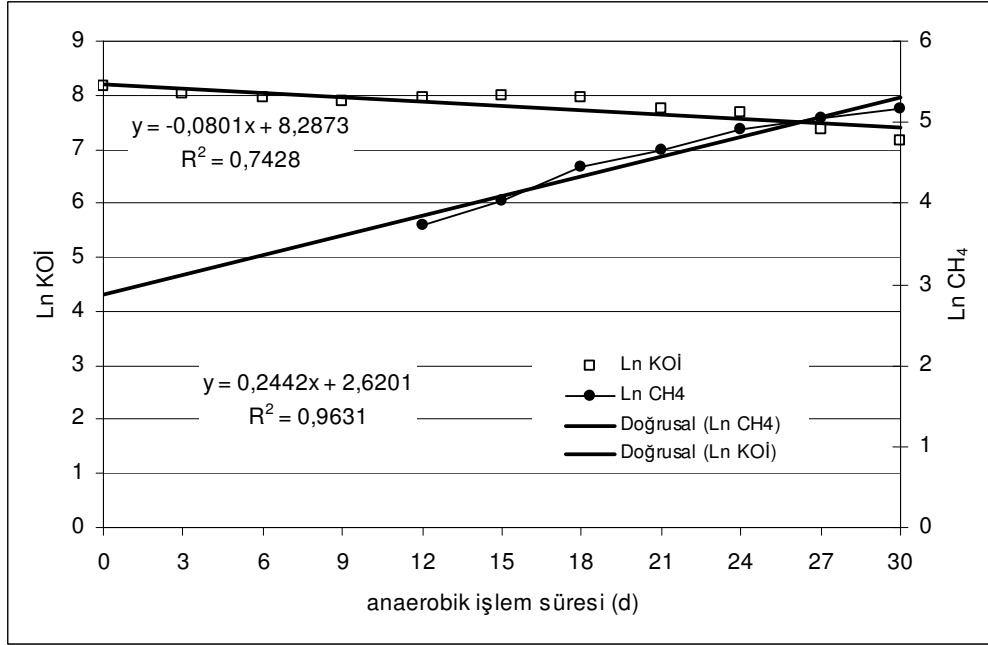
Şekil 4.27. HNO₃ kullanılarak yapılan önışlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde KOİ ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimi



Şekil 4.28. NaOH kullanılarak yapılan önışlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde KOİ ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimi



Şekil 4.29. KOH kullanılarak yapılan önışlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde KOİ ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimi



Şekil 4.30. Kimyasal madde kullanılmadan yapılan önışlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde KOİ ve metanın zamanla lineerleştirilmiş değişimi

Şekil. 4.25–4.30.'dan da ve Çizelge 4.10.'da görüldüğü gibi yapılan çalışmadan elde edilen KOİ derişim değişim grafikleri doğrusal bir yapıda olmaktadır. İnek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artırılması amacıyla yapılan önişlemlerden elde edilen veriler incelendiğinde NaOH ile yapılan önişlemlerden elde edilen sulu fazların anaerobik işleminden elde edilen verilerin doğrusala yakın yapıda olduğu saptanmıştır.

4.6. TARTIŞMA

Hayvansal atıklardan anaerobik işlemlerle biyogaz üretimi, hayvansal üretim yapılan çiftliklerde önemli bir enerji üretim kaynağı almaktan başka toprak ve suda besin elementleri birikiminin önlenmesi ile doğal kaynakların korunması yönünde önemli bir atık yönetimi yöntemini oluşturmaktadır [155]. Anaerobik işlemlerle biyogaz üretiminde, teknolojik gelişmelerle sayesinde, anaerobik rektörlerden üretilen biyogazdan elde edilebilecek enerji [156] ve anaerobik işlemlerle biyogaz üretimi ile atmosfere salınmayacak CO₂ miktarının [157] matematik modellerle ifade edilmesi mümkün olmaktadır.

Dünyadaki, biyogaz üretim teknolojilerindeki bu gelişmelere karşın, Türkiye enerji gereksiniminin karşılanmasında dışa bağımlı olduğu ve bu bağımlılığının azaltılması için doğal olarak üretilen biyokütlenin anaerobik işlemlerle enerji üretiminde kullanılması gerektiği görülmektedir [17, 158-161].

Yapılan bu tez çalışmasında, anaerobik işleme biyogaz üretiminde önemli bir hammadde olan ve Türkiye’de potansiyel bir üretime sahip olan inek gübresinin, biyogaz üretim veriminin artırılması amacıyla taze inek gübresine termal, kimyasal ve termokimyasal önışlemlerin, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğüne ve inek gübresinden biyogaz üretim verimine etkileri araştırılmıştır.

Çalışmada elde edilen veriler ile konuyla ilgili geçmişte yapılan çalışmalar, aşağıda beraber irdelenerek tartışılmıştır.

Yapılan çalışmalarda, Callaghan ve ark. inek gübresinin tek başına kullanıldığı çalışmadan 0,38 Lbiyogaz/gUKM [64], Kalia, and Singh ise 0,16 Lbiyogaz/gUKM biyogaz üretim verimi elde edildiğini rapor etmişlerdir [70]. Tez çalışmasında inek gübresinin kimyasal madde kullanılmadan yapılan önışlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemleri ile ise biyogaz üretim verimi 0,35 Lbiyogaz/gUKM olarak saptanmıştır. İnek gübresinin NaOH ile termokimyasal önışlem ile 0,61 Lbiyogaz/gUKM biyogaz üretim verimi elde edilmiştir.

Metan üretim verimi açısından incelendiğinde, Müller ve ark. inek gübresinin anaerobik işlemi ile 0,15 LCH₄/gUKM [80], Karim ve ark. inek gübresinden, karıştırmalı UASB rektörde 0,27 LCH₄/gUKM [72], Alvares ve Liden 0,10 LCH₄/gUKM [162] metan üretim verimi elde edildiğini rapor etmişlerdir. Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerde ise inek gübresine kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önışlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işlemi ile 0,20 LCH₄/gUKM metan üretim verimi saptanmıştır. İnek gübresinin SNKS'da üç saat pişirilmesi ile metan üretim veriminde artış sağlanmaktadır. Bununla beraber inek gübresine NaOH kullanılarak yapılan üç saatlik termokimyasal önışlemeden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde, metan üretim verimi 0,39 LCH₄/gUKM olarak saptanmıştır.

İnek gübresine, NaOH kullanılarak uygulanan termokimyasal önışlemlerden elde edilen sulu fazdan saptanan biyogaz ve metan üretim verimlerinin, önışlemler uygulanmamış inek gübresinden elde edilen biyogaz ve metan üretim verimlerinden yüksek olmasının nedeni inek gübresinde bulunan samanın yapısında bulunan lignin ve selülozun molekül yapılarının, fonksiyonel gruplarındaki zincirlerin kopması ile bozulmasıdır. Önışlemler ile Molekül yapısı bozulan moleküller ise biyolojik olarak daha kolay parçalanabilir maddeler olan glikoza dönüşmekte ve glikoz, anaerobik işlemlerde mikroorganizmalar tarafından daha kolay biyogaza dönüştürülebilmektedirler.

Selüloz, D-glikoz çiftlerinin $\beta(1,4)$ -glikosidik bağlarıyla bağlanmasıyla oluşan uzun zincirli polimerik bir bileşiktir [163, 164]. Selülozda bulunan $\beta(1,4)$ -glikosidik bağ, nişasta ve diğer karbonhidratlarda bulunan $\alpha(1,4)$ - glikosidik bağın aksine, anaerobik işlemlerde selülozun hidrolize olmasını zorlaştırmaktadır [163, 165, 166]. Selüloz ile nişasta arasındaki farklı bağ yapısındaki dolayı, nişasta su içerisinde 60–70 °C'de hidrolize olurken, selülozun hidrolizi için 320 °C sıcaklık ve 25 MPa basınç gerektiği bilinmektedir [167].

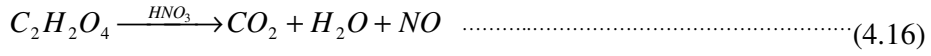
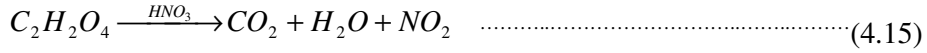
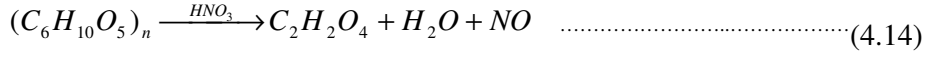
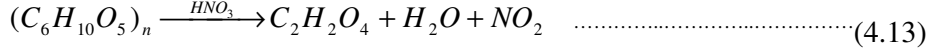
Anaerobik işlemlerde, hammaddelerden biyogaz ve metan üretim verimlerinin artırılması için uygulanan önışlemlerde NaOH kullanımının, biyogaz ve metan üretim verimlerini artırdığı önceki çalışmalardan bilinmektedir. He ve ark. piriç samanına NaOH ile çeşitli önışlemler uygulamış ve NaOH ile önışlem uygulanmış samandan, 50 g/L organik madde besleme hızında 0,52 Lbiyogaz/gUKM biyogaz üretim verimi elde edilirken, önışlem uygulanmamış samanın anaerobik işlemleri ile 0,36 Lbiyogaz/gUKM biyogaz üretim verimi elde edildiğini rapor etmişlerdir [165].

Çeşitli katı atıklardan elde edilen biyogaz ve metan üretim verimlerinin artırılması amacıyla yapılan çalışmalarda, NaOH ile yapılan termokimyasal önışlemlerde, önışlem çalışmalarda NaOH kullanımının hammaddeden biyogaz ve metan üretim verimlerinin artırılmasında, kullanılan diğeri kimyasal maddelerden daha etkin olduğu bilinmektedir. konuyla ilgili yapılan çalışmalarda, Taner ark. yaptığı çalışmalarda grefurt kabuğundan [29], portakal kabuğundan [29] ve tavuk gübresinden [31] biyogaz üretim verimlerinin, hammaddenin NaOH ile termokimyasal önışlemler uygulandıktan sonra arttığını rapor etmişlerdir.

Kimyasal madde kullanılmadan yapılan termal önışlemlerin ise özellikle arıtma çamurlarının anaerobik işlemlerinde biyogaz ve metan üretim verimlerini artırdığı literatürden bilinmektedir. Termal işlemlerle, arıtma çamurundaki mikroorganizmaların hücre duvarları, kolaylıkla parçalanarak mikroorganizma hücreleri içerisindeki karbonhidratlar, proteinler, yağlar ve nükleik asitlerin serbest kalmaları sağlanmaktadır. Hücre dışında kalan bu maddeler ise mikroorganizmalar tarafından kolayca biyogaza dönüştürülebilmektedirler [168].

HNO₃ kullanılarak yapılan önışlemlerde elde edilen suda çözünürlük yüzdeleri kullanılan diğeri kimyasal maddeler kullanılarak yapılan önışlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdelerinden fazla olmuştur. Ancak bu sulu fazın anaerobik işlemlerinden elde edilen biyogaz ve metan üretim verimlerinin düşük olması, inek gübresindeki selülozun nitrik asit varlığında tamamen oksitlenmesidir.

Bilindiği gibi inek gübresinde bulunan selülozun, nitrik asit varlığında katalitik oksidasyonu aşağıdaki tepkimeler şeklinde yürümektedir.



Tepkimelerden de görüldüğü gibi selüloz, nitrik asit varlığında tamamen oksitlenmekte ve tepkimeler sonucunda selüloz, karbon dioksit (CO₂), su (H₂O) ve azot oksitlere (NO ve NO₂) dönüşmektedir [169].

Ancak anaerobik işlemlerde, hammadde olarak inek gübresi gibi içerisinde, termal ve biyolojik olarak kolay hidrolize olamayan selüloz gibi maddeler bulunduran katı atıkların kullanıldığı durumlarda, termal işlemlerin yanı sıra kimyasal madde kullanılması ve önışlemlerin termokimyasal önışlemler olarak uygulanması gerektiği anlaşılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar, organik maddelerin anaerobik işleminde biyogaz ve metan üretim verimlerinin artırılması ile ilgili yapılmış daha önceki çalışmalarla paralellik göstermektedir. Tez çalışmasından elde edilen suda çözünürlük ve biyogaz ve metan üretim verimleri verilerden de anlaşılabilceği üzere, anaerobik işlemlerde, hammaddenin çeşitli termal, kimyasal ve termokimyasal önışlemler ile suda çözünür forma dönüştürülerek anaerobik reaktöre verilmesi ile anaerobik işlemlerden elde edilecek biyogaz ve metan üretim verimlerinin artırılabilceği anlaşılmaktadır.

Tez çalışması sonucunda, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 20'si kadar NaOH kullanılarak yapılan üç saatlik termokimyasal nilemin, inek gübresindeki katı maddenin suda znrlgnn ve inek gübresinden elde edilen biyogaz ve metan üretim verimlerinin artırılmasında en etkin önişlem koşulu olduğu saptanmıştır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

İnek gübresinden biyogaz üretim veriminin artırılması amacıyla yapılan bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Önişlem sıcaklığı tüm önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde etkili olmuştur.

Tüm önişlem koşullarında, suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdeleri, oda sıcaklıklarında yapılan önişlemlerden elde edilen suda çözünme yüzdelerinden daha yüksek olmaktadır. H_2SO_4 kullanılarak oda sıcaklığında yapılan önişlemlerden elde edilen maksimum suda çözünürlük %4,87 iken, suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan önişlemlerde inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü %11,5 olarak belirlenmiştir.

Oda sıcaklıklarında yapılan önişlemlerden elde edilen maksimum suda çözünürlük, H_3PO_4 , HNO_3 , $NaOH$ ve KOH için sırasıyla % 6,81, % 9,2, % 6,8 ve % 5,13 olarak saptanmıştır. Oda sıcaklığında kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde maksimum suda çözünürlük ise %4,60 olarak saptanmıştır.

Suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan önişlem koşullarında ise inek gübresindeki katı maddenin maksimum suda çözünürlüğü H_2SO_4 kullanılarak yapılan önişlemlerde kütlece % 11,5 olduğu hesaplanırken, H_3PO_4 , HNO_3 , $NaOH$ ve KOH kullanılarak yapılan önişlem koşullarında inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü kütlece sırasıyla % 7,48, % 15,7, % 29,7 ve % 15,78 olduğu bulgulardan hesaplanmıştır. Kimyasal madde kullanılmadan, suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan önişlemlerde ise maksimum suda çözünürlük kütlece %5,64 olarak saptanmıştır.

Önişlem sıcaklığının oda sıcaklığından suyun normal kaynama sıcaklığına çıkarılması ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde $NaOH$ ve

KOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerde sırasıyla % 336 ve % 208 daha fazla suda çözünme yüzdesi elde edilmiştir. Asidik termokimyasal önişlemlerde ise önişlem sıcaklığındaki artış ile inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğündeki artışlar, H₂SO₄, H₃PO₄ ve HNO₃ kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemlerde sırasıyla %136,3, % 10,0 ve % 70,6 olarak belirlenirken, kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemlerde ise % 41,0'lık bir artış sağlanmıştır.

Önişlemlerde kimyasal madde kullanımında ise, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde, oda sıcaklığında yapılan önişlemlerde HNO₃ kullanımı etkin olurken termokimyasal önişlemlerde NaOH kullanımı etkili olmuştur. Oda sıcaklıklarında yapılan önişlemlerde, H₂SO₄ kullanımı inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artışı üzerinde etkili olmamıştır.

KOH kullanılarak yapılan önişlemlerde kimyasal maddenin kütlece % 15'inden fazla KOH kullanımı hem oda sıcaklığında yapılan kimyasal hem de suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan termokimyasal önişlemlerde, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünün artışında etkili olmamaktadır. Diğer kimyasal maddeler ile uygulanan tüm önişlem koşullarında ise inek gübresindeki katı maddenin kütlece %20'si kadar kimyasal madde kullanımı, inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğünde maksimum çözünme sağlanmıştır.

Önişlem süresi, hem oda sıcaklığında hem de suyun normal kaynama sıcaklığında yapılan tüm önişlemlerde etkili olmuştur. Tüm kimyasallar ve tüm önişlem sıcaklıklarında uygulanan önişlemlerden elde edilen maksimum suda çözünürlük üç saatlik sürede yapılan önişlemlerden elde edilmiştir.

Sulu fazların anaerobik işlemlerinde maksimum biyogaz ve metan üretim verimleri, NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde saptanmıştır. Bu sulu fazın anaerobik işleminde 555,75 mLbiyogaz/gKM ile 610,8 mLbiyogaz/gUM biyogaz üretim verimleri saptanırken,

metan üretim verimlerinin 352,37 mLCH₄/gKM ve 387,1 mLCH₄/gUM olduğu hesaplanmıştır.

Önişlemlerden elde edilen sulu fazların anaerobik işlemleri sonucunda maksimum KOİ derişimindeki giderim verimi, NaOH kullanılarak yapılan termokimyasal önişlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde saptanmıştır. KOİ derişimindeki giderim verimi bu sulu fazda % 69,35 KOİ giderim verimi sağlanırken H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ ve KOH kullanılarak yapılan önişlemler ile kimyasal madde kullanılmadan yapılan önişlemden elde edilen sulu fazların anaerobik işleminde saptanan KOİ giderim verimleri sırasıyla % 65,29, %66,89, % 37,35, % 59,33 ve % 63,92 olduğu hesaplanmıştır.

Tez çalışması kapsamında; inek gübresinden biyogaz ve metan üretim veriminin artırılması amacıyla, inek gübresindeki katı maddeye termal, kimyasal ve termokimyasal önişlemler uygulanmış ve bu önişlemlerin biyogaz ve metan üretim verimlerine etkileri araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda; inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü kimyasal madde kullanımı ile artmış ve inek gübresindeki katı maddenin maksimum suda çözünürlüğü, NaOH ile yapılan üç saatlik termokimyasal önişlemden elde edilmiştir.

Bunun yanında, tüm önişlem koşullarında, önişlem sıcaklığı arttıkça inek gübresindeki katı maddenin suda çözünürlüğü artmıştır. Bu da inek gübresindeki katı maddede bulunan lignoselülozik maddelerin ısı işlemlerle kolaylıkla hidrolize olarak daha kolay parçalanabilir suda çözünen maddelere dönüşmesinden kaynaklandığını göstermektedir.

Önişlem koşullarından maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği sulu fazların anaerobik işlemleri sonucunda maksimum biyogaz ve metan üretim verimi, maksimum suda çözünürlüğün elde edildiği, NaOH kullanılarak yapılan üç saatlik termokimyasal önişlemden elde edilen sulu fazın anaerobik işleminde elde edilmiştir.

Tez çalışmasından elde edilen veriler ışığında, inek gübresinin biyogaz ve metan üretim veriminin artırılması amacıyla, inek gübresindeki katı maddenin kütlece % 20'si kadar NaOH eklenerek üç saat süre ile termokimyasal önişlemin uygulanması gerektiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Akpınar, A., Kömürcü, M.I., Kankal, M., Özölçer, İ.H. and Kaygusuz, K. “Energy situation and renewables in Turkey environmental effects of energy use”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**: 2013–2039, (2008).
- [2] Matsumura, Y., Inoue, T., Komoto, K., Hirata, S., Hada, S., Fukuda, K., Minowa, T. and Yamamoto, H. “The scale of biomass production in Japan”, *Biomass and Bioenergy*, **29**: 321–330, (2005).
- [3] EPA, United States Environmental Protection Agency, “Anaerobic Digestion History”,
erişim:<http://www.epa.gov/region09/waste/organics/ad/history.html>, [16.02.2009]
- [4] Ferry, J. G. “Methanogenesis; ecology, physiology, biochemistry and genetics”, New York, 536 s., (1993)
- [5] Seadi, T.A. “Danish Centralized Biogas Plants, Plant Descriptions”, University of Southern Denmark, Bioenergy Department Pub, p4-7, Denmark, (2000).
- [6] Maeng, H., Lund, H. and Hvelplund, F. ”Biogas plants in Denmark: Technological and economic developments”, *Applied Energy*,. **64(1)**: 195-206, (1999).
- [7] Gunaseelan, V. N. “Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review “*Biomass and Bioenergy*, **13(1/2)**: 83-114. (1997).
- [8] Ravindranath, N.H. and Balachandra, P. “Sustainable Bioenergy for India: Technical, economic and policy analysis”, *Energy*, article in press, (2009).
- [9] Vijay, V.K., Prasad, R., Singh, J.P. and Sorayan, V.P.S. “Case for biogas energy application for rural industries in India”, *Renewable Energy*, **9(1-4)**: 993-996, (1996).
- [10] Kalia, A.K. “Biogas as a source of rural energy”, *Energy Sources*, **22(1)**: 67-76, (2000).
- [11] Akinbami, J.-F.K., Ilori, M.O., Oyeibisi, T.O., Akinwumi, I.O. and Adeoti, O. ”Biogas energy use in Nigeria: current status, future prospects and

- policy implications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **5(1)**: 97-112, (2001).
- [12] Ni, J.-Q., Naveau, H. and Nyns, E.-J., “Biogas: Exploitation of a renewable energy in Latin America”, *Renewable Energy*, **3(6-7)**: 763-779, (1993).
- [13] Day, D.L., Chen, T.H., Anderson, J.C. and Steinberg, M.P. “Biogas plants for small farms in Kenya” *Biomass*, **21**: 83-99, (1990).
- [14] Nazir, M. “Biogas plants construction technology for rural areas”, *Bioresource Technology*, **35(3)**: 283-289, (1991).
- [15] Clemens, J., Trimborn, M., Weiland, P. and Amon, B. “Mitigation of greenhouse gas emissions by anaerobic digestion of cattle slurry”, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **112**: 171–177, (2006).
- [16] Aitken, Md ., Sobsey, Md ., Van Abel, N.A., Blauth, K.E., Singleton, D.R. Crunk, P.L., Nichols, C., Walters, G.W. and Schneider, M., “Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 during thermophilic anaerobic digestion of manure from dairy cattle”, *Water Research*, **41**: 1659-1666, (2007).
- [17] Dünya Enerji Konseyi-Türk Milli Komitesi, “2005-2006 Türkiye Enerji Raporu”, Yayın No: 0004/2007, Ankara, (2007).
- [18] Acaroglu, M. “The potential of biomass and animal waste of Turkey and the possibilities of these as fuel in thermal generating stations”, *Energy Sources*, **21(4)**: 339-346, (1999).
- [19] Kaygusuz, K. and Kaygusuz, A. “Renewable energy and sustainable development in Turkey”, *Renewable Energy*, **25**: 431–453, (2002).
- [20] Gokcol, C., Dursun, B., Alboyaci, B. and Sunan, E. “Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey”, *Energy Policy*, **37**: 424–431, (2009).
- [21] Demirbas, A. “Importance of biomass energy sources for Turkey”, *Energy Policy*, **36**: 834–842, (2008).
- [22] FAO istatistikleri, <http://faostat.fao.org/faostat/servlet/XteServlet3?Areas=223&Items=866&Elements=11&Years=2005&Format=Table&Xaxis=Years&Yaxis=Countries&Aggregate=&Calculate=&Domain=SUA&ItemTypes=Production.Livestock.Stocks&language=EN>, [03.08.2008]

- [23] TÜİK, Türkiye İstatistik Kurumu İstatistikleri, Tarımsal ve hayvansal üretim istatistikleri, erişim: <http://www.tuik.gov.tr> [15.10.2008]
- [24] Gregersen, K.H. “Centralised Biogas Plants”, Danish Institute of Agricultural and Fisheries Economics Pub., p.12-13, Denmark, (1999).
- [25] Nozhevnikova, A. N., Kotsyurbenko O. R. and Parshina S. N. “Anaerobic manure treatment under extreme temperature conditions” *Water Science and Technology*, **40(1)**: 215-221, (1999).
- [26] Balasubramanian, P. R. and Bai, R. K. “Short communication, Evaluation of nutrient recovery after anaerobic digestion of cattle dung in a family size biogas plant”, *Biomass and Bioenergy*, **3(5)**: 377-380, (1992).
- [27] Taner, F., Aydoğan, A. and Baydar, G. “The Effect of Thermochemical pretreatment for anaerobic biodegradability of orange peel”, *Proc. of 10th Int. Conf.*, p.681-683, Wurzburg, Germany, 8-11 June, (1998)
- [28] Angelidaki, I., Ahring, B.K. and Ahring, B.K. “Methods for increasing the biogas potential from the recalcitrant organic matter contained in manure”, *Water Science and Technology*, **41(3)**, 189–194, (2000).
- [29] Taner, F. and Ardiç, I., “The effects of preliminary acidic and basic and then thermal basic pretreatment to increase water solubility of grapefruit peel”, *Environmental Problems of The Mediterranean Region, EPMR, International Conference, Near East Univ., Nicosia, CYPRUS, 12-15 April*, pp: 521-525, (2002)
- [30] Taner, F. and Ardic, I. “Thermochemical pretreatment of orange peel to convert watersolubles”, *International Conference, Environmental Problems of The Mediterranean Region, EPMR, Near East Univ., Nicosia, CYPRUS, 12-15 April*, pp: 1341-1344, (2002)
- [31] Ardic, I. and Taner, F. “Effects of thermal, chemical and thermochemical pretreatments to increase biogas production yield of chicken manure”, *FEB, Fresenius Environmental Bulletin*, **14(5)**: 373-380, (2005).
- [32] Taner, F. ve Ardic, I. “Asidik önışlemlerin tavuk gübresinden biyogaz üretim verimine etkileri”, *Çevre Bilim ve Teknoloji*, **2(1)**: 84-93, (2004).

- [33] Taner, F. ve Ardic, I. “Tavuk gübresindeki katı maddenin sudaki çözünürlüğüne asidik önışlemlerin etkileri”, *Ekoloji ve Çevre Dergisi*, **14(53)**: 39-43, (2004).
- [34] Park, C., Lee, C., Kim, S., Chen Y. and Chase, H. A. “Upgrading of anaerobic digestion by incorporating two different hydrolysis processes”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **100(2)**:164-167, (2005).
- [35] Speece, R.E. ”Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater”, Arche Press, Tennessee, 394 s., (1996)
- [36] Gökçay, C.F., Duran, M.M. ve Demirer, G.N. ”Anaerobik biyoteknoloji teorik altyapı ve uygulamalar”, IV. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, 7-10 Kasım 2001, Mersin, (2001)
- [37] Flotats, X., “La digestió anaeròbia com alternativa de tractament o com procés previ al procés de compostatge”, 4^a Jornada Tècnica sobre la gestió de Residus Municipals: Residus orgànics municipals i compostatge, Barcelona, 19 Dec. (2000)
- [38] Berglund, M., and Börjesson, P. “Assessment of energy performance in the life-cycle of biogas production”, *Biomass and Bioenergy*, **30(3)**:254-266. (2006)
- [39] Bari, S. “Effect of carbon dioxide on the performance of biogas/diesel duel-fuel engine”, *Renewable Energy*, **9**: 1-4, (1996).
- [40] “A Short History of Anaerobic Digestion”, erişim: <http://www.biogas.psu.edu/pdfs/ShortHistoryAD.pdf> /, [16.02.2009]
- [41] Lusk, P. and Moser, M. “Anaerobic Digestion; Yesterday, Today and Tomorrow”, Ninth European Bioenergy Conference; June 24-27, Copenhagen, Denmark, 284-289, (1996)
- [42] Goel, B., Pant, D.C. and Kishore, V.V. “Two-phase anaerobic digestion of spent tea leaves for biogas and manure generation”, *Bioresource Technology*, **80(2)**: 153-156, (2001).
- [43] Lane, A.G. “Pilot scale anaerobic digestion of waste fruit solids”, *Environmental Technology Letters*, **5**: 141-150, (1984)
- [44] Lane, A.G. “Anaerobic digestion of orange peel”, *Food Technology in Australia*, **36(3)**: 125-127, (1984)

- [45] Viswanath, P., Devi, S.S. and Nand, K. “Anaerobic digestion of fruit and vegetable processing wastes for biogas production”, *Bioresource Technology*, **40**: 43-48, (1992)
- [46] Disdale, R.M., Hawkes F.R. and Hawkes D.L. “The mezophilic and thermophilic anaerobic digestion of coffee waste containing coffee grounds”, *Water Research*, **30(2)**: 371-377, (1996)
- [47] Polat, H., Selcuk, N. “Biogas production from agricultural wastes: semicontinuous anaerobic digestion of sunflower heads”, *Energy Sources*, **15**: 67-75, (1993)
- [48] Neves, L., Oliviera, R. and Alves, M.M. “Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge”, *Waste Management*, **26**: 176-181, 2006
- [49] Fernández, N., Fdz-Polanco, F., Montalvo, S.J. and Toledano, D. “Use of activated carbon and natural zeolite as support materials, in an anaerobic fluidized bed reactor, for vinasse treatment”, *Water Science Technology*, **44(4)**: 1-6, (2001).
- [50] Lalov, I.G., Krysteva, M.A. and Phelouzat, J.L. “Improvement of biogas production from vinasse via covalently immobilized methanogens.”, *Bioresource Technology*, **79(1)**: 83-85, (2001)
- [51] Amorim, A. K. B., Zaiat, M. and Foresti, E. “Performance and stability of an anaerobic fixed bed reactor subjected to progressive increasing concentrations of influent organic matter and organic shock loads”, *J Environmental Management*, **76(4)**: 319-323. (2005).
- [52] Kim, J., Park, C., Kim, T.H., Lee, M., Kim, S., Kim, S.W. and Lee, J. “Effects of Various Pretreatments for Enhanced Anaerobic Digestion with Waste Activated Sludge”, *Bioscience and Bioengineering*, **95(3)**: 271-275, (2003).
- [53] Climent, M., Ferrer, I., Baeza, M.M., Artola, A., Vazquez, F., and Font, X., “Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions”, *Chemical Engineering Journal*, **133**: 335–342, (2007).
- [54] Linke, B. “Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of the solid wastes from tomato processing”, *Biomass and Bioenergy*, in press, (2009).

- [55] Beltran-Heredia, J., Benitez, F.J., Real F.J. and Acero J.L. "Increase of the methane production in the anaerobic digestion of winery wastes by prior ozonation stage", 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Seville, Spain, 5-9 June 2000, 307-310, (2000)
- [56] Demirer, G.N., Duran, M., Ergüder, T.H., Güven, E., Ugurlu, O. and Tezel, U. "An anaerobic treatability and biogas production potential studies of different agro-industrial wastewaters in Turkey", *Biodegradation*, **11**: 401–405, (2000).
- [57] Caixeta, C.E.T., Cammarota, M.C. and Xavier, A.M.F. "Slaughterhouse wastewater treatment: evaluation of a new three-phase separation in a UASB reactor", *Bioresource Technology*, **81**: 61-69, (2002).
- [58] Tekin, A.R. and Dalgic, A.C. "Biogas production from olive pomace", *Resources, Conservation and Recycling*, **30(4)**:301-313, (2000).
- [59] Hutnan, M., Drtil, M. and Mrafkova, L. "Anaerobic biodegradation of sugar beet pulp", *Biodegradation*, **11**: 203–211, (2000).
- [60] Hutnan, M., Drtil, M., Derco, J., Mrafkova, L., Hornak, M. and Mico, S. "Two-step pilot-scale anaerobic treatment of sugar beet pulp", *Polish Journal of Environmental Studies*, **10(4)**: 237-243, (2001)
- [61] Erguder, T.H., Guven, E. and Demirer, G.N. "Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors", *Process Biochemistry*, **36**: 243–248, (2000)
- [62] Viswanath, P. and Nand K. "Anaerobic digestion of silk industry wastes", *Bioresource Technology*, **49(3)**: 273-276, (1994).
- [63] Meher, K. K., Panchwagh, A M., Rangrass, S. and Gollakota, K. G. "Biomethanation of tobacco waste" *Environmental Pollution*, **90(2)**: 199-202, (1995).
- [64] Callaghan, F.J., Wase, D.A.J., Thayanithy, K. and Forster, C.F. "Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure", *Biomass and Bioenergy*, **27**: 71–77, (2002).
- [65] Al-Masri, M.A. "Changes in biogas production due to different ratios of some animal and agricultural wastes", *Bioresource Technology*, **77(1)**: 97-100, (2001).

- [66] Cheng, J. and Liu, B. "Swine wastewater treatment in anaerobic digesters with floating medium", *Transaction of the ASAE*, **145(3)**: 799-805, (2002).
- [67] Ibrahim, I.I.G., Guowei, Z.J.G., Tayel, S.A., Khairy, M.F.A. and El-Shimi, S.A. "Anaerobic digestion for waste water poultry manure by UBF reactor", *Journal of Environmental Sciences*, **9(2)**: 149-161, (1997)
- [68] Tait, S., Tamis, J., Edgerton, B: and Batstone, D.J. "Anaerobic digestion of spent bedding from deep litter piggery housing" *Bioresource Technology*, **100**: 2210–2218, (2009).
- [69] Hernández, E. S. and Rodriguez, "Treatment of settled cattle wastewaters by downflow anaerobic filter" *Bioresource Technology*, **40(1)**, 77-79, 1992,
- [70] Kalia, A. K. and Singh, S.P. "Horse dung as a partial substitute for cattle dung for operating family-size biogas plants in a hilly region" *Bioresource Technology*, **64(1)**: 63-66, (1998).
- [71] Neves, L., Oliveira, R. and Alves, M.M. "Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat", *Bioresource Technology*, **100**: 1957–1962, (2009).
- [72] Karim, K., Hoffmann, R., Klasson, K. T. and Al-Dahhan, M.H., "Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mode of mixing" *Water Research*, **39**: 3597–3606, (2005)
- [73] Chavez C.P., Castillo, R.L., Dendooven, L. and Escamilla-Silva, E.M. "Poultry slaughter wastewater treatment with an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor" *Bioresource Technology*, **96**: 1730–1736, 2005.
- [74] Kalyuzhnyi, S., Fedorovich, V. and Nozhevnikova, A. "Anaerobic treatment of liquid fraction of hen manure in UASB reactors", *Bioresource Technology*, **65**: 221-225, (1998).
- [75] Bujoczek, G., Oleszkiewicz, J., Sparling, R. and Cenkowski, S. "High solid anaerobic digestion of chicken manure", *J. Agricultural Engineering Resources*, **76**: 51-60, (2000).
- [76] Magbanua, B.S., Adams, T.T. and Johnston, P. "Anaerobic co-digestion of hog and poultry waste", *Bioresource Technology*, **76(2)**: 165-168, (2001)

- [77] Atuanya, E.I. and Aigbirior, M. “Mesophilic biomethanation and treatment of poultry waste-water using pilot scale UASB reactor”, *Environmental Monitoring and Assessment*, **77**: 139-147, (2002).
- [78] Deniz, Y., Bilgin, Z., Bilir, M. ve Karabay, E. “Değişik besleme aralıklarında sığır ve tavuk gübrelereinden elde edilen biyogaz miktarları”, T.O.ve K.İ.Bak., Köy Hiz. Gen. Müd., Ankara Araş. Ens. Müd., No: **140**, Rap. No: **62**, ANKARA, (1987)
- [79] Myint, M.T. and Nirmalakhandan, N. “Enhancing anaerobic hydrolysis of cattle manure in leachbed reactors, Short Communication, *Bioresource Technology*, **100**: 1695–1699, (2009).
- [80] Müller H.B., Sommer, S.G. and Ahring, B.K. “Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure”, *Biomass and Bioenergy*, **26**: 485-495, (2004).
- [81] Held, C., Wellacher, M., Robra, K.H. and Gübitz, G.M. “Two-stage anaerobic fermentation of organic waste in CSTR and UFAF-reactors”, *Bioresource Technology*, **81**: 19-24, (2002).
- [82] Chinnaraj, S. and Rao, G.V. “Implementation of an UASB anaerobic digester at bagasse-based pulp and paper industry” *Biomass and Bioenergy*, **30**: 273–277, (2006).
- [83] Lata, K., Kansal, A., Balakrishnan, M., Rajeshwari, K.V. and Kishore, V.V.N. ”Assessment of biomethanation potential of selected industrial organic effluents in India” *Resources, Conservation and Recycling*, **35**: 147-161, (2002).
- [84] Kyoung, C.J., Park, S.C. and Nam, C.H. ”Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes”, *Bioresource Technology*, **52(3)**: 245-253, (1995).
- [85] Uemura, S. and Harada, H. “Treatment of sewage by a UASB reactor under moderate to low temperature conditions”, *Bioresource Technology*, **172**: 275-282, (2000).
- [86] Weast, R., C. “Handbook of Chemistry and Physics”, CRC Press, 56th Edition, USA, (1995)

- [87] Staffort, D.A., Hawkes, D.L. and Horton, H.R. "Methane production from waste organic matter", Agriculture Canada Publication, no:1528, Canada (1980)
- [88] Naumann, S.T. and Myren, C., "Fuel processing of biogas for small fuel cell power plants", *Journal of Power Sources*, **56(1)**: 45-49, (1995)
- [89] Huang, J. and Crookes, R.J. "Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine", *Fuel*, **77(15)**: 1793-1801, (1998)
- [90] Tia, S., Chaivatamasath, P., Jumnonpon, V. and Manomaiwong, S. "Biogas combustion in a crater bed", *RERIC International Energy Journal*, **20(1)**: 1-8, (1998).
- [91] Jana, S., Chakrabarty, N.R. and Sarkar, S.C. "Removal of carbon dioxide from biogas for methane", *Journal of Energy in Southern Africa*, **12(3)**: 412-414, (2001).
- [92] Stern, S.A., Krishnakumar, B., Charati, S.G., Amato, W.S., Friedman, A.A. and Fuess, D.J. "Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant" *J. of Membrane Sci.*, **151(1)**: 63-74, (1998).
- [93] Lastella, G., Testa, C., Cornacchia, G., Notornicola, M., Voltasio, F. and Kumar Sharma, V. "Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification", *Energy Conversion and Management*, **43**: 63-75, (2002).
- [94] Tanaka, Y. "A dual purpose packed-bed reactor for biogas scrubbing and methane-dependent water quality improvement applying to a wastewater treatment system consisting of UASB reactor and trickling filter", *Bioresource Technology*, **84(1)**: 21-28, (2002).
- [95] Hammad, M., Badarneh D. and Tahboub K. "Evaluating variable organic waste to produce methane" *Energy Conversion and Management*, **40(13)**: 1463-1475, (1999).
- [96] Van Den Berg, L. "Effect of temperature on growth and activity of a methanogenic culture utilizing acetate", *Canadian Journal of Microbiology*, **23(7)**: 898-902, (1977).

- [97] Desai, M., Patel, V. and Madamvar, D. "Effect of temperature and retention time on biomethanation of cheese whey-poultry waste-cattle dung", *Environmental Pollution*, **83**: 311-315, (1994).
- [98] Ahn, J-H. and Forster, C.F. "The effect of temperature variations on the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated papermill wastewater", *Process Biochemistry*, **37**: 589-594, (2002).
- [99] Chae K.J., Jang, A., Yim, S.K. and Kim, I.S. "The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure", *Bioresource Technology*, **99**: 1-6, (2008).
- [100] Lin, C.Y., Noike, T., Sato, K. and Matsumoto, J. "Temperature characteristics of the methanogenesis process in anaerobic digestion", *Water Science and Technology*, **19**: 299-310, (1987).
- [101] Lay, J.J., Li, Y.Y. and Noike, T. "Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solid sludge digestion", *Water Research*, **31(6)**: 1518-1524, (1997)
- [102] Lapp, H.M., Schulte, Dd ., Sparling, A.B. and Buchanan, L.C. "Methane production from animal wastes, 1-Fundamental Considerations", *Canadian Agricultural Engineering*, **17(2)**: 97-102, (1975).
- [103] Van Den Berg, L., Patel, G.B., Clark, D.S. and Lents, C.P. "Factors affecting rate of methane formation from acetic acid by enriched methanogenic culture", *Canadian Journal of Microbiology*, **22**: 312-1319, (1976).
- [104] Chen, C.Y., Li, C.T. and Shieh, W.K. "Anaerobic fluidized bed pretreatment of hog wastewater", *Journal of Environmental Engineering*, **123(4)**: 393-399, (1997).
- [105] Kennedy, K.J. and van den Berg, L.L. "Anaerobic digestion of piggery waste using a stationary fixed film reactor", *Agricultural Wastes*, **4**: 151-158, (1982).

- [106] Vijayaraghavan, K. and Murthy, D.V.S. “Effect of toxic substances in anaerobic treatment of tannery wastewaters”, *Bioprocess Engineering Abstract*, **16(3)**: 151-155, (1997).
- [107] G. Zayed, G. and Winter, J. “Short contribution: Inhibition of methane production from whey by heavy metals-protective effect of sulfide”, *Applied Microbiology and Biotechnology Abstract*, **53(6)**: 726-731, (2000).
- [108] Eismann, F., Glindemann, D., Bergmann, A. and Kusch, P. “Effect of free phosphine on anaerobic digestion”, *Water Research*, **31(11)**: 2771-2774, (1997).
- [109] Raheman, H. “A mathematical model for fixed dome type biogas plant”, *Energy*, **27**: 25–34, (2002)
- [110] Filibeli, A., Büyükkamacı, N. ve Ayol, A. “Anaerobik Arıtma”, DEÜ, Müh. Fak. Yayınları, No:**280**, İzmir, (2000).
- [111] Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K. and Kishore, V.V.N., “State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**: 135-156, (2000).
- [112] Alette, A.M., Langenhoff, M., Intrachandra N. and Stuckey, D. “Treatment of dilute soluble and colloidal wastewater using an anaerobic baffled reactor: influence of hydraulic retention time”, *Water Research*, **34(4)**: 1307-1317, (2000).
- [113] Barber, W.P., and Stuckey, D.C. “The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review”, *Water Research*, **33(7)**: 1559-1578, (1999).
- [114] Van den Berg, L. and Kennedy, K.J. “Support materials for stationary fixed film reactors for high-rate methanogenic fermentation”, *Biotechnology Letters*, **3(4)**:165-170, (1981).
- [115] Van den Berg, L. and Kennedy, K.J. “Performans characteristics of anaerobic downflow fixed film reactors”, 1st International Symposium on Fixed Film Processes, Kings Island, (1982)

- [116] Guiot S.R., Safi, B., Frigon, J.C., Mercier, P., Mulligan, C., Tremblay, R. and Samson, R. "Performances of a full-scale novel multiplate anaerobic reactor treating cheese whey effluent", *Biotechnology and Bioengineering*, **45(5)**: 398 - 405, (1995).
- [117] El-Mamouni, R., Guiot S.R., Mercier, P., Safi, B., and Samson, R. "Liming impact on granules activity of the multiplate anaerobic reactor (MPAR) treating whey permeate", *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **12(1-2)**: 47-53, (1995)
- [118] Müller, H.W. and Trösch, W. "Screening of white-rot fungi for biological pretreatment of wheat straw for biogas production", *Applied Microbiology. Biotechnology*, **24**: 180-185, (1986).
- [119] Ghosh, B. and Bhattacharyya, C. "Biomethanation of white rotted and brown rotted rice straw", *Bioprocess Engineering Abstract*, **20(4)**: 297-302, (1999).
- [120] Yeom, I.T., Lee, K.R., Ahn, K.H. and Lee, S.H. "Effects of ozone treatment on the biodegradability of sludge from municipal wastewater treatment plants", *Water Science and Technology*, **46(4-5)**: 421-425, (2002).
- [121] Masse, L., Kennedy, K.J. and Chou, S. "Testing of alkaline and enzymatic hydrolysis pretreatments for fat particles in slaughterhouse wastewater", *Bioresource Technology*, **77**: 145-155, (2001).
- [122] Lin, J. G., Chang, C.N. ve Chang, S.C. "Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by alkaline solubilization" *Bioresource Technology*, **62**: 85-90, (1997).
- [123] Masse, L., Masse, D.I, and Kennedy, K.J. "Effect of hydrolysis pretreatment on fat degradation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater", *Process Biochemistry*, **38**: 1365-1372, (2003).
- [124] Liu, H.W., Walter, H.K., Vogt, G.M., Vogt, H.S. and Holbein, B.E. "Steam pressure disruption of municipal solid waste enhances anaerobic digestion kinetics and biogas yield", *Biotechnology Bioengineering*, **77(2)**: 121-130, (2002).

- [125] Wang, Q., Kuninobu M., Kakimoto, K., Ogawa H.I., and Kato, Y. “Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment, Short communication”, *Bioresource Technology*, **68**: 309-313, (1999).
- [126] Bonmati, A., Flotats, X., Mateu, L. and Campos, E. “Study of thermal hydrolysis as a pretreatment to mesophilic anaerobic digestion of pig slurry”, *Water Science Technology*, **44(4)**: 109-116, (2001).
- [127] Tsukahara, K., Yagishita, T., Ogi, T. and Sawayama, S. “Treatment of liquid fraction separated from liquidized food waste in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **87(4)**: 554-556, (1999).
- [128] Penaud, V., Delgenès, P. and Moletta, R. “Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability”, *Enzyme and Microbial Technology*, **25(3-5)**:258-263, (1999).
- [129] Penaud, V., Delgenès, J.P. and Moletta, R. “Influence of thermochemical pretreatment conditions on solubilization and anaerobic biodegradability of a microbial biomass” *Environmental Technology*, **21**: 87-96, (2000).
- [130] Penaud, V., Delgenès, J.P. and Moletta, R. “ Characterization of soluble molecules from thermochemical pretreated sludge” *Journal of Environmental Engineering*, **126(5)**: 397-402, (2000).
- [131] Delgenès, J.P., Penaud, V., Torrijos, M. and Moletta, R. “Investigations on the changes in anaerobic biodegradability and biotoxicity of an industrial microbial biomass included by a thermochemical pretreatment” *Water Science and Technology*, **41(3)**: 137-144, (2000).
- [132] Sawayama, S., Inoue, S., Yagishita, T., Ogi, T. and Yokoyama, S.Y., “Thermochemical liquidization and anaerobic treatment of dewatered sewage sludge”, *Journal of Fermentation & Bioengineering*, **79(3)**: 300-302, (1995).
- [133] Sawayama, S., Inoue, S., Tsukahara, K. and Ogi T. “Thermochemical liquidization of anaerobically digested and dewatered sludge and anaerobic retreatment”, *Bioresource Technology*, **55(2)**: 141-144, (1996).

- [134] Tanaka, S., Kobayashi, T., Kamiyama, K.I. and Bildan, L.N.S. “Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge”, *Water Science and Technology*, **35(8)**: 209–215, (1997).
- [135] Clarkson, W.W. and Xiao, W. “Bench-scale anaerobic bioconversion of newsprint and office paper”, *Water Science and Technology*, **41(3)**: 93-100, (2000).
- [136] Taner, F., Gül, A. and Olcay, A. “Biogas Yield of Soy-bean Stem Pretreated with NaOH”, *Environmental Science and Technology Conference*, 5-9 June 1988, İzmir-Türkiye, (1988).
- [137] Taner, F., Kimyonsen, Ü. and Eratik, A. “Biogasification of Aqueous Phases Obtained from Liquefaction of SEKA Solid Wastes at 0,1 Mpa”, *Energy Sources*, **15:17-22**, (1993)
- [138] Vlyssides, A.G. and Karlis, P.K. “Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion”, *Bioresource Technology*, **91**: 201–206, (2004).
- [139] Sawayama, S., Inoue, S., Minowa, T., Tsukahara, K. and Ogi T. “Thermochemical liquidization and anaerobic treatment of kitchen garbage”, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **83(5)**: 451-455, (1997).
- [140] APHA, American Public Assoc. “Standard Methods for Examination water and wastewater”, 16th Edition, Washington D.C., (1985).
- [141] Bond, R.G. and Straub, C.P. “Handbook Of Environmental Control” vol.:2, Solid Waste, CRC press, (1973).
- [142] Dubois M., Gilles KA., Hamilton J.K., Rebers PA. and Smith F. “Colorimetric method for determination of sugars and related substances”, *Analytical Chemistry*, **28**: 350-356, (1956).
- [143] Whistler, R.L., BeMiller, J.N. and Parchall, E.F. “Starch; chemistry and technology”, Academic Press, USA, p: **231**, (1984).
- [144] Myint, M., Nirmalakhandan, N., and Speece, R.E. “Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis” *Water Research*, **41**: 323-332, (2007).

- [145] Heuser, E. “The chemistry of cellulose”, John Wiley&Sons, Inc., London, p:66, (1944).
- [146] Fernandes, T.V., Klaasse Bos, G.J., Zeeman, G., Sanders, J.P.M., and van Lier, J.B. “Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass”, *Bioresource Technology*, **100**:2575–2579,(2009)
- [147] Büyükkamacı, N. ve Filibeli, A. “Determination of kinetic constants of an anaerobic hybrid reactor” *Process Biochemistry*, **38**: 73-79, (2002).
- [148] Türker, M. “Biyoreaksiyon Mühendisliği, biyolojik proseslerin kinetiği ve modellenmesi”, Su Vakfı Yayınları, Kocaeli, 479s., (2005)
- [149] Hu, W.C., Thayanithy, K. and Forster C.F. “A kinetic study of the anaerobic digestion of ice-cream wastewater” *Process Biochemistry*, **37**: 965–971, (2002).
- [150] Tsuneda S., Auresenia, J., Morise, T., and Hirata A. “Dynamic modeling and simulation of a three-phase fluidized bed batch process for wastewater treatment”, *Process Biochemistry*, **38**: 599-604, (2002).
- [151] Tönük, G.U., “Anaerobic Treatment of Domestic Wastewaters in Upflow Sludge Blanket Reactors” *G.U. Journal of Science*, **17(2)**, **141-15**, (2004).
- [152] Sandhya, S., Sarayu, K. and Swaminathan, K. “Determination of kinetic constants of hybrid textile wastewater treatment system”, *Bioresource Technology*, **99**: 5793–5797, (2008).
- [153] Yu, H., Wilson, F. And Tay, J.H. “Kinetic analysis of an anaerobic filter treating soybean wastewater”, *Water Research*, **32 (11)**: 3341-3352, (1998).
- [154] Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Marañón, E., García., L. and Berrueta, J. “Anoxic–aerobic treatment of the liquid fraction of cattle manure”, *Waste Management*, **29**: 761–766, (2009).
- [155] Petersen, S.O., Sommer, S.G., Beline, F., Burton, C., Dach, J., Dourmad, J.Y., Leip, A., Misselbrook, T., Nicholson, F., Poulsen, H.D., Provolo, G., Sorensen, P., Vinneras, B., Weiske, A., Bernal M.P., Böhm, R., Juhász, C. and Mihelic, R. “Recycling of livestock manure in a whole-farm perspective”, *Livestock Science*, **112**:180–191, (2007).

- [156] Lübken, M., Wichern, M., Schlattmann, M., Gronauer, A. and Horn, H. “Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops” *Water Research*, **41**:4085–4096, (2007).
- [157] Olesen, J.E., Schelde, K., Weiske, A., Weisbjerg, M.R., Asman, W.A.H. and Djurhuus, J. “Modelling greenhouse gas emissions from European conventional and organic dairy farms” *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **112**: 207–220, (2006).
- [158] Taner, F., Halisdemir, B., Ardic I. and Pehlivan, E. ”Biomass Use and Potential in Turkey”, OECD Workshop on Biomass and Agriculture”, 10-13 June, 2003, Palais Ferstel, Freyung 2, 1010 Vienna, AUSTRIA, Biomass and Agriculture: Sustainability, Markets and Policies, OECD Publication Service, Paris, pp. 439-453, September, (2004).
- [159] Taner, F., Sari, E., Ardic, I., Halisdemir, B. ve Sari T. “Potential and properties of waste biomass from greenhouse” 16th European Biomass Conference and Exhibition from research to industry and markets, 2-6 June, Valencia, Spain, pp 593-596, (2008)
- [160] Kaygusuz, K. “Renewable and sustainable energy use in Turkey: a review” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6**: 339–366, (2002)
- [161] Kaygusuz, K., Türker M.F. “Technical note, Biomass energy potential in Turkey”, *Renewable Energy*, **26**: 661–678, (2002)
- [162] Alvarez, R. and Liden, G. “Low temperature anaerobic digestion of mixtures of llama, cow and sheep manure for improved methane production”, *Biomass and Bioenergy*, **33**:527–533, (2009).
- [163] Sun, R., Tomkinson, J., Mao, F.C. and Sun, X.F. “Physicochemical characterization of lignins from rice straw by hydrogen peroxide treatment”, *Journal of Applied Polymer Science*, **79**: 719–732, (2001).
- [164] Kumar, V. and Yang, T. “HNO₃/H₃PO₄-NANO₂ mediated oxidation of cellulose: preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation”, *Carbohydrate polymers*, **48(4)**:403-412, (2002),

- [165] He, Y., Pang, Y., Liu, Y., Li, X. and Wang, K. “Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production”, *Energy Fuels*, **22(4)**:2775-2781,(2008).
- [166] Hamilton, T.J., Dale, B.E., Ladisch, M.R. and Tsao, G.T. “Effect of ferric tartrate/sodium hydroxide solvent pretreatment on enzyme hydrolysis of cellulose in corn residue”, *Biotechnology and Bioengineering*, **26**, 781-787, (1984).
- [167] Deguchi, S., Tsujiib, K. and Horikoshia, K. “Cooking cellulose in hot and compressed water”, *Chemical Communications*, 3293–3295, (2006).
- [168] Wang, Z., Wang, W., Zhang, X. and Zhang, G. “Digestion of thermally hydrolyzed sewage sludge by anaerobic sequencing batch reactor” *Journal of Hazardous Materials*, **162**:799–803, (2009).
- [169] Rui, G.G., Xin, L.G. and Zhong, Q. “oxidisability of nitric oxides in the catalitic oxidation of fibers by nitric acid” *Lignocellulosics*, Editörler; Keneddy, J.F., Phillips, G.O. and Williams P.A., Ellis Horwood Ltd. Press, England, pp;519-523, (1992)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL

Adı Soyadı : İLKER ARDIÇ
Doğum Tarihi : 21.10.1976
Doğum Yeri : Acırlı Köyü/ Felahiye/ Kayseri
Telefonlar : 0 555 488 29 49
e-mail : ardıcilker@yahoo.com

EĞİTİM

İlkokul : Acırlı Köyü İlkokulu (1982-1987)
Ortaokul : Kayseri Kadı Burhanettin Ortaokulu (1987-1990)
Lise : Merkez Anadolu Teknik Lisesi, Elektronik Böl., (1990-1995)
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Müh. Böl., (1995-1999)
Askerlik : 273. Dönem Yedek Subay (1999-2001)
Yüksek Lisans : Mersin Üniv., Çevre Mühendisliği A.B.D., (2001-2003)
Doktora : Mersin Üniv., Çevre Mühendisliği A.B.D., (2003-2009)