



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**YÜKSEK KATI MADDELİ ÖZGÜN
BİYOPROSES KONFIGURASYONU İLE
TERMOFİLİK ŞARTLARDA ORGANİK
ATIKLARDAN BİYOMETAN ÜRETİMİ**

Yüksek Lisans Tezi

Seda USLU

Biyomühendislik Anabilim Dalı

İzmir
2020

EGE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK KATI MADDELİ ÖZGÜN BİYOPROSES
KONFIGURASYONU İLE TERMOFİLİK ŞARTLARDA
ORGANİK ATIKLARDAN BİYOMETAN ÜRETİMİ**

Seda USLU

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuri AZBAR

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Biyomühendislik Tezli Yüksek Lisans

İzmir

2020

Seda USLU tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “Yüksek Katı Maddeli Özgün Biyoproses Konfigurasyonu İle Termofilik Şartlarda Organik Atıklardan Biyometan Üretimi” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 23 Temmuz 2020 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	: Prof. Dr. Nuri AZBAR
Raportör Üye	: Doç. Dr. Sait SARGIN
Üye	: Prof. Dr. Görkem AKINCI

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Yüksek Katı Maddeli Özgün Biyoproses Konfigurasyonu İle Termofilik Şartlarda Organik Atıklardan Biyometan Üretimi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

23 / 07 / 2020

İmza

Seda USLU

ÖZET**YÜKSEK KATI MADDELİ ÖZGÜN BİYOPROSES KONFIGURASYONU
İLE TERMOFİLİK ŞARTLARDA ORGANİK ATIKLARDAN BİYOMETAN
ÜRETİMİ**

USLU, Seda

Yüksek Lisans Tezi, Biyomühendislik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuri AZBAR

Temmuz 2020, 180 sayfa

Bu tez çalışmasında bulunduğumuz coğrafyayı temsil eden organik atıkların kullanımıyla termofilik şartlarda kuru fermentasyon sistemlerinde biyometan üretimi amaçlanmıştır. Öncelikle bu amaçla kullanılan atıklarla ilgili (büyükbaş atığı, kentsel katı atık, ekme ve zeytin karasuyun) küçük ölçekte BMP reaktörleri kullanılarak çeşitli optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında kullanılan bu atıkların kurutulmuş halleri ile taze hallerinin biyogaz üretim potansiyelleri kıyaslanmıştır. Elde edilen sonucun ardından entegre atık bertarafı kapsamında bu 4 farklı atığın beraber ko-substrat olarak anaerobik çürütmede yer alabilmesi ve proses stabilitesinin sağlanabilmesi amacıyla optimum substrat bileşimi Box-Behnken dizayn programında belirlenmiştir. Optimum bileşimin belirlenmesi ile bu atık bileşimi için BMP reaktörlerinde mikroorganizmalar ve proses için gerekli ve oldukça önemli olan makro ve mikro besin dengesini sağlayan optimum iz element konsantrasyonun belirlenebilmesi adına 7 farklı iz element aynı şekilde Box-Behnken istatistiksel analiz metodu kullanılarak optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiş ve bu karışım için formülasyonlar belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında pilot ölçeklik özgün kuru anaerobik çürütme sisteminde termofilik şartlarda Box-Behnken optimizasyon reçeteleri ile belirlenen optimum substrat bileşimi ile öncelikle iz element ilavesiz iki deneme, sonrasında ise iz element ilaveli bir deneme gerçekleştirilerek sistem performansı gözlemlenmiştir.

Ülkemizde gerçekleştirilen bu çalışmalara ek olarak dahil olunan proje kapsamında Almanya’da farklı tipte kuru fermentasyon sistemi pilot ölçekli denemeler gerçekleştirilmiştir. Burada tek tip substrat kullanılmış olup ilk aşamada katı inokulum ve atığın optimum karışım oranının belirlenmesi hedeflenmiş ve sonrasında elde edilen sonuçlar ile termofilik ve mezofilik koşullarda katı ve sıvı inokulumun kullanıldığı çalışmalar yapılmış, bu tez kapsamında sonuçları sunulmuştur.

Bu çalışmalar kapsamında ülkemizde ayrı perkolasyon tankına sahip kuru fermentasyon reaktöründe uçucu kuru madde bazında 0.93 büyükbaş atığı, 0.34 kentsel atık, 0.04 ekmek ve 0.01 zeytin karasuyu içeren optimum atık karışımıyla 42 günde 1796 L biyogaz ve 319 L CH₄/ kg oKM üretimi söz konusu iken optimum substrata ek olarak Al: 5.99 mg/L, Fe:73.16 mg/L, Co: 4.57 mg/L, Ni: 2.02 mg/L, Se: 0.16 mg/L, Zn: 0.1 mg/L ve W: 0.02 mg/L konsantrasyonlarına sahip iz element solüsyonu eklendiğinde ise işletim süresi 140 güne çıkmasına rağmen 1544.5 L biyogaz ve 123 L CH₄/ kg oKM üretim gerçekleşmiştir.

Anahtar sözcükler: Kuru fermentasyon, katı hal anaerobik çürütme, ko-substrat, iz element, termofilik, Box-Behnken.



ABSTRACT**BIOMETHANE PRODUCTION FROM ORGANIC WASTES VIA NOVEL
BIOPROCESS CONFIGURATION WITH HIGH SOLID UNDER
THERMOPHILIC CONDITIONS**

USLU, Seda

MSc in Bioengineering

Supervisor: Prof. Dr. Nuri AZBAR

July 2020, 180 pages

The aim of this thesis was biomethane production from organic wastes in Turkey via novel dry fermentation configuration under thermophilic conditions. Firstly, the optimization studies were carried out by using small scale BMP reactors for wastes (cattle manure, organic fraction of municipal solid waste, bread and olive mill waste). The biogas production potentials of fresh materials and dried materials were compared in the first stage of the study. After the obtained results, within the scope of integrated waste disposal, the optimum substrate composition was determined in the Box-Behnken design program to use these 4 different wastes can be included in anaerobic digestion as co-substrates and to ensure process stability. In the final stage of study in BMP reactor, optimum trace element concentration that provides the macro and micro nutrient balance for microorganisms and the process was determined for the biowaste composition by using the Box-Behnken statistical analysis method and the several combinations were created for these selected 7 trace elements. In the second part of the study, the system performance was tested in pilot-scale dry fermentation system with only optimum substrate and with addition of trace element solution to determine the effect of trace element supplementation determined by Box-Behnken optimization recipes under thermophilic conditions.

Also, in the frame of the project that have studies in Turkey, there were pilot-scale trials in Germany, but mono substrate and different type reactor was used in this process. First step was to determine the optimal mixing ratio of solid inoculum and biowaste and then, thermophilic and mesophilic conditions were compared.

According to the results of the pilot-scale dry fermentation in Turkey, first experiment has only optimum substrate mixture 0.93 cattle manure, 0.34 OFSMW, 0.04 bread and 0.01 olive mill waste based on volatile solid had 1796 L biogas and 319 L CH₄/ kg VS and the operation time was 42 days. Second experiment has optimum substrate with addition of trace element solution Al: 5.99 mg/L, Fe: 73.16 mg/L, Co: 4.57 mg/L, Ni: 2.02 mg/L, Se: 0.16 mg/L, Zn: 0.1 mg/L and W: 0.02 mg/L, the production only was 1544.5 L biogas and 123 L CH₄/ kg VS although the operation time increased to 140 days.

Keywords: Dry fermentation, solid-state anaerobic digestion, co-substrate, trace element, thermophilic, Box-Behnken.

ÖNSÖZ

Hep beraber yaşadığımız bu dünyada artan çevresel sorunlar özellikle iklimsel problemler canlı sağlığını ciddi şekilde tehdit ederken gezegenimizde tahribatlara yol açmaktadır. Bunun en büyük sebeplerinden olan sera gazı emisyonlarının azaltılması adına çevre dostu, yenilenebilir enerji kaynaklarının fosil yakıtlar yerine tercih edilmeye başlanması ve atıkların bertaraf yöntemleri oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyogaz içeriğindeki metan sayesinde benzine alternatif olabileceği bilinmektedir ve bu enerji kaynağı biyolojik gazifikasyon yani anaerobik çürütme prosesi ile elde edilerek organik arıtma teknolojisi bir üst seviyeye çıkarılmaktadır.

Bu proses tekniklerinin optimizasyonu ve biyoenerji kaynaklarının elde edilmesi ile ilgili çalışmalar yapan Çevre Biyoteknolojisi ve Biyoenerji Laboratuvarı olarak bu prosesin geliştirilmesi ve atıkların en etkili şekilde değerlendirilmesi kapsamında yazılan projenin çeşitli kısımlarında lisans bitirme tezinden beri çalışmaktayım. Bu çalışma süresince öncelikle ülkemizi temsil edecek atıkların seçilmesinin ilk basamağı olan karakterizasyon çalışmalarında atıklarla çalışmaya başlamak benim için oldukça yeni ve farklı bir deneyimdi. Daha sonrasında öğrendiğim yeni prosedür ve metotlarla kendimi geliştirip laboratuvar ölçekli çalışmalar gerçekleştirdim. Seçilen koşullar ve optimizasyon teknikleri ile bu çalışma dahilinde üretimi daha gerçekçi şekilde gözlemlene adına önemli bir fırsat olan pilot ölçekli reaktörlerle çalıştım. Tüm bunların yanında bu çalışmadaki partner ülke olan Almanya'ya gidip anaerobik çürütme prosesinde yükselen bir teknoloji olan kuru fermentasyon ile ilgili çalışmalarda yer alarak üç aylık süreçte kendimi bilimsel ve sosyal yönde geliştirme fırsatım oldu. Bu çalışma sürecinin sonuna geldiğimizde sorumluluklarımı yerine getirmenin ve de elde edilen sonuçlarla bilime katkı vermenin huzuru içerisindeyim.

İZMİR

Seda USLU

23/07/2020



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Anaerobik Çürütme Prosesi.....	3
2.1.1 Hidroliz.....	4
2.1.2 Asidogenez ve Asedogenez	5
2.1.3 Metanogenez.....	5
2.2 Kuru Fermentasyon (Katı Hal Anaerobik Çürütme)	6
2.2.1 Kullanılan Organik Atığın Karakteristik Özellikleri	8
2.2.2 İşletim Koşulları	12
2.2.3 Proses Kontrolü	18
2.2.4 Proses Stabilitesini ve Metan Verimini Arttırmak	31
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	42
3.1 Analitik Yöntemler	42
3.1.1 Kuru Madde (KM) Tayini	42
3.1.2 Uçucu Kuru Madde (UKM) Tayini	42
3.1.3 Toplam Gaz ve Gaz Yüzdelerinin Ölçülmesi.....	43
3.1.4 Gaz Kromatografisi İle Uçucu Yağ Asidi (VFA) Analizi.....	43

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.5 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Ölçümü.....	44
3.1.6 Amonyum Azotu Tayini	44
3.1.7 İz Element Tayini	44
3.2 Reaktör Düzenekleri	45
3.2.1 Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Setlerinin Kurulması	45
3.2.2 Kuru Fermentasyon Reaktör Düzenegi	53
3.3 Hohenheim Üniversitesinde Gerçekleştirilen Kuru Fermentasyon Denemeleri	57
3.3.1 Hammadde ve inokulum temini	57
3.3.2 Reaktör Düzenekleri	58
4. BULGULAR.....	64
4.1 Hammadde Karakterizasyonu.....	64
4.1.1 Kurutulmuş Hammadde Kullanımının Anaerobik Biyogaz Üretimine Etkisinin İncelenmesi için Kurulan BMP Reaktörleri.....	64
4.1.2 Optimum Substrat ve İz Element Bileşiminin Belirlenmesi için Kurulan BMP Reaktörleri	65
4.1.3 Kuru Fermentasyon Denemeleri.....	66
4.2 BMP Deneme Sonuçları	69
4.2.1 Kurutma İşleminin Biyogaz Üretim Potansiyeli Üzerine Etkisinin İncelenmesi Çalışma Sonuçları.....	69
4.3 Box-Behnken İstatistiksel Analiz Metodu Çalışmaları Sonuçları	75
4.3.1 Anaerobik Çürütme Proseslerinde Optimum Substrat Bileşiminin Belirlenmesi Çalışma Sonuçları.....	75
4.3.2 Optimum İz Element (Fe, Co, Zn, Al, Ni, W ve Se) Bileşiminin Belirlenmesi Çalışma Sonuçları.....	86

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.4 Pilot Ölçek Kuru Fermantasyon Sonuçları	102
4.5 Hohenheim Üniversitesinde Gerçekleştirilen Kuru Fermantasyon Denemeleri	116
4.5.1 Hammadde Karakterizasyonu.....	116
4.5.2 Pilot Ölçek Kuru Fermantasyon Besleme Sonuçları	117
5. TARTIŞMA	128
6. SONUÇ	138
7. ÖNERİLER.....	141
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	144
TEŞEKKÜR	154
ÖZGEÇMİŞ.....	155

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Anaerobik çürütme prosesinin basamakları	4
2.2 Kuru fermentasyon sistemlerinin sınıflandırılması ve örnek endüstriyel proses konfigürasyonları	19
2.3 BEKON proses konfigürasyonu	21
2.4 BIOCEL proses konfigürasyonu	21
2.5 GICON proses konfigürasyonu	22
2.6 DRANCO proses konfigürasyonu	29
2.7 KOMPOGAS proses konfigürasyonu	30
2.8 VALORGA proses konfigürasyonu	31
3.1 Set 1 ve Set 2 BMP reaktörlerinin içeriği.....	48
3.2 Kuru fermentasyon reaktör düzeneğinin iç ve dış görünüşleri	53
3.3 Kuru fermentasyon reaktör düzeneklerinde kullanılan sepet sistemleri.....	54
3.4 Reaktöre yüklenen optimum karışımın sepet sistemi içerisindeki konumlandırılışı.....	56
3.5 Reaktöre yüklenen optimum karışımının üzerine tabaka şeklinde eklenmiş çam kabuklarının görüntüsü	56
3.6 Hohenheim Üniversitesinde kullanılan reaktör düzeneği.....	58
3.7 Kullanılan 6 adet 50 L'lik anaerobik reaktör sistem düzeneği ve sepet sistemleri	59
4.1 Termofilik şartlarda gerçekleştirilen substraların kurutulmasının etkisinin incelendiği setlerde anaerobik biyogaz üretim sonuçları.....	70
4.2 Set1 ve Set2 ortalama biyogaz L/kg oKM değerleri	72
4.3 Box Behnken dizayn programı ile optimum substrat kompozisyonunun belirlenmesinde BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz değerleri (L/kg oKM)	77
4.4 Substratların tek başına termofilik şartlarda birim biyogaz üretim miktarları (Reaktör 27, 28, 29 ve 30).....	80
4.5 Box-Behnken kentsel atık ve büyükbaş hayvan atığı etkisi (Ekmek ve ZKS=0.5 g).....	81
4.6 Box-Behnken kentsel atık ve büyükbaş hayvan atığı etkisi (Ekmek ve ZKS=0 g).....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.7 Box-Behnken ekmek ve büyükbaş hayvan atığı etkisi (Kentsel ve ZKS=0.5 g)	82
4.8 Box-Behnken ZKS ve kentsel atık ikili etkisi (ekmek ve büyükbaş=0 g)	83
4.9 Box-Behnken ZKS ve ekmek atıkları ikili etkisi (kentsel atık ve büyükbaş=0 g)	84
4.10 Box-Behnken optimizasyon sonuçları (I).....	84
4.11 Box-Behnken optimizasyon sonuçları (II)	85
4.12 Box Behnken dizayn programı ile optimum iz element içeriğinin belirlenmesinde BMP reaktörlerinden (Reaktör 1-20) zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz değerleri (L/kg oKM)	87
4.13 Box Behnken dizayn programı ile optimum iz element içeriğinin belirlenmesinde BMP reaktörlerinden (Reaktör 21-40) zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz değerleri (L/kg oKM)	89
4.14 Box Behnken dizayn programı ile optimum iz element içeriğinin belirlenmesinde BMP reaktörlerinden (Reaktör 41-57) zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz değerleri (L/kg oKM)	91
4.15 Optimum atık içeriğinin VM bazal ortamının kullanıldığı reaktörde (R-VM) termofilik şartlarda birim biyogaz üretim miktarları.....	93
4.16 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (Al ve Fe etkisi).....	96
4.17 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (Al ve Se etkisi).....	96
4.18 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (Fe-Co ve Fe-Ni etkisi)	97
4.19 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (Zn ve Co)	98
4.20 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (optimizasyon sonuçları)	99
4.21 Islak madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (optimizasyon sonuçları)....	101

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.22 Kuru fermentasyon denemelerinin iz element ilavesiz ilk setinde (SET1) kümülatif biyogaz değerleri	102
4.23 KF denemelerinin iz element ilavesiz ikinci setinde (SET2) kümülatif biyogaz değerleri .	106
4.24 KF denemeleri SET1 ve SET2’de perkolasyon tankı ve KF reaktöründe biyogaz üretim yüzdeleri	110
4.25 KF denemeleri SET1 ve SET2’de perkolasyon tankı ve KF reaktöründe %CH ₄ değerleri	111
4.26 Kuru fermentasyon denemelerinin iz element ilaveli ilk setinde (SET3) kümülatif biyogaz değerleri	112
4.27 Optimum inokulum/substrat oranının bulunmasıyla amacıyla işletilen deneme setinde kümülatif biyogaz değerleri.....	118
4.28 Optimum inokulum/substrat oranının bulunmasıyla amacıyla işletilen deneme setinde %CH ₄ oranları ölçüm sonuçları	119
4.29 Optimum sıcaklık koşulunun belirlenmesi amacıyla işletilen deneme setinde kümülatif biyogaz değerleri	122
4.30 Optimum sıcaklık koşulunun belirlenmesi amacıyla işletilen deneme setinde %CH ₄ oranları ölçüm sonuçları	123
4.31 Hohenheim Üniversitesinde gerçekleştirilen pilot ölçek kuru fermentasyon denemelerinde birim biyogaz üretimi sonuçları.....	126

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kuru ve ıslak fermentasyon proseslerin avantaj ve dezavantajları.....	7
2.2 Organik atıkların teorik biyogaz ve metan verimleri.....	9
2.3 Kuru fermentasyon sistemlerinin sınıflandırılması ve karşılaştırılması	19
2.4 Endüstriyel proses konfigürasyonlarının karşılaştırılması	31
2.5 Ko-substrat ile ilgili yapılan çalışma örnekleri	35
2.6 İz elementlerin anaerobik çürütmedeki görevleri.....	37
2.7 İz elementlerin uyarıcı ve inhibe edici konsantrasyonları	38
3.1 Kesikli reaktörlerdeki substrat miktarları	46
3.2 BMP denemesi için hazırlanan bazal ortam içeriği	47
3.3 Box-Behnken deneysel dizaynında kullanılan substratlar ve maksimum minimum ıslak konsantrasyon değerleri.....	49
3.4 Box-Behnken tasarımından elde edilen deneysel tasarım tablosu (optimum atık bileşimi)....	49
3.5 Box-Behnken deneysel dizaynında kullanılan iz elementlerin maksimum ve minimum ıslak konsantrasyon değerleri.....	51
3.6 Box-Behnken tasarımından elde edilen deneysel tasarım tablosu (iz element etkisi).....	51
3.7 Bazal ortam içeriği.....	53
3.8 Kuru fermentasyon denemelerindeki optimum substrat bileşenlerinin yüzde oranları ve 11 kg besleme için içeriği.....	55
3.9 Optimum inokulum/substrat oranının bulunması amacıyla planlanan ilk deneme setleri.....	60
3.10 Optimum inokulum/substrat oranının belirlendiği ilk KF sisteminde reaktör düzeneklerine eklenmesi gereken ve eklenen miktarlar	61
3.11 Optimum sıcaklık koşullarının bulunması amacıyla planlanan ikinci deneme setleri	62
3.12 Optimum sıcaklık koşullarının belirlendiği KF sisteminde reaktör düzeneklerine eklenmesi gereken ve eklenen miktarlar.....	62
4.1 Set1’de kullanılan substratlara ait kuru ve uçucu kuru madde oranları	64
4.2 Set2’de kullanılan substratlara ait kuru ve uçucu kuru madde oranları	64

TABLOLAR DİZİNİ (devam)

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.3 Box-Behnken denemelerde kullanılan substratların karaktersizyon sonuçları.....	65
4.4 Box-Behnken denemelerde kullanılan substratların iz element içeriği	65
4.5 Kuru fermentasyon denemelerinde kullanılan substratlara ve optimum karışıma ait KM ve UKM miktarları	67
4.6 Kuru Fermentasyon denemelerinde kullanılan substratların karakterizasyon sonuçları	67
4.7 KF denemelerinde kullanılan çam kabuklarının tek ve çam kabuğu eklenmiş haliyle optimum karışımın kuru ve uçucu kuru madde oranları	68
4.8 Set1 ve Set2'e ait biyogaz üretim potansiyelleri	73
4.9 "Design Expert Box Behnken" dizayn analizinde L/kg oKM ve L/kg ıslak biyogaz verimleriyle birlikte deney reçetesi	76
4.10 BMP test süresince reaktörlere ait %CH ₄ oranları ölçüm sonuçları	93
4.11 "Design Expert Box Behnken" dizayn analizinde L/kg oKM ve m ³ biyogaz/ıslak ton biyogaz verimleriyle birlikte deney reçetesi.....	95
4.12 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretimine göre önerilen ilk 3 optimizasyon reçetesi içerikleri.....	99
4.13 Islak madde başına biyogaz üretimine göre önerilen ilk 3 optimizasyon reçetesi içerikleri	101
4.14 Kuru fermentasyon denemelerinin ilk setinin (SET1) çalışma sonuçları.....	104
4.15 KF SET1'de kullanılan çam kabuklarının tek ve çam kabuğu eklenmiş haliyle optimum karışımın kuru ve uçucu kuru madde oranları	105
4.16 Kuru fermentasyon denemelerinin ikinci setinin çalışma sonuçları.....	108
4.17 KF SET2'de kullanılan çam kabuklarının tek ve çam kabuğu eklenmiş haliyle optimum karışımın kuru ve uçucu kuru madde oranları	109
4.18 Kuru fermentasyon denemelerinin iz element ilavesiz birinci ve ikinci setinde (SET1 ve SET2) KF reaktör ve perkolasyon tankına ait %CH ₄ oranları ölçüm sonuçları	110

TABLOLAR DİZİNİ (devam)

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
4.19 İz element takviyesiz KF SET1 ve SET2’de ölçülen pH değerleri	112
4.20 Kuru fermentasyon denemelerinin iz element ilaveli setinde (SET3) KF reaktör ve perkolasyon tankına ait %CH ₄ oranları ölçüm sonuçları	113
4.21 Kuru fermentasyon denemelerinin iz element takviyeli setinin (SET3) çalışma sonuçları	114
4.22 KF SET3’te kullanılan çam kabuklarının tek ve çam kabuğu eklenmiş haliyle optimum karışımın kuru ve uçucu kuru madde oranları	116
4.23 İz element takviyeli KF SET3’te ölçülen pH değerleri	116
4.24 Kullanılan substrat ve inokulum ait kuru ve uçucu kuru madde oranları.....	117
4.25 Optimum inokulum/substrat oranının bulunmasıyla amacıyla işletilen deneme setinin çalışma sonuçları	120
4.26 Optimum sıcaklık koşulunun bulunmasıyla amacıyla işletilen deneme setinin çalışma sonuçları	124
4.27 Hohenheim Üniversitesinde gerçekleştirilen pilot ölçek kuru fermentasyon denemelerinin çalışma sonuçları	127

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AÇ	Anaerobik Çürütme
BMP	Biyokimyasal Metan Potansiyeli
CSTR	Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör (Continious Stirred Tank Reactor)
FA	Serbest Amonyak (Free Ammonia)
FW	Gıda Atığı (Food Waste)
HRT	Hidrolik Alıkonma Süresi (Hydraulic Retention Time)
K-AÇ	Kuru Anaerobik Çürütme
KKAOF – OFMSW	Kentsel Katı Atıkların Organik Fraksiyonları
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KM	Kuru Madde
L	Litre
ml	Mililitre
oKM – UKM	Organik Kuru Madde – Uçucu Kuru Madde
OLR	Organik Yükleme Hızı (Organic Loading Rate)

SCOD	Çözünebilir Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TAN	Toplam Amonyak Azotu
TCOD	Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
VFA	Uçucu Yağ Asidi (Volatile Fatty Acids)
ZA	Zirai Atık
ZKS	Zeytin Karasuyu

1. GİRİŞ

Küresel olarak enerji, hane halkı, ticari ve endüstriyel faaliyetlerin yürütülmesi için anahtar bir faktördür. Birincil enerji kaynağı olarak kömür, petrol vb. geleneksel kaynaklara bağımlılık, ekolojik dengesizlik, iklim değışiklikleri, sağlık tehlikeleri ve doğal kaynakların bozulmasına yol açmıştır. Küresel enerji tüketiminin %80'inden fazlası bu kaynaklardan sağlanmaktadır. Nüfustaki hızlı artış ve fosil yakıtların önemli ölçüde yanması, sera gazı emisyonları nedeniyle küresel ısınmanın artmasına katkıda bulunmuştur. Küresel enerji ihtiyacının 3 ile 7 kat artacağını ve en fazla artış gelişmekte olan ekonomilerden beklenmektedir ve bu sorunlar yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır.

Ülkemizde ise üretilen enerjinin 3 katı tüketilmektedir ve enerji konusunda dışa bağımlılık %70 üzerindedir. Kyoto protokolünde imzası bulunan ülkemizin karbondioksit emisyonunu azaltacak yenilenebilir enerjilere yönelmesi gerekmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam enerji içindeki payı günümüzde yaklaşık %5,5 civarında, biyokütlenin payı ise sadece %3 civarındadır. Yenilenebilir enerji kaynaklardan olan biyogaz termik ve biyolojik gazifikasyon olmak üzere iki yoldan elde edilmektedir. Anaerobik çürütme olarak da adlandırılan biyolojik gazifikasyon ile hem biyoenerji üretimi (biyometan) gerçekleşirken hem de atık arıtımı ve değerlendirilmesi söz konusudur.

Biyogaz, %60 metan, %39 karbondioksit ve kalan %1'lik kısımda su buharı, hidrojen sülfür ve diğer bazı gazlar bulunduran bir karışımıdır. %99'un üzerinde metana saflaştırıldığında, biyometan olduğu bilinen doğal gazla özdeşleşir. Yapılan araştırmalara göre ülkemizin toplam doğal gaz kullanımının yaklaşık %90'ı biyogazdan temin edilebilir gözükmektedir. Diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında, metan az atmosferik kirletici üretir ve birim enerji başına daha az karbondioksit üretir.

Enerji bitkilerinin ve organik atıkların anaerobik çürütme yoluyla metan üretimi, yenilenebilir hammaddelerden temiz bir yakıt temin ederek toplum yararına olup atıkların

değerlendirilmesinde önemli bir prosestir fakat biyogaz üretim miktarı ve kalorifik değeri, birçok çalışma parametresinden, yani sıcaklık, pH, karıştırma ve kullanılan substrat içeriğinden etkilenmektedir. Bu amaçla bu parametreler öncelikle küçük ölçeklerde optimize edilmeli ve belirlenen sonuçlara göre büyük ölçekli çalışmalara geçilmelidir.

Bu tezde organik atıklardan (kentsel katı atıklar, ekmek atıkları, zeytin karasuyu, büyükbaş hayvan gübresi) termofilik şartlarda biyometan üretiminin araştırılması ve atıklar için optimum substrat oranının bulunması ve iz element etkisinin değerlendirilmesi için demir (Fe), kobalt (Co), çinko (Zn), alüminyum (Al), nikel (Ni), tungsten (W) ve selenyum (Se) mikro nutrientlerin optimum konsantrasyonlarının belirlenmesi ile son olarak belirlenen en iyi organik madde karışımı ve optimum iz element konsantrasyonu için optimum şartlarda, pilot ölçekli yüksek katı maddeli özgün biyoproses konfigürasyonu kullanımı ile biyometan üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

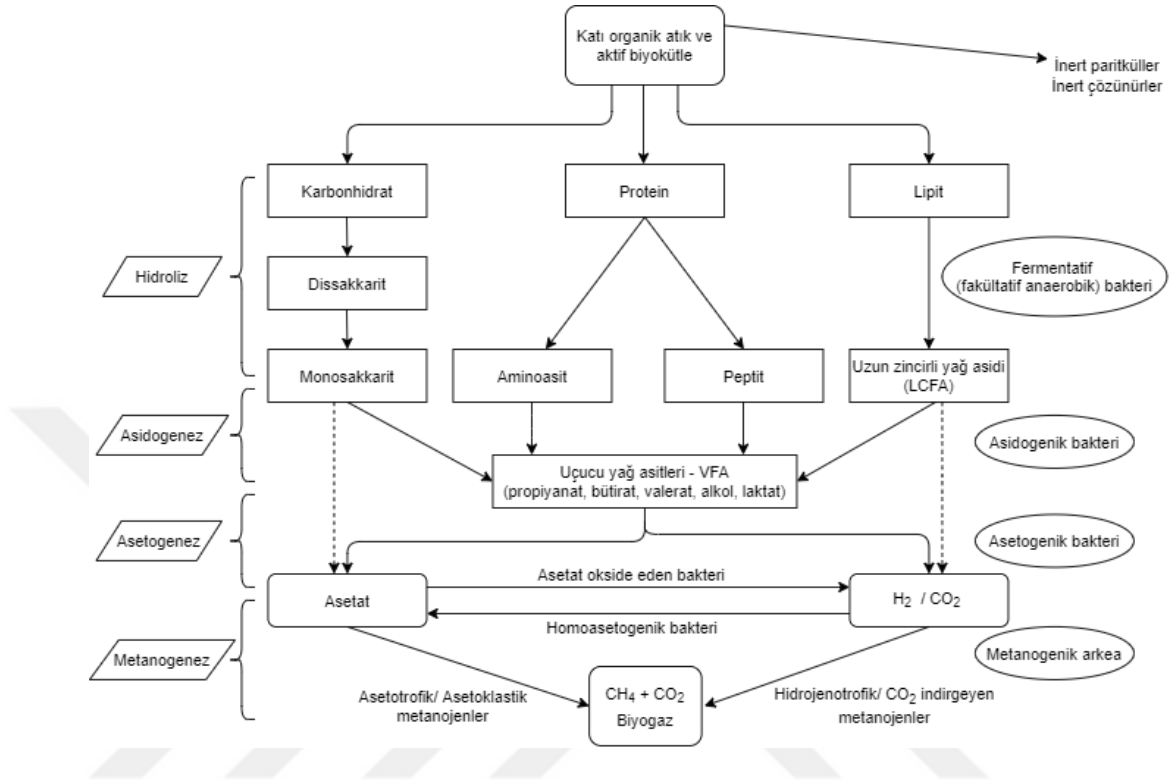
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Anaerobik Çürütme Prosesi

Anaerobik çürütme (AÇ), en genel ifadesiyle organik maddelerin çeşitli anaerobik mikroorganizmalar tarafından oksijen olmadan parçalandığı çok basamaklı bir biyokimyasal süreçtir (Elango vd., 2007; Farrow, 2016). Yüksek metan içerikli biyogaz üretimiyle çevre kirliliğini azaltan yenilenebilir enerji kaynağı yaratılır ve toprak şartlandırıcı olarak potansiyel uygulamalara sahip kısmen stabilize edilmiş organik bir malzeme sağlayarak organik atıkların değerlendirilmesini sağlayan biyokimyasal bir arıtma teknolojisidir (Ma vd., 2019; Vicente Pastor-Poquet vd., 2018).

Aerobik çürütme ile karşılaştırıldığında, anaerobik işlem havalandırma için gereken enerjiden tasarruf sağlar, çok daha az çamur üretir (neredeyse 50 kat daha az) ve ayrıca enerji açısından zengin bir biyogaz üretir (yaklaşık %50 metan içerir). Organik maddenin anaerobik bozunumu, *Bacteria* ve *Archaea* mikrobiyal türleri tarafından yürütülen dört adıma ayrılabilir (G. Merlin ve H.Boileau, 2013).

AÇ sırasında meydana gelen birincil biyokimyasal reaksiyonlar şunlardır: hidroliz, asidogenez, asetogenez ve metanogenez (Farrow, 2016). Bu anaerobik süreç boyunca asitleme aşamasında hidrojen üreten bakteriler ve hidrojen tüketen bakteriler arasında yarar ilişkisi bulunmaktadır. Buna “sintropik ilişki” denmektedir ve iki mikroorganizmanın bulunduğu ortamda bir mikroorganizma varlığının diğerinin faaliyetlerine bağlı olması olarak tanımlanabilir. Genel olarak hidrolize ve fermente edici bakteriler, zorunlu hidrojen üreticisi asetojenik bakteriler ve metanojenik mikroorganizmalar olarak üç fonksiyonel grup bulunmaktadır (G. Merlin ve H.Boileau, 2013).



Şekil 2.1 Anaerobik çürütme prosesinin basamakları

2.1.1 Hidroliz

Mikroorganizmaların enzimleri hücre dışına salgılanır ve hücre dışında fakültatif anaerobik mikroorganizmalar tarafından kompleks bileşikler daha basit yapılara parçalanır. Bu metabolik aktivite sonunda lignin ve vakslar dışında ortamdaki kompleks moleküllerin çoğu parçalanarak oligomerler ve monomerlere dönüşür (Yebo Li vd., 2011).

İlk aşamada su oranı yeterli seviyeye geldiğinde kimyasal bağlar koparılır, böylece karbonhidratlar basit şekere, proteinler aminoasitlere ve yağlar da yağ asitlerine parçalanır. Substrat miktarı, reaksiyonun hızını etkiler (Farrow, 2016).

Hidroliz bir hız belirleme aşaması olabilir, ancak daha önceki araştırmalar, metanogenezin hidrolitik/metanogenik mikroorganizmalara oranına bağlı olarak bir hız belirleme aşaması olarak var olabileceğini göstermiştir (Meegoda vd., 2018).

Hidroliz hızını etkileyen en önemli faktörler pH ve sıcaklıktır (Yıldız vd., 2009).

2.1.2 Asidogenez ve Asedogenez

Hidrolizde oluşturulan basit yapılı moleküller hidrojen, alkol (örn. metanol) ve uçucu yağ asitlerine (örn. Laktik ve bütirik asitler) dönüştürülür (Yıldız vd., 2009). Asidojenler (fermentatif bakteriler) ayrıca indirgenmiş bileşikler organik asitler, hidrojen (H₂) ve karbon dioksit (CO₂) dönüştürür. Organik asitler ve ayrıca uzun zincirli yağ asitleri, asetojenikler tarafından asetat, H₂ ve CO₂ üretmek için oksitlenir (Farrow, 2016).

İndirgenen moleküller doğrudan metan üreten mikroorganizmalar tarafından kullanılmaz bu yüzden çeşitli modifikasyonlar gerekir. Bu aşamada (asetogenez) moleküller fermentatif bakterilerce hidrojen, karbondioksit ve asedik aside dönüştürülür. Normal koşullarda asetojenik mikroorganizmalar enerji üretmezler (Yebo Li vd., 2011).

Basit moleküllerin parçalanması karbondioksit, hidrojen, alkoller, organik asitler, azot ve kükürt içeren bazı organik maddeler oluşur, asit oluşumu iyonlar sayesinde dengede tutulur. Bu reaksiyonlarda moleküllerin çoğu, doğrudan olmasa da metan üretiminde rol oynamaktadır (Bryant, 1979).

Ortamda hidrojen birikimi bütirik ve propiyonik asit oksidasyonunda görev alan asetojenik bakterileri inhibe etmektedir bu yüzden bu bakteri türü ve hidrojen üreten bakteriler için hidrojen kısmi basıncı düşük değerlerde tutulmalıdır (Meegoda vd., 2018).

2.1.3 Metanogenez

Metanogenez, erişilebilir ara maddelerin metan üretmek için metanojenik mikroorganizmalar tarafından tüketildiği anaerobik çürütmenin son aşamasıdır (Meegoda vd., 2018).

İnhibitör maddelere en duyarlı grup olan metanojenler, metan (CH₄) üretmek için asetat, H₂ ve CO₂'yi işlemektedir. Asetatın CH₄ ve CO₂'ye dönüştürüldüğü işlem olan asetoklastik

metanogenez, toplam metan üretiminin yaklaşık %70'inden sorumludur. CH₄'ün geri kalan kısmı, hidrojenotrofik metanojenler yoluyla H₂ ve CO₂'den türetilir (McVoitte ve Clark, 2019).

Organik substratların hidrolizi ve asidojenik fermantasyonu, asetogenik ve metanogenik aşamalara kıyasla hızlıdır. Metanogenik arke, amonyak dahil olmak üzere çeşitli maddelere karşı oldukça duyarlıdır ve bunun tarafından inhibe edilebilir. Amonyak birikimi, sonuçta çürütücü instabilite ve başarısızlığa neden olabilen metanojenik mikrobiyal stresle sonuçlanabilir (Farrow, 2016).

Dengeli bir prosesin gerçekleşmesi için basamaklardaki degradasyon hızları eşit olmalıdır. İlk basamak hızlı gerçekleşirse asit konsantrasyonu artarak pH değeri 7'nin altına düşer ve metanojenik mikroorganizmalar inhibe olur. Dolayısıyla hız belirleyici basamak kullanılan substrat çeşidiyle ilişkilidir. Örneğin selüloz gibi bileşenlerin monomerlerine yıkımı daha yavaş gerçekleştiğinden bu durumda hidroliz basamağı hız sınırlayıcıdır. Bununla birlikte, kuru AÇ sistemlerinin performansı birikmiş amonyak veya VFA'lar tarafından kolayca engellenebilir (Ahn ve diğerleri, 2010). Dahası, yüksek KM koşullarında daha düşük kütle aktarım verimliliği, AÇ sırasında hız sınırlayıcı adım olarak kabul edilen hidroliz için daha uzun tutma süresi sağlayacaktır (Yuan vd., 2017).

Özellikle bu prosesin dengeli işleyişi için mikroorganizmalar, katılar, sıvılar ve gazların ana dört aşaması arasındaki etkileşimler hakkında bilgi sahibi olmak ve parametrelerin takibi oldukça önemlidir (Vicente Pastor-Poquet vd., 2018).

2.2 Kuru Fermentasyon (Kati Hal Anaerobik Çürütme)

Anaerobik çürütme sistemlerinde kullanılan organik atığın karakteristik özelliklerine göre doğrudan veya dolaylı bir şekilde etkilenmektedir. Bu sistemlerde toplam katı (KM) konsantrasyonu, etkinlik değerlendirmesinde en önemli parametrelerden biridir. Substratın kuru madde içeriğine bağlı olarak < % 10, 10-15 veya > % 15 olduğu durumlarda sırasıyla ıslak, yarı kuru ve kuru anaerobik çürütme olarak üç gruba ayrılmaktadır (E. Zhang vd., 2018).

Kuru fermentasyon terimi yanlış anlaşılmaya müsait bir ifadedir. Her biyolojik proseste olduğu gibi bu süreçte de su oldukça önemli bir parametre olarak rol almaktadır. Tüm anaerobik bakteriler faaliyetlerinin gerçekleştirebilmek için substratın sıvı fazda olduğu likit ortamlarda aktif haldedir (G. Merlin ve H.Boileau, 2013).

Literatürde bu terim hem kuru fermentasyon (dry fermentation) (Du vd., 2018; Jiao vd., 2018; Matheri vd., 2018; Rocamora vd., 2020; Taherzadeh, Mohammad J., Bolton, K., Wong, J., Pandey, 2019), hem de katı hal anaerobik çürütme (solid-state anaerobic digestion) (Carlos-Pinedo vd., 2019; Yebo Li vd., 2011; McVoitte ve Clark, 2019; Pezzolla vd., 2017; Suksong vd., 2019) olarak ifade edilmektedir. İlk çalışmalar 1980 yılında Cornell Üniversitesinde başlamış olup hala devam etmektedir, son yıllarda özellikle Almanya ve Avrupa’da garaj tipi kuru fermentasyon sistemleri yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır (Ling vd., 2012.; Matheri vd., 2018).

Islak ve kuru fermentasyon sistemlerinin avantajları ve dezavantajları karşılaştırılmalı olarak Tablo 2.1 ‘de verilmiştir.

Tablo 2.1 Kuru ve ıslak fermentasyon proseslerin avantaj ve dezavantajları (Angelonidi ve Smith, 2015; Arelli vd., 2018; Fernández-Rodríguez vd., 2013; Karthikeyan ve Visvanathan, 2013; Kothari vd., 2014; J. Li vd., 2014; Matheri vd., 2018)

Parametre	Kuru AÇ	Islak AÇ
Kuru madde içeriği (KM)	%20-40	< % 15
Substrat	Örn; KKAOF, tarımsal atıklar (hidrofobik substratlar da kullanılabilir)	Örn; atıksu çamuru
Su ihtiyacı	Düşük miktarda su ilavesi	KM değerinin belli bir seviyeye getirilmesi ve sabit tutulması için yüksek miktar
Karıştırma	Daha az hareketli parça	Karıştırma gerekli
İnhibitörlerin dağılımı	Karıştırmanın az olması sebebiyle düşük dağılım (kütle transferinin düşük olması sebebiyle VFA birikebilir)	Yüklemelere duyarlı olarak daha fazla dağılım
Organik yükleme hızı - OLR (kg oKM/ m ³ gün)	Yüksek (5-15)	Düşük (<5)
Hidrolik alkonma süresi – HRT (gün)	14-60	25-60
Hacim	Düşük reaktör hacmi	Reaktör hacimleri daha fazla

Enerji gereksinimi	Gerekli ısıtmanın az olma sebebiyle enerji tasarrufu	Yüksek ısıtma gerekliliği
Inokulum gereksinimi	Yüksek	Düşük
Başlangıç performansı	Zayıf	Yüksek
Proses tasarımı	Daha basit tasarım fakat yükleme-boşaltma işlemlerinde teknoloji gerekliliği	Karıştırıcı, pompa gibi elemanların bulunması
Maksimum biyogaz verimi (m ³ CH ₄ / kg oKM)	0.622 (DRANCO)	0.417 (WASSA)
Biyogaz üretimi	Reaktör başına yüksek hacimsel metan verimi	Reaktör başına daha düşük hacimsel metan verimi
UKM kaybı	%40-70	%40-75
Besleme	Kesikli ve sürekli	Sürekli
Nihai ürün susuzlaştırma	Nihai ürün katı olduğu için susuzlaştırmaya gerek yok (toprak şartlandırıcı ve pelletize yakıt olarak kullanım)	Katı-sıvı fazında bulunması sebebiyle susuzlaştırma prosesi masrafı var.
Atıksu ve kompost	Daha az atıksu ve daha çok kompost	Atıksu fazla ve kompost miktarı az
Nihai ürün karakteristiği ve kalitesi	Daha stabil	UKM değerleri yüksek olduğu için stabilitesi daha az
Operasyon modu	Tek kademeli, iki kademeli ve çok kademeli	Tek kademeli, iki kademeli ve çok kademeli
Endüstriyel proses konfigürasyonları	DRANCO, Kompogas, VALORGA, BIOCEL, GICON, BEKON	BTA, KCA, BIOSTAB, WAASA, VPF
Maliyet	Düşük	Yüksek

Farklı kaynaklardan gelen katı atıkların bileşimi ve karakteristikleri bu prosesin başlangıç performansı, bekleme zamanı, biyogaz verimi, toplam ve uçucu katıların dönüşüm oranını etkiler. Katı fermentasyon sistemlerinde biyogaz oluşumu; substrat türü ve bileşimi, mikrobiyal bileşim, sıcaklık, nem ve biyoreaktör tasarımı gibi birçok faktörden etkilenir. Çürüme yavaştır ve mikroorganizmaların substrat bileşiminde veya sıcaklık seviyesinde bir değişiklik meydana geldiğinde yeni büyüme koşullarına uyum sağlaması en az 15-20 gün sürer (G. Merlin ve H.Boileau, 2013).

2.2.1 Kullanılan Organik Atığın Karakteristik Özellikleri

➤ İçerik (Karbon Kaynağı)

Tüm biyokütle türleri, ana bileşenler olarak karbonhidratlar, proteinler, yağlar, selüloz ve hemiselülozlar içerdikleri sürece biyogaz üretimi için substratlar olarak kullanılabilir. Farklı karbon kaynağı türleri farklı mikroorganizma gruplarını desteklemektedir. (Weiland, 2010).

Yağlar en yüksek biyogaz verimini sağlar, ancak zayıf biyoyararlanımlarından dolayı uzun bir tutma süresi gerektirir. Karbonhidratlar ve proteinler çok daha hızlı dönüşüm oranları gösterir, ancak daha düşük gaz verimi gösterir (Weiland, 2010).

Lifli bileşenler olarak yapısal lignoselülozik içerik daha az çözünürlüğe sahiptir. Sonuç olarak, farklı hammadde karbonhidrat, protein ve lipit miktarına bağlı olarak farklı metan potansiyeline sahip olacaktır. Karbonhidratlar ve proteinlerle karşılaştırıldığında, lipitler metan üretimi için caziptir, çünkü bu tür organik malzeme genellikle yüksek teorik metan potansiyeli ile ilişkilidir.

Li vd. (2017) mezofilik katı fermentasyon sisteminde hammadde olarak gıda atığı kullanarak karbonhidrat (CA), protein (CP) ve lipitin (EE) optimum bir bileşim oranını belirlediler ve sonuçlara CA – CP – EE oranının 1.4: 0.9: 1 'den daha yüksek (CA% 8.3'den yüksek, CP % 5.0'dan düşük ve EE% 5.6'dan düşük) olması yüksek metan verimi için etkili olabilir. Bununla birlikte, yüksek miktarda protein içeren atıkların büyük miktarda azotu vardır ve bu nedenle daha düşük bir C/N oranını telafi etmek için yüksek miktarda karbonhidratlı atık kullanılarak birlikte çürütme yapılması önerilir (Yangyang Li vd., 2017).

Tablo 2.2 Organik atıkların teorik biyogaz ve metan verimleri (Carlos-Pinedo vd., 2019; Weiland, 2010)

	Biyogaz İçeriği (L/kg UKM)	%CH₄	%50 metanizasyon için gerekli süre (gün)
Lipidler	1200-1250	67-68	14.8
Proteinler	700	70-71	5.9
Karbonhidratlar	780-800	50	3

➤ ***C/N oranı***

Hem karbon hem de azot mikrobiyal hücre büyümesi ve işleyişi için hayati öneme sahiptir. Hammaddede bulunan azot amino asitlerin, proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezini kolaylaştırırken, karbon mikroorganizmalar için yapısal birim ve enerji kaynağı olarak işlev görür. Hammaddede bulunan organik azotun bir kısmı amonyağa dönüştürülür. Çürütücüde üretilen amonyak ayrıca fermentatif bakteriler tarafından üretilen uçucu asitleri nötralize etmeye yardımcı olur ve pH'ı nötr aralıkta tutmaya yardımcı olur (Taherzadeh, Mohammad J., Bolton, K., Wong, J., Pandey, 2019).

Hammadde toplam organik karbon (TOK), toplam azot (TN) ve bunların oranı anaerobik çürütmede kritik süreç parametreleridir. Literatürlerin çoğu, bir AÇ sisteminde anaerobik bakteri üremesi için 20/1 ile 30/1 arasındaki bir C/N oranını optimal optimum 25/1 oranında önerir. Uygun olmayan C/N oranları, yüksek toplam amonyak azotu (TAN) ve/veya yüksek VFA birikimi ile sonuçlanabilir. TAN ve VFA'lar hem AÇ sürecinde önemli ara ürünler ve potansiyel inhibitörlerdir. C/N oranının 25'ten yüksek olduğu durumlarda, metanojenler hızlı bir şekilde azot tüketir, karbon kaynağının kullanılması daha uzun süre sürer ve bu da HRT'nin artmasına sebep olur ve daha düşük bir C/N oranı amonyak birikimine ve pH'ın 8.5'ten fazla olmasına neden olarak metanojenik bakteriler için toksik etki yaratır bu da daha düşük gaz verimi ile sonuçlanır (Carlos-Pinedo vd., 2019; Matheri vd., 2018).

En uygun C/N oranı, kullanılacak hammadde türüne göre değişir. Fermantasyon aşamasında üretilen VFA'ların birikimini en aza indirmek ve proses stabilitesini ve biyogaz verimini arttırmak için optimal bir C/N oranı gereklidir. Örneğin büyükbaş dışkısı, tavuk dışkısı ve pirinç samanının birlikte çürütmesi için mezofilik ve termofilik sindiricilerle yapılan bir çalışmada, mezofilik reaktörlerde 25:1, termofilik reaktörlerde 35:1 oranlarında optimum metan potansiyeli ve azaltılmış amonyak inhibisyonu gözlenmiştir (Meegoda vd., 2018).

Bir veya diğer bileşeni dengelemek için yardımcı substratların eklenmesi, kararlı çürüme ve optimal orana ulaşmak için yaygın bir uygulamadır (Karthikeyan ve Visvanathan, 2013). Örneğin

uygun C/N oranları, tarımsal atıklar gibi karbon bakımından zengin hammaddeleri hayvan gübresi gibi azot bakımından zengin hammaddelerle birlikte çürütürerek elde edilebilir (Taherzadeh, Mohammad J., Bolton, K., Wong, J., Pandey, 2019).

➤ ***Parçacık boyutu***

Parçacık boyutunu küçültmek hücre içi organik maddelerin salınımı kolaylaştırır ve yüzey alanını arttırdığı için biyokimyasal reaksiyonun kinetiğini artırır. En çok kullanılan ön işlem yöntemlerinden biri olan boyut küçültme biyodönüşüm hızını etkileyip biyogaz üretimini artırırken ayrıca nihai ürün kalitesini de etkiler (Rocamora vd., 2020).

➤ ***Kuru madde ve nem içeriği***

Kuru fermentasyon işlemleri, normal ıslak fermentasyondan daha yüksek KM içeriklerinde çalışır, bu da reaktör hacmi başına daha yüksek miktarlarda atıklarla çalışılmasına izin verir. Azalan su içeriği genellikle gaz ve sıvı difüzyon problemlerinin ve inhibitörlerin birikmesinin bir nedeni olarak kabul edilir. Ayrıca sınırlı bir difüzyon şekeri birikmesine neden olur ve substratların hidrolizini inhibe eder (Carlos-Pinedo vd., 2019). Bunlar da mikrobiyal biyokütlenin substrat mevcudiyetini azaltır ve metabolizmalarını etkiler. Su içeriğindeki bir artışın metan verimini arttırdığını bildirmektedir, çünkü bu artış daha iyi bir homojenizasyon sağlar böylece difüzyon problemlerini azaltır, mikroorganizmalar ve besinler arasındaki etkileşimi artırır (Rocamora vd., 2020).

2008 yılında yapılan bir çalışmada, toplam katı konsantrasyonu %20'den %30'a yükseldiğinde, katı fermentasyon sisteminde KOİ gideriminin %80.69'dan %69.05'e düştüğü bulunmuştur. %30 katı içeriğindeki metan verimi %20 kuru madde içeriğindeki %17 daha azdı (Yebo Li vd., 2011).

Fakat yüksek KM içerikli anaerobik çürütme, daha küçük reaktör boyutları ve daha düşük ısıtma ihtiyaçları nedeniyle özellikle son yıllarda dikkate değer miktarda ilgi görmektedir. Mattheeuws (2011), Avrupa'nın farklı bölgelerindeki katı hal anaerobik çürütme tesislerinin

büyüme eğilimlerini sunmuştur ve buna göre kurulum kapasiteleri son 2005-2010 yılları arasında %72 olarak bulunmuştur. Ayrıca, sürekli sistemlerde yüksek KM içerikli reaktörlerde aynı tutma süresinde çalışan düşük KM içerikli reaktörlere kıyasla daha iyi biyogaz verimleri rapor edilmiştir (Meegoda vd., 2018).

Literatür, kuru fermentasyonda optimum koşullar için nem içeriğinin %60-75 ve ıslak fermentasyonda %85-90 olmasını önermektedir. KKAOF'nin termofilik katı fermentasyonun ıslak fermentasyona göre daha verimli ve kabul edilebilir bir seçenek olduğu kanıtlanmıştır (Panigrahi ve Dubey, 2019).

2.2.2 İşletim Koşulları

➤ *Sıcaklık*

Sıcaklık anaerobik çürütmeyi etkileyen en önemli parametrelerden biridir, çünkü sadece enzimlerin ve koenzimlerin aktivitesini etkilemekle kalmaz, aynı zamanda metan verimini ve nihai ürün kalitesini de etkiler. Genel olarak katı fermentasyon sistemleri mezofilik (20-45°C) veya termofilik (50-65°C) olarak işleme alınırlar. Mezofilik sistemlerde genellikle 35-37°C, termofilik sistemlerde 55°C kullanılmaktadır (Matheri vd., 2018).

Reaktörlerin sıcaklığı çoğunlukla hammadde bileşimine ve reaktörün tipine bağlıdır, ancak literatürden maksimum gaz üretim hızı için sıcaklığın yaklaşık olarak sabit bir seviyede tutulması gerektiği gözlemlenmiştir. Asetik asidin metana dönüşmesi büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır, ancak asetik aside dönüşüm hafif sıcaklık değişimlerinden fazla etkilenmemektedir. Bununla birlikte, Danoso-Bravo vd., mezofilik koşullarda yaklaşık 5°C'lik bir değişikliğin, asidogenez reaksiyon oranında %50 azalmaya neden olabileceği sonucuna varmışlardır (Carlos-Pinedo vd., 2019).

Anaerobik çürütmenin performansı artan sıcaklıkla artar, yüksek metabolik hızları, daha yüksek spesifik büyüme hızları ve yüksek biyogaz üretimi ile birlikte yüksek patojen imha oranları ile termofilik işletimin avantajlarını vurgulamaktadır. Bir çalışmada mezofilik çalışma koşullarında (35°C) %90'luk patojen azalma süresi birkaç günü bulurken termofilik sistemlerde (53°C) %90'luk

oranın sağlanması bir saatten az sürmüştür (Meegoda vd., 2018). Ayrıca termofilik sistemlerde organik katıların daha yüksek oranda dönüştürülebilmesi (yağ asitlerinin dönüştürülmesi mezofilik sistemlerden %25-35 fazla), susuzlaştırma işleminde daha iyi sıvı-katı ayrılması ve mikroorganizmaların üstün büyüme hızı gibi çeşitli avantajları vardır. Mezofilik çürütme ile karşılaştırıldığında, termofilik koşullar daha kısa kalma süresinde daha yüksek gaz üretimi sağlar, bu da daha küçük reaktör hacimleri ve daha yüksek KOİ giderimi sağlar, kuru fermentasyonda net enerji kazanımı %50-75 daha fazladır (Karthikeyan ve Visvanathan, 2013). Hidrolik alıkonma süreleri mezofilik sistemlerde genelde 15-40 gün, termofiliklerde ise 12-14 gündür. Artan sıcaklıklarda gelişmiş performans yaygın olarak rapor edilmiştir, ayrıca reaksiyon daha hızlı gerçekleştiği için gaz üretimi daha hızlıdır. Ayrıca nihai ürün kalitesi termofilik koşullarda daha iyidir (Farrow, 2016).

Daha yüksek yenilenebilir enerji üretimi potansiyeline rağmen, termofilik koşullarda çalışma, daha yüksek enerji gereksinimi ve mikroorganizmalar çevre koşullarındaki değişikliklere daha duyarlı olduğu için daha titiz bir proses kontrolüne ihtiyaç gibi dezavantajlara sahiptir; termofilik koşullarda enerji girdisi daha yüksek olduğu için stabilite daha azdır. Ayrıca bu sistemlerde sıcaklıkla beraber yağ asidi miktarı arttığı için amonyağa karşı hassasiyet fazladır, mikroorganizma popülasyonunda wash-out meydana gelir ve yüksek VFA/alkalinite oranı yüzünden daha iyi tamponlanma gerektirmektedir (Taherzadeh, Mohammad J., Bolton, K., Wong, J., Pandey, 2019). Örneğin, El-Mashad vd., büyükbaş gübresiyle çalışmış ve büyük olasılıkla artan yağ asidi içeriğine bağlı olarak hidrolizin 50-60°C aralığındaki sıcaklıktan olumsuz etkilendiğini tespit etmişlerdir (Carlos-Pinedo vd., 2019).

Organik azot bozunumu ve fosfor asimilasyon oranları da sıcaklıkla artmıştır. Termofilik koşul altında çeşitli avantajlar gözlenmesine rağmen, termofilik işlem mezofilik işlemde daha fazla çevresel değişikliklere daha duyarlı olduğu için bazı dezavantajlar dikkate alınmalıdır. Sıcaklık değişimi oranı 1 °C/gün'ü aştığında sorunlar başlayabilir ve kararlı bir proses sürdürmek için sıcaklıktaki değişimlerin 0.6 °C/gün'den az olması gerekir (C. Zhang vd., 2014). Mezofilik bakteriler ise metan üretiminde önemli bir azalma olmadan +/- 3°C sıcaklık dalgalanmalarını tolere eder (Weiland, 2010).

Termofilik çalışma için gereken ilave ısı miktarı, daha yüksek gaz üretim verimleri ve oranları ile dengelenebilir. Termofilik işletimlerin organik kentsel atıkların çürütmesi için güvenilir ve kabul edilebilir bir seçenek olduğu kanıtlanmıştır. KKAOF işlenmesi için termofilik koşullarda K-AÇ uygulanmasına (55°C) da büyük ilgi vardır. Termofilik koşullarda KKAOF'nin anaerobik çürütmesinde biyogaz verimi, mezofilik koşullardakinden çok daha yüksektir (Yebo Li vd., 2011). Büyük ölçek çalışmalarında ise mezofilik koşullara göre termofilik sistemlerde metan verimi daha yüksektir. Katı fermentasyonda Fernández-Rodríguez vd. (2013), 35°C'ye kıyasla 55°C'de KKAOF'nin çürütmesinde toplam metan üretiminde %27'lik bir artış gözlemlemişlerdir, kinetikteki artışla, aynı üretimi elde etmek için çalışma süresi 40 günden 20 güne inmiştir (Rocamora vd., 2020). Özellikle Avrupa ülkelerinde termofilik katı fermentasyon sistemlerinde son 5 yılda %41 artış görülmektedir.

➤ **pH**

Kuru fermentasyon sistemlerinde çalışma pH'ı 6.5 ve 8 arasındadır fakat optimum aralık 6.8-7.2 olarak kabul edilmektedir (Carlos-Pinedo vd., 2019). Fakat ayrı basamaklarda yer alan mikroorganizmalar, optimum büyüyebilecekleri farklı pH değerlerine ihtiyaç duyarlar. Örneğin hidroliz bakterileri ve asit üreten bakteriler için optimum pH 5.2-6.5'tir. Ancak bu bakteriler bu değerlerin dışında daha yüksek pH değerlerinde de materyalleri dönüştürebilirler fakat faaliyetleri azalır. Asetik asit oluşturan bakteriler ve metanojenik arkeler ise sıcaklık ve pH değişimlerine karşı daha hassas oldukları için mutlaka 6.5-8.2 gibi nötr aralığa ihtiyaç duyarlar (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, 2010). Latif vd. (2017) düşük pH'ın 5-7 pH değerlerinde sürekli anaerobik çürütme üzerindeki etkisini incelemişler, pH 7'de maksimum metan üretimini elde etmişler ve pH düştükçe üretimde bir düşüş gözlemleyerek pH 5.5'te %88 azalma gözlemlemişlerdir (Rocamora vd., 2020).

Biyogaz üretimi sırasında pH'yı etkileyen dört ana reaksiyon bulunmaktadır. Bunlar; organik azotun amonyak olarak serbest kalması, uçucu yağ asitlerinin oluşumu ve tüketilmesi, organik sülfürün bozunarak H₂S'e dönüşmesi ve CO₂ (HCO₃⁻) üretimidir (Carlos-Pinedo vd., 2019). Aşırı birikimi pH'ın düşmesine sebep olmaktadır. Önceki çalışmalar VFA'ların anaerobik çürütücünün

pH'ından önemli ölçüde etkilenebileceğini göstermiştir; düşük pH'ta ana VFA'lar asetik ve bütirik asitler iken, pH 8.0 olduğunda asetik ve propiyonik asit baskın bir rol oynamıştır (C. Zhang vd., 2014). Kuru fermentasyon ile ilgili mevcut çalışmalardan birinde, Di Maria vd. (2017), KKAOF'nin katı fermentasyonun başlangıcında hidroliz ve asidogenez baskın olduğunda, VFA'nın 12.000 mg/l'den fazla biriktiği zaman pH'ın 6.5 olduğunu fakat metanojenik aktivite başladığında VFA konsantrasyonunu 1000 mg/l'ye düşürdüğünde pH'ın 8'e yükseldiğini tespit etmişlerdir (Rocamora vd., 2020).

pH 6.0'ın altında, non-iyonize VFA'lar metanojenleri inhibe eder. Aynı sorun 8.0'den yüksek bir pH değerinde serbest amonyakla da ortaya çıkar. Metanojenler pH dalgalanmalarına karşı daha duyarlı olduklarından ve metanogenez genellikle yüksek oranda çözünen atık akışları için hız sınırlayıcı bir adım olduğundan, nötre yakın bir pH (6.8-7.4) korunmalıdır (Tahezadeh, Mohammad J., Bolton, K., Wong, J., Pandey, 2019).

➤ ***Inhibitör Bileşikler***

Bununla birlikte, bir maddenin inhibe edici konsantrasyonu, toksik maddenin iyonik kuvveti, pH, organik yükleme oranı, sıcaklık, diğer maddelerin varlığı ve toksik maddelerin konsantrasyonunun mikrobiyal biyokütleyle oranına bağlıdır. Tüm mikroorganizmalar metabolizmaları için katyonlar gerektirse de, belirli konsantrasyondaki katyonlar toksiktir. Metanojenler katyonlara karşı asidojenlerden daha duyarlıdır (Tahezadeh, Mohammad J., Bolton, K., Wong, J., Pandey, 2019).

Inhibitör sorunları hem kuru hem de ıslak fermentasyon için yaygındır, kuru sistemler inhibitörlerin birikmesine daha yatkındır. Bu, yüksek OLR ve KM içeriği, düşük karıştırmaya veya hiç karıştırma olmaması ile bağlantılıdır. Bu durum zayıf homojenizasyona neden olur ve yağ asitleri ve amonyak gibi inhibitörlerin birikmesini kolaylaştırır. Fakat kuru fermentasyon sistemleri, inhibitörlere karşı daha yüksek toleransa sahiptir ve inhibitörler olarak daha yüksek VFA veya amonyak konsantrasyonlarında çalışabilirler (Rocamora vd., 2020).

- Yağ asitleri:

Substratın makromolekül bileşimi (karbonhidratlar, proteinler, lipitler) VFA oluşumunu etkiler ve farklı moleküllerin bozunma yollarıyla ilgilidir. Örneğin, lipitlerin bozunması, özellikle propiyonik ve valerik asit oluşumuyla ilgili, nişasta ve glikoz, bütirat oluşumuna bağlanmıştır. Proteinlerin ve amino asitlerin bozunmasının hem propiyonik hem de bütirik asitleri oluşturduğu bildirilmiştir (Tampio vd., 2019).

AÇ işlemi sırasında oluşan temel VFA'lar; yaygın olarak biriken asetik, bütirik ve propiyonik asitlerdir. Ayrıca, n-butirat, n-valerat ve n-kaproat, metanojenler için bu asitlerin izoformlarından daha toksiktir (Taherzadeh, Mohammad J., Bolton, K., Wong, J., Pandey, 2019). VFA birikiminde pH düşer ve metanojenik arkelerin inhibisyonu meydana gelir bu da net metan üretim verimini düşürür. Genel olarak, VFA'nın inhibe edici etkisi asetik asit için 2000 mg/l'den fazla, propiyonik asit için ise 1000 mg/l'den fazla veya toplam VFA için 8000 mg/l'den fazla seviyelerde başlar (Weiland, 2010). Uçucu asitler arasında asetik ve propiyonik asitler biyogaz üretiminde baskın bir rol oynamaktadır ve konsantrasyonları anaerobik çürütme performansının bir göstergesi olarak kullanılabilir. Önceki araştırmalar, propiyonik asit:asetik asit oranının 1.4'ü aşmasının anaerobik çürütmeyi olumsuz etkilediği görülmüştür (C. Zhang vd., 2014).

Kuru fermentasyondaki düşük veya sıfır karıştırma koşulları ile yüksek KM içeriği, metanojenik arkenin bütünlüğünü etkilemeden, ancak lokal inhibisyon üreterek, bazı alanlarda zayıf katı-sıvı kütle transferine ve VFA birikmesine neden olabilir. Ortamdaki zayıf difüzyon pratikte katı fermentasyon ıslak fermentasyondan daha yüksek VFA konsantrasyonlarında çalıştırılabileceği anlamına gelebilir, çünkü VFA pH şokunu ve inhibisyonunu önleyerek sabit ve yavaş bir akışta metanojenlerle temas eder. Kesikli sistem için VFA birikimine karşı en yaygın çözümler: inokulum:substrat oranında artış veya perkolat resirkülasyonudur. Örneğin kesikli bir sistemde yapılan çalışmada inokulum içeriği %10'dan %90'a çıkarıldığında VFA birikimini önlenmiş, pH kesikli reaktörlerde 4.9'dan 7.6'ya yükselmiştir. Sürekli sistemlerde, kullanılan ana parametre OLR'un azaltılmasıdır, çünkü beslemedeki bir azalma, metanojenlerin diğer cihazdaki mevcut VFA'yı tüketmesine yardımcı olabilir (Rocamora vd., 2020)

Propiyonik asidin asetik asit ve hidrojene dönüşümünde hidrojenin kısmi basıncı 10^{-4} 'ten küçük olmalıdır. Sistemde toplam uçucu asit konsantrasyonundaki ani arttığında metan üretim hızı düşer bu da toplam gaz hacminde bir azalmaya yol açar. Bu gibi durumda ilk olarak reaktör beslemesi durdurulur ve uçucu asit birikmesine yol açan sebepler araştırılır. Anaerobik çürütücülerde uçucu asit birikmesi problemi aşırı yüklenme, aşırı ısıtma, içeriye hava girişi, atık bileşimindeki ani değişiklikler sebebiyle çok düşük veya çok yüksek NH_4^+ seviyeleri, alkalinitenin düşmesi ile pH'daki kararlılığın bozulması ve atıksu içerisinde toksite varlığı gibi sebeplerden kaynaklanabilir (Öztürk, 2018).

- Amonyak-Amonyum:

Azot içeren organik materyallerin bozunmasında azot amonyağa (NH_3) dönüştürülür. Amonyak suda ayrışır ve amonyum oluşur (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, 2010). Proteinler işlemdeki ana azot kaynağıdır ve azot mikrobiyal büyüme için gerekli olmasına rağmen, yüksek azot konsantrasyonları inhibe edici problemler yaratabilir. Mevcut en yaygın inorganik azot formları serbest amonyak (FA) ve amonyumdur (NH_4^+), burada her ikisinin toplamı toplam amonyak azotu (TAN) olarak bilinir. 300-800 mg/l arasındaki FA değerleri yaygın olarak inhibitör olarak bildirilirken, amonyum 1500-3000 mg/l'lik daha yüksek değerlerde tolere edilir, diğer çalışmalarla 4000 mg/l'den daha yüksek toplam amonyak konsantrasyonlarında inhibisyon olmadığını bildirilmiştir. İnhibisyon için iki mekanizma vardır; biri, metan sentezleyen enzimin doğrudan amonyum iyonu tarafından inhibe edilmesidir ve ikincisi, hidrofobik FA molekülünün pasif olarak proton dengesizliğine veya potasyum eksikliğine neden olan hücreye difüzyonudur.

Ortamdaki FA ve amonyumun dağılımı kimyasal dengeleri tarafından yönetilir ve FA konsantrasyonu, pH ve sıcaklık arttıkça artar. Yüksek sıcaklıklarda yüksek FA, termofilik işlemleri amonyak inhibisyonuna daha yatkın hale getirir. Yirong vd. (2017), azot bakımından zengin FW kullanarak mezofilik ve termofilik ıslak AÇ reaktörlerinde amonyak toksisitesini incelemiş, 4 g/l üzerinde TAN konsantrasyonları ile mezofilik koşullarda stabil çalışma ve metan üretimi rapor etmişlerdir. Bununla birlikte, termofilik koşullarda VFA, TAN, 3.55 g/l olduktan sonra birikmeye

başlamış ve birikim sistemin tamponlama kapasitesini aştığında, TAN 5 g/ l'ye ulaşana kadar pH'ı korumuş ve reaktör başarısız olmuştur (Rocamora vd., 2020). Diğer bir çalışmada ise serbest amonyak konsantrasyonu, artan sıcaklık ve pH değeri ile, örneğin pH 7 ve 35°C'deki toplam amonyağın %1'inden azı, serbest amonyak formundadır. Bununla birlikte, aynı sıcaklıkta, serbest amonyak pH 8'de %10'a yükselmiştir (C. Zhang vd., 2014).

C/N oranını arttırmak için özellikle KKAOF veya FW gibi azot bakımından zengin hammaddeler kullanıldığında karton veya kağıt gibi karbonca zengin atıklar kullanarak, OLR'nin azaltılması veya diğer malzemelerle birlikte çürütmenin kullanılması gibi amonyak birikiminin üstesinden gelmek için farklı stratejiler kullanılmıştır (Rocamora vd., 2020).

Önceki birçok çalışma asetati CH_4 ve CO_2 'ye dönüştüren asetoklastik metanojenlerin amonyağına olan duyarlılığının, hidrojenotrofik metanojenlerden çok daha yüksek olduğunu ve bu nedenle metan üretimini durdurma olasılığının daha yüksek olduğunu göstermiştir. Chen vd. kritik konsantrasyonları özetlemişlerdir ve 1.7-14 g / L amonyak konsantrasyonunun bir sonucu olarak metan veriminde % 50'lik bir azalma olacağını belirtmişlerdir. Yenigün ve Demirel tarafından yapılan bir inceleme ayrıca prodesteki inhibisyonun amonyum iyonlarından ziyade serbest amonyağına bağlı olduğunu göstermiştir (C. Zhang vd., 2014).

Proses amonyak tarafından inhibe edilirse VFA konsantrasyonu artarak pH düşer ve böylece pH amonyağına karşı zıt etkiyle davranır. Amonyak inhibisyonuna karşı en stabil prosesin reaktör çıkışıyla biyokütlenin dilüye edildiği proses olduğu görülmüştür (Weiland, 2010).

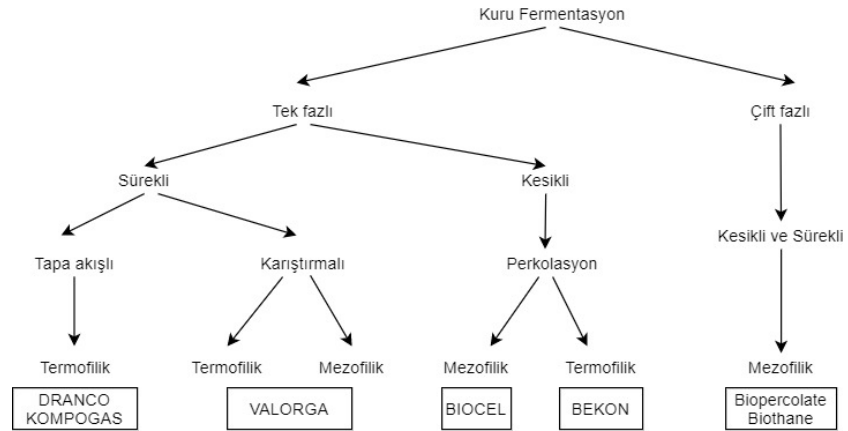
2.2.3 Proses Kontrolü

Kuru sistemler tek fazlı ve iki fazlı sistemler olarak sınıflandırıldığında bu sistemler de kendi içerisinde kesikli ve sürekli olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tek fazlı bir sistem, tüm biyokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir reaktörden oluşur. Biyogaz üretimi için anaerobik çürütmede yer alan farklı mikrobiyal gruplar operasyonel koşullarda farklı büyüme oranlarına ve dalgalanmalara tolerans gösterir. Bu, uçucu yağ asidi üretim hızı ve metan üretim oranı arasında bir dengesizliğe

neden olabilir. Bu nedenle, tek fazlı sistem, bozulmalara karşı çok fazlı sistemlerden daha hassastır. Çok fazlı sistem en az iki reaktörden oluşur. Çok fazlı sistemlerin çoğunda, uçucu yağ asidi üretimi bir reaktörde ve asetogenezde, ikinci reaktörde metanojeniz de gerçekleşir. Çok fazlı sistem, ayrı reaktörler sağlayarak her faz için koşulları optimize edebilir (C. Li, 2015).

Tablo 2.3 Kuru fermentasyon sistemlerinin sınıflandırılması ve karşılaştırılması (Kothari vd., 2014)

	Tek kademeli	İki kademeli	Kesikli	Sürekli
Biyogaz üretimi	Düzensiz ve süreksiz	Yüksek ve stabil	Düzensiz ve süreksiz	Sürekli
% KM	10-40	2-40	25-40	2-15
Maliyet	Az	Fazla	Az	Fazla
UKM yıkımı	-	Yüksek	%40-70	%40-75
HRT (gün)	10-60	10-15	30-60	30-60



Şekil 2.2 Kuru fermentasyon sistemlerinin sınıflandırılması ve örnek endüstriyel proses konfigürasyonları (C. Li, 2015)

➤ ***Kesikli Sistemler***

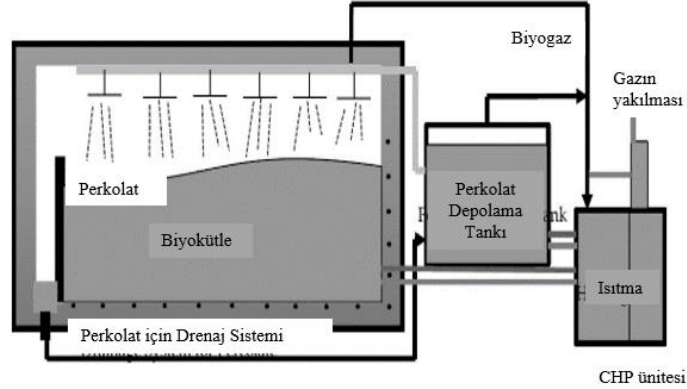
Reaktörlere atıklar besleme için yüklenir ve başka bir reaktörden alınan inokulum eklenir. Daha kapatılır ve substratın spesifik HRT'si kadar bırakılır (Kothari vd., 2014).

Bu konfigürasyonun basit ve sağlam tasarım ve proses kontrolü, düşük bakım gereksinimleri ve daha düşük maliyet gibi bazı avantajları vardır. Ayrıca ucuz ekipmanlarla sistem devamlılığını sağlanabilmektedir. Daha az OLR'ye sahip olsalar da daha yüksek reaksiyon oranları ve yüksek gaz verimine sahiptir çünkü perkolasyon sistemi kullanılır. Bu perkolasyon sisteminde inokulum resirküle edilerek substratın katı ve sıvı fazları ile beraber perkolasyonu gerçekleştirilmektedir. Bu sistemlere KM içeriği %30-40 olan beslemeler yapılabilir, en belirgin örnekleri Alman garaj tip çürütücüdür.

Fakat bu tip reaktörler daha kısa olduğu için daha fazla alana gereksinim duyarlar. Substratların yüksek KM içeriği sebebiyle kanalların tıkanması gibi sorunlardan dolayı daha düşük biyogaz verimi gerçekleşebilir. Buna ek olarak boşaltım sırasında biyogaz kaybı gerçekleşmektedir (Carlos-Pinedo vd., 2019; Fu vd., 2018; Kothari vd., 2014).

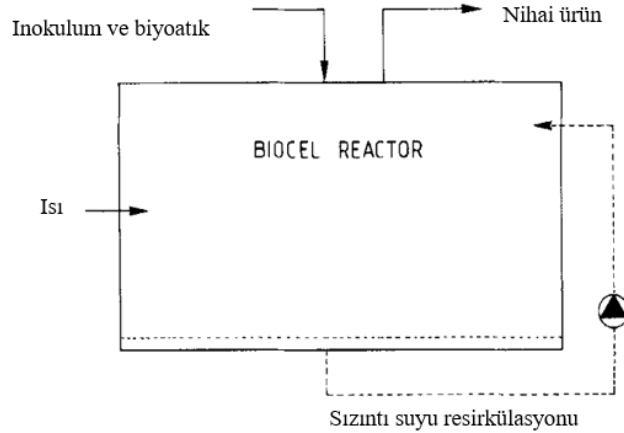
Çalışma sisteminin ve parametrelerinin daha iyi anlaşılabilmesi adına öncelikle endüstriyel proses konfigürasyonları örneklenecek olup sonra da ilgili parametreler açıklanacaktır.

BEKON: Alman şirketi olan BEKON'ın kesikli anaerobik çürütücülerinden bu teknoloji aynı zamanda "garaj tipi" perkolasyon kesikli reaktör olarak da adlandırılır ve çoğunlukla tarımsal atıklar ve bahçe atıkları için kullanılır. Bu sistemde sızıntı suyu reaktöre bir pompa ile geri döndürülür, daha sonra malzeme yüzeyine püskürtülür. Kütle transferi ile biyogaz verimini arttırılır. Bu işlemin avantajları; düşük bakım gereksinimi, az enerji gerektirmesi ve katı-sıvı ayırma işlemlerini önleyen ve atık sıvının işlenmesini en aza indiren doğrudan biyogübre ile elde edilebilir (Fu vd., 2018).



Şekil 2.3 BEKON proses konfigürasyonu (Fu vd., 2018)

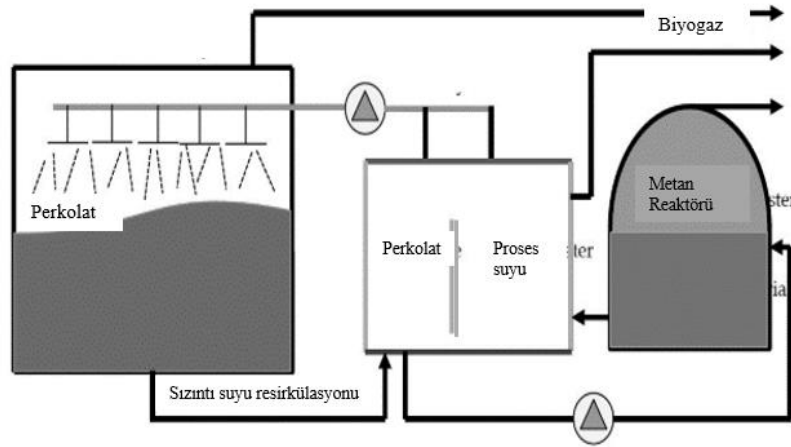
BIOCEL: Praxi'deki bu kesikli anaerobik çürütme sistemi tek fazlı olup mezofilik koşullarda işletilmektedir. Bu tesis yılda 50000 tona kadar biyolojik atık arıtabilir. %30-40 kuru madde içeren substrat ile inokulum karıştırılır ve reaktöre yüklenir, reaktör sızdırmaz kapaklarla kapatılmıştır. Sıcaklık 35-40 °C'de tutulur ve sızıntı suyu reaktörlere tekrar verilir (C. Li, 2015).



Şekil 2.4 BIOCEL proses konfigürasyonu (Hartmann ve Ahring, 2005)

GICON: Diğer iki kesikli sisteme benzeyen ve aşılama olmadan, ancak perkolatın sisteme tekrar döndürülmesini esas alır. Perkolat, bir tankta depolanır ve çözünür malzemenin daha fazla bozduğu ve biyogaza dönüştürüldüğü harici bir çürütücüye verilir; BEKON sistemine göre ana

fark budur, asetogenez ve metanojenez aşamalarına bölen iki fazlı bir sistemdir ama daha karışık asitleme riskinden etkili bir şekilde kaçınılmakta ve doğru proses kontrolü sağlanmaktadır. Bu işlemin avantajları; asetogenez sisteminde büyük partikül büyüklüğüne sahip substratlar kullanılabilir, perkolatın yeniden kullanılmasından dolayı basit ama oldukça etkili bir metanojenez sistemi ve metanojenlerin spesifik aktivitesinden dolayı BEKON sisteminden daha yüksek bir metan verimi sağlanmaktadır ayrıca problemler halinde metanojenez işlemi kesilebileceğinden daha iyi bir işlem kontrolü sağlanır. Substrat olarak kentsel atık ve tarım atıklarının kullanıldığı bu sisteme genellikle %35-40 KM'lik giriş sağlanır ve mezofilik sistemde işleme alınır (Fu vd., 2018).



Şekil 2.5 GICON proses konfigürasyonu (Fu vd., 2018)

- Inokulum: Substrat Oranı

Kesikli sistemlerde inokulum eklenmesi başlangıç performansını artırır ve işlem için gerekli mikroorganizma popülasyonu sağlar fakat aşı özellikleri zaman ve önceden alındığı reaktörlerin çalışma koşullarına göre değişmektedir. İnokulum eklenmesi tutma süresi ve biyogaz veriminin kontrolünü sağlarken işlenecek substratın ekleme alanını azaltır. Buna göre inokulum oranının azaltılması atık arıtım kapasitesini artırır fakat inhibitör problemleri nedeniyle daha uzun tutma sürelerine, daha düşük biyogaz ve metan verimine yol açabilir. Memeli gübresi kaynaklı

inokulumlerde doğal olarak oluşan metanojenik arkea daha fazladır ve kümes hayvanı gübrelere kıyasla daha az aşılama gerektirir (Farrow, 2016; Rocamora vd., 2020).

İnokulum:substrat oranı (I:S), kesikli kuru fermentasyon sistemlerinde için anahtar parametrelerden biri olmasına rağmen, sistemin tipine, çalışma koşullarına ve substrat özelliklerine göre değiştiğinden, kabul edilen optimum bir oran olmasa da farklı araştırmacılar ve teknoloji tedarikçilerinden örneğin BEKON (Harsewinkel, Almanya) kullandıkları kesikli sistemdeki inokulum oranını %50 tutarak garaj tipi reaktörleri işleme almıştır. Sürekli sistemlerden olan DRANCO kuru fermentasyon sisteminde ise 1 ton substrat 6-8 ton inokulum ile işleme alınmaktadır. Di Maria vd. (2012) gıda atıklarını işleyen perkolat resirkülasyonlu 100 L'lik mezofilik şartlarda katı hal fermentasyon tesisi için 1:1.5-1:2.5 (toplam ağırlığın %61 ila 72'si) oranlarını önermişlerdir fakat aynı zamanda S:I oranı 1:1'den 1:3'e çıkartıldığında metan veriminin 2 kat arttığını gözlemlemişlerdir (Di Maria vd., 2012). Kusch vd. (2008), leachate-bed reaktörlerinde at gübrelere için ağırlıkça %20-50 arasında değerler bildirmiştir ve Hashimoto (1989) küçük laboratuvar ölçekli kesikli reaktörler için optimum %34 olduğunu belirtmiştir. Kesin bir optimum oran olmamasına rağmen, inokulum içeriğindeki bir artışın, belli bir noktaya kadar metan üretimini artırabileceği sıklıkla bildirilmiştir. Bu artış, fermentörlerde inokulum miktarı arttığından, anaerobik çürütme işleminden sorumlu mikroorganizmaların, özellikle metanojenik arkeanın varlığı ile açıklanmıştır (Rocamora vd., 2020; Wu vd., 2017).

Bununla birlikte, aşılama içeriğinin artırılması, işletim maliyetlerini artırır, çünkü aşılama yüzdesindeki artış, reaktör boyutlarının artmasına ve ısıtma maliyetlerinin artmasına neden olur (Farrow, 2016).

Dixon (2018) gıda atıkları, bahçe atıkları ve biyoatıkların anaerobik çürütmesi sırasında bu oranın CH₄ üretimi ve kimyasal özellikler üzerindeki etkisini araştırmak için mezofilik koşullarda 250 ml'lik biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) analizlerini kullanmıştır. Sonuçlar, kuru madde (KM) içeriğine göre 1.0'lik S:I oranının, KM'ye göre 2.0 ve 3.0'a optimum oran olduğunu göstermiştir, bu oranda 47 gün boyunca en yüksek kümülatif CH₄ üretimi olan 2320 ml ve 126 ml CH₄/g oKM verimine sahiptir. Haftalık kimyasal analizler, S:I değeri 1.0 olan BMP'lerde optimum

değerlerin üretildiğini göstermiş, çünkü pH, uçucu yağ asidi (VFA), toplam amonyak azotu (TAN) ile indüklenen mikrobik inhibisyondan en az etkilenen oranın bu olduğunu belirlemişlerdir (Dixon, 2018). Fakat Motte vd. (2013) bu oranın sadece başlangıç aşamasında büyük etkisi olduğunu belirtmişlerdir (Bernet vd., 2013).

Ma vd. (2019), pirinç sapları ve büyükbaş hayvan atıklarını kullanarak kuru madde içeriğinin %15 ve C/N oranının 34/1 olduğu karışım için 1 L'lik cam şişelerde mezofilk koşullarda kesikli sistem denemeleri 60 gün boyunca gerçekleştirmişlerdir. I:S oranları, uçucu kuru madde (VS) içeriğine bağlı olarak 3:2, 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4'tür. Eşit miktarda inokulum ve su içeren ancak substrat ilave edilmeyen üç reaktör kontrol olarak kullanılmıştır. Yüksek I:S oranları 3:2, 1:1 ve 1:2 olan reaktörler, işletim süresi boyunca sürekli olarak metan üretmiştir. Bunun nedeni, güçlü tamponlama kapasitesine sahip reaktörlerin yüksek I:S oranlarında asitlenme ve metanasyon arasında bir denge sağlayabilmeleri olabilir. 3:2, 1:1 ve 1:2'lik I:S oranlarında, biyogazın metan içeriği anaerobik çürütmenin ilk fazında ilk 2 gün sonra hızlı bir şekilde artmıştır ve daha sonra stabil bir aralıkta tutuldu yani hızlı bir başlangıç performansı görülmüştür. Buna karşılık, 1:3 ve 1:4 oranlarında, metan içeriği işletimin başlamasının ilk 3 gününden sonra önemli ölçüde azalmıştır, yaklaşık 10 günlük bir süre boyunca metan üretimi durmuş ve sonra önemli ölçüde artmıştır. Ortalama metan içeriklerine bakıldığında 3:2, 1:1, 1:2 oranları sırasıyla %57.4, %58.2 ve %54.8 değerlerini vermiştir. 1:3 ve 1:4 oranlarında ise istatistiksel bir fark gözlenmeyip oranlar sırasıyla %54.9 ve %54.4'tür. Bu, düşük I:S oranında prosesin ilk aşamasında düşük metan içeriğinin ve uzun süreli gecikme fazının, asitlenme ve metanojenez arasındaki dengesizlikten kaynaklandığını göstermiştir. Spesifik metan üretim oranlarının sonuçlarına benzer şekilde hacimsel metan üretim oranlarında 1:3 ve 1:4 I:S oranlarındaki reaktörler için çok daha düşüktü. 1:2, 1:1 ve 2:1 I:S oranlarında biyogaz sürekli üretilmiş, üç reaktörün pH'ı tüm işletim boyunca 6.9'un üzerinde kaldı ve toplam VFA içeriği <20.0 g / kg idi. Buna karşılık, 1:3 ve 1:4 oranlarındaki reaktörler, pH 6.2'den daha düşük bir değere düştüğünde ve VFA içeriği > 20.0 g / kg olduğunda biyogaz üretimi gözlemlenmemiştir. Çünkü literatüre göre etkili bir anaerobik çürütme prosesi için optimal pH aralığı 6.5-8.2 ve bu çalışmanın sonuçları ile uyumlu olan toplam 18 g/L VFA konsantrasyonlarında stabil biyogaz üretiminin sürdürüldüğü bulunmuştur. Sonuç olarak 1:4 oranlı reaktörlerde, aşırı VFA birikimi (25.4 g / L) ve düşük pH (5.9) gösterdi. I:S oranının azaltılması

kuru fermentasyonunun başlama süresini kısaltmıştır. En yüksek metan verimi 209.1 mL / g UKM ve en yüksek hacimsel metan üretimi 0.4 L / (L.gün) sırasıyla 3:2 ve 1:2 oranlarından elde edilmiştir (Ma vd., 2019).

Inokulum:substrat oranı aynı zamanda asidifikasyonu önlemek için kullanılan parametrelerdendir. Örneğin, biyometan potansiyeli (BMP) testi sırasında yüksek oranda biyolojik olarak bozunabilen substratların (örneğin; gıda atıkları) maksimum metan verimini değerlendirirken, nispeten yüksek bir oran örneğin 2-4 g UKM / g UKM önerilir. Pastor-Poquet vd. (2019), kurutulmuş evsel atık, restoran atığı, kahve, bahçe atıklarını içeren kentsel katı atıkların organik fraksiyonunun boyutlarının küçültülerek kullanıldığı çalışmada ağırlıkça sırasıyla %45,35,15 ve 5 oranlarıyla karıştırılmasıyla kuru madde içeriklerinin %10-33.6 arasında olduğu substrat karışımlarıyla 160 ve 280 ml'lik serum şişelerinde termofilik koşullarda inokulum:substrat oranının ve kuru madde içeriklerinin etkisini inceledikleri bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmaya göre inokulum:substrat oranının 0.5, 1.0 ve 1.5 g UKM/ g UKM olduğu setlerle çalışılmıştır. 15 g inokulum eklenen bu sistemlerde 0.5 I:S oranında ve en düşük kuru madde içeriğine sahipken (%10.2) metanojen inhibisyonu meydana gelmiş bu sebeple hidrojen üretimi gerçekleşmiş olup VFA birikmesi gözlenmiştir. Fakat aynı I:S oranı için kuru madde içeriği de arttırıldıkça (%33.6'ya kadar) yüksek katı konsantrasyonu sebebiyle kütle transferinin azalmasıyla üretimde azalma meydana gelmiştir. Substratın en yüksek parçalanma gösterdiği I:S oranı 1.5 g UKM/ g UKM iken kuru madde içeriğinin %19.6 olduğu sistemdir. I:S oranı azaldıkça ve kuru madde içeriği arttıkça; substrat oranı yüksek olduğu için asidifikasyon artar ve kuru madde içeriğinin azalmasıyla düşük su içeriği mikroorganizmaların substrata ulaşımını zorlaştırır ve metan üretiminde yüksek sapmalar meydana gelir. Kısacası yüksek verim için I:S oranının arttırılırken kuru madde içeriği azaltılmalıdır sonucuna varmışlardır (V. Pastor-Poquet vd., 2019).

- Perkolat Resirkülasyonu:

Perkolasyon sisteminde, biyogaz üretimini başlatmak ve işlem boyunca ayrışan biyokütlenin bakteriyolojik aktivitesini teşvik etmek için yığılmış malzeme üzerine sıvı yeniden sirküle edilir ve serpilir (Ajay vd., 2016).

İnokulum eklenmesi yeni substratın işlenmesi için reaktördeki mevcut hacminin azaltılmasıyla doğrudan bağlantılıdır. Katı inokulum kullanımını azaltmak için literatürde önerilen en yaygın çözümlerden biri, perkolatın yeniden dolaşımının sağlanmasıdır. Wilson vd. (2016), diğer reaktörlerden elde edilen sızıntı suyu aşı olarak kullandığında, metan kaybı olmadan katı inokulum miktarında %40'tan %10'a düşmüştür. Hatta Kusch vd. (2008), başlangıçta yeterli miktarda perkolat kullanıldıktan sonra yeniden sirkülasyona tabi tutulursa katı inokulum kullanımına gerek kalmayacağını bildirmişlerdir. Hammadde muamelesi için daha büyük bir hacme ek olarak, kullanılan inokulum miktarının azalması, perkolasyonun metanojenik arkea ve besinler arasında gelişmiş bir temas ile kolonizasyon sağlamak, daha iyi bir reaktör homojenliği ve nem içeriğindeki artış gibi avantajlarından dolayı metan verimine ve artan nihai üretilere ulaşmak için daha kısa süreler sağlanır. Ek olarak, kuru fermentasyon içinde perkolat resirkülasyonu, reaktörde bulunan inhibitörlerin VFA ve amonyak gibi bir yıkama etkisi sağlar (Rocamora vd., 2020).

Perkolasyon, mekanik karıştırma veya biyogaz basınçlı akış için ek enerji gereksinimlerini önler fakat işlem viskoz materyalin gözeneklerinden difüzyona bağlıdır. Bu işlemde, sızıntı suyu reaktörün tabanına yerleşir ve reaktör içinde eşit olmayan bir nem dağılımına neden olur, ancak devirdaim sırasında her tabakaya ulaşabilen bir yayılma söz konusudur. Fakat perkolasyon işleminde kullanılan substratın fiziksel özellikleri ve kuru madde içeriği oldukça önemli parametrelerdir. Örneğin kuru madde içeriği çok yüksek ise substrat içindeki geçiş boşluklarını daha da azaltır ve sonunda sızıntı suyu akışını yavaşlatır. Hayvan gübresi gibi substratlar %25'in üzerindeki nem içeriğinde oldukça viskozdur ve su perkolasyonunun hidrofobik organik maddeye kıyasla daha az olması beklenmektedir. Örneğin lignoselüloz substratlar, KM'ye bakılmaksızın her bir partikül arasındaki geçiş boşluğunu arttırabilen ve böylece sızıntı suyunun oranını arttıran polimerize edilmiş dış yüzey nedeniyle hidrofobik olma eğilimindedir. Aynı zamanda katı hal fermentasyonunda perkolasyon ile ilgili birkaç zorluk vardır. Sızıntı suyu devridaimi, özellikle amonyum ve klorür gibi önleyici bileşikler bulunduğu metanogenez için de zararlı olabilir örneğin gıda atıkları tek başına kullanıldığında, perkolasyon metanojenler inhibe edici olabilmektedir (Fagbohunbe vd., 2015).

Qian vd. (2017), kentsel katı atık ve mısır koçanlarının karışımını substrat olarak laboratuvar ölçekli garaj tipi kuru fermentasyon sistemlerinde mezofilik koşullarda farklı perkolasyon sıklıklarında anaerobik çürütme performanslarını incelemişlerdir. Bu çalışmada günlük perkolasyon hacminin toplam perkolat hacmine oranı 0.3, 0.6, 1.2, 2.4, 4.8 olacak şekilde perkolasyon miktarları denenmiş ve VFA birikimine ve metan oluşumuna etkisi gözlenmiştir. Toplam 500 ml perkolasyon hacmi ile çalışılmış olup günlük perkolat resirkülasyon hacmi sırasıyla 150, 300, 600, 1200 ve 2400 ml'dir. Bütün çalışmalarda, perkolat saatte 4 dakika ve günde 8 saat olmak üzere (günde toplam 32 dakika) geri devir ettirilmiştir. Deneyler 45 gün boyunca gerçekleştirilmiştir. Kentsel katı atığın mısır samanına oranı 4:1 olarak ayarlanmıştır ve bu karışımda C:N oranı 24:1, kuru madde içeriği de %30.6 olarak hesaplanmıştır. 0.3, 0.6, 1.2 ve 2.4 perkolasyon frekansında metan üretim eğrileri 7 günlük bir lag fazının bulunduğu benzer eğilimler göstermiştir, bu aşamada biyogazdaki metan konsantrasyonu düşüktü. 7 gün sonra kademeli olarak artmaya başlamış ve 22 gün sonra %50'ye ulaştı ve daha sonra metan konsantrasyonu işletimin sonuna kadar tüm reaktörlerde %55 ile %59 arasında sabit kalmıştır. Sonuçlar, perkolasyon frekansının hidroliz ve asidogenez üzerinde olumlu etkilere sahip olabileceğini göstermiştir, ancak VFA birikmesi meydana gelmiştir. Bu sonuçlar asetik asit dönüşümü ve metan üretimi üzerinde olumsuz etkilere yol açmıştır. 166.33 ml CH₄ / g UKM değeri ile en yüksek metan verimi, 0.3'te elde edilmiştir (Qian vd., 2017).

• Yatak Yapısı:

Kesikli kuru fermentasyonda, mikro ve makro gözeneklilik, sıkıştırılma derecesi veya sindirilecek malzemenin geçirgenliği gibi faktörlerden etkilenir ancak bu alanda çok az çalışma yapılmıştır. İnokulum ve substrat ile karıştırılmış hacim arttırıcı maddelerin kullanımının, yatağın sıkıştırılmasını hafifletmek için tam ölçekli tesislerde standart prosedür olduğu bilinmektedir, ancak literatürde sadece birkaç referans bulunabilir. Talaş veya testere tozu gibi malzemeler, yaktan geçirgenliği arttırmak, işletim boyunca yatağın sıkışmasını azaltmak, homojenizasyonu ve sıvı-katı teması arttırmak için kullanılır. Han vd. (2015) VFA konsantrasyonu çok benzer olmasına rağmen, hacim arttırıcı madde içeren ve içermeyen bir leachate-bed reaktöründe gıda

atığını çürütürken mısır koçanı kullanımında, perkolat üretimi üzerinde %50'lik bir artış ve %53'lük bir KOİ konsantrasyonu bildirmişlerdir (Rocamora vd., 2020).

➤ *Sürekli Sistemler*

Sürekli reaktörde besleme stoğunu düzenli aralıklarla reaktöre ilave ederek ve aynı zamanda eşit miktarda çürümüş ürünün uzaklaştırılmasıyla çalıştırılmaktadır. Tutarlı hammadde girdisi ile, tüm reaksiyonlar yaklaşık olarak sabit bir oranda meydana gelir ve bu da yaklaşık olarak sabit biyogaz üretimiyle sonuçlanır (Kothari vd., 2014).

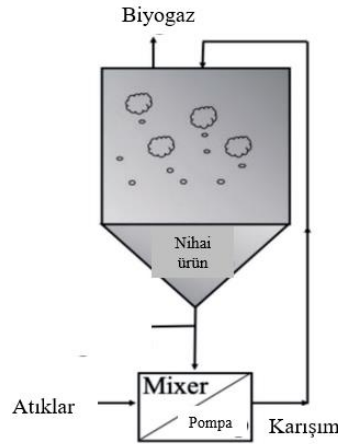
Bu konfigürasyon, ilgili tüm reaksiyonların kabaca sabit bir oranda gerçekleşmesi nedeniyle sabit bir biyogaz üretiminin beklenmesi bakımından avantajlıdır; besleme stoğu sürekli olarak reaktör içerisinde hareket ettiğinden, substrat bir çökelti oluşturmaz ve tabakalaşmaz. Bu, tank hacminin daha optimum kullanımına izin verir (Fu vd., 2018).

Sürekli işlemin dezavantajı, sızıntı suyunun tamamen çürütülmüş ve kısmen çürütülmüş malzemenin bir kombinasyonu olmasıdır. Kısmen çürütülmüş materyalin uzaklaştırılmasını en aza indirmek için bazı tasarımlar, örneğin iç duvarların kullanılmasıyla bölmenin içindeki bölmenin yolunu belirler. Büyük kapasiteli oldukları için ve daha yüksek teknolojik ekipman donatımı sebebi ile ilk yatırım maliyeti yüksektir (Kothari vd., 2014).

Sürekli konfigürasyon için en çok kullanılan tam karışık reaktör, anaerobik mikroorganizmalar ile substratlar arasındaki etkileşimi arttırmak için karıştırmak üzere genellikle dahili bir mekanik cihazla inşa edilen sürekli karıştırılmalı tank reaktörüdür (CSTR) fakat bu sistem ıslak fermentasyon için daha yaygın olarak kullanılır ve genellikle biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi için kullanılır. Diğer bir konfigürasyon için tasarımdaki teknik basitliği ve gerekli minimum karıştırma cihazları nedeniyle kuru fermentasyon için özellikle kullanılan tapa akış konfigürasyonudur. Bu sistemde substrat belirli bir kesitte aynı hıza ve hareket yönüne sahiptir. Tüm parçacıklar reaktör girişinden çıkışına hareket etmek için aynı uzunluk ve süreye sahiptir (Carlos-Pinedo vd., 2019) Fakat bu tipte işlem, reaktörün girişte asitleşmesini ve tıkanmayı

önlemek için gelen besleme stoğunun digestatın bir kısmı ile karıştırılması gerektirir (Taherzadeh, Mohammad J., Bolton, K., Wong, J., Pandey, 2019).

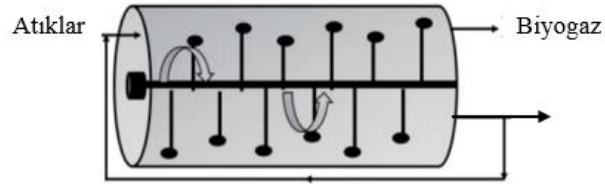
DRANCO: Dranco (Kuru Anaerobik Kompostlama) reaktörü, Belçika'daki Organik Atık Sistemleri tarafından pazarlandı; Belçika'daki Brecht, (12.000 ton / yıl), Bassum, Almanya (13.500 ton / yıl), Kaiserslautern, Almanya (20.000 ton / yıl) ve Salzburg, Avusturya (20.000 ton) kapasiteli Dranco tesisi bulunmaktadır. Tek fazlı olan bu tapa akışlı bu reaktörde toplam katı içeriği %30-40 olan kentsel atık ve zirai atıklar termofilik koşullarda işlenmektedir. Hammadde ve mikroorganizmaları karıştırmak için bir karıştırma ünitesi bulunmaktadır fakat bu sistemin gerçekleştiği reaktörde değildir. Bu işlemin avantajları; karıştırma reaktör dışındadır, malzemelerin reaktördeki kalma süresi kısaldır, yüksek derecede perkolat sirkülasyonu, anaerobik bakterileri ve atık ısıyı etkili bir şekilde geri dönüştürmesidir. Substrattan üstten beslenir ve nihai ürün alttan toplanır. Bu işlemde hiçbir iç karıştırma mekanizması yoktur (Fu vd., 2018; Kothari vd., 2014; Yebo Li vd., 2011).



Şekil 2.6 DRANCO proses konfigürasyonu (Riya vd., 2020)

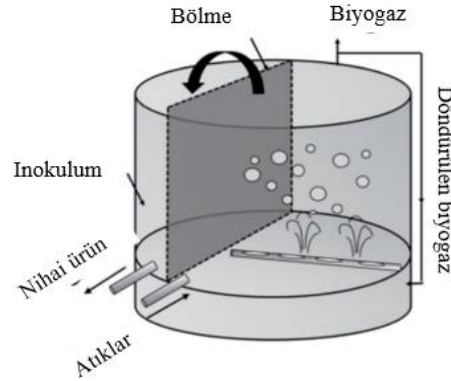
KOMPOGAS: 1980'lerde İsviçre'nin Schmid of Glattbrugg tarafından geliştirilmiştir. Tek fazlı olan bu sistemde, hareket yatay olarak yerleştirilmiş bir silindirik çelik tankta termofilik koşullarda tapa akışında gerçekleşir. Karıştırma, malzemeyi girişten çıkışa taşımaya, ağır katı

maddeleri süspansiyon halinde tutmaya ve nihai ürünün gazını gidermeye yardımcı olan bir karıştırıcı kullanılarak yapılır. Bu süreçte toplam katı içeriği yaklaşık %23-28'dir. KM içeriği %23'ün altındaysa, kum ve cam gibi ağır malzemeler altta birikebilir ve daha yüksek KM içeriği malzeme akışını engelleyebilir (Kothari vd., 2014).



Şekil 2.7 KOMPOGAS proses konfigürasyonu (Riya vd., 2020)

VALORGA: Fransa'da gerçekleştirilen tek fazlı bu sistem mezofilik ve termofilik koşullarda işletilmektedir. Bu işlemde, ön işlemde sonra atığın geri dönüştürülmüş proses suyuyla karıştırılması yapılır. Katı içeriğin reaktör içinde %25-30 KM seviyesinde elde edilmesi için sızıntı suyu geri dönüştürülür. Karıştırma, pnömatik karıştırma ile gerçekleştirilir, yani üretilen biyogaz sıkıştırılır ve reaktörün içeriğinden gönderilir. Dünya genelinde Grenoble, Fransa (16.000 ton / yıl), Amiens, Fransa (85.000 ton / yıl), Papeete, Tahiti (90.000 ton / yıl), Tilburg, Hollanda (52.000 ton / yıl) gibi birçok büyük ölçekli Valorga tesisi bulunmaktadır. Reaktörler, çaplarının yaklaşık üçte ikisinde dikey reaktör iç duvarı bulunur ve bu reaktörde tapa akışı sağlar. Substratı boşaltmak için besleme ve çıkış girişi, ana duvarın orta ve alt bölümlerinde bulunur (Fu vd., 2018; Kothari vd., 2014).



Şekil 2.8 VALORGA proses konfigürasyonu (Riya vd., 2020)

Tablo 2.4 Endüstriyel proses konfigürasyonlarının karşılaştırılması (Fu vd., 2018; Riya vd., 2020)

Konfigürasyon	Operasyon modu	Atık	Sıcaklık (°C)	KM (%)	SRT	Biyogaz (m ³ /ton)	Metan (m ³ /ton)	Ortalama %CH ₄
BEKON	Kesikli	ZA	37-55	-	28-35	130	0.17-0.37	52-62
GICON	Kesikli	KKAOF +ZA	37	35-40	35	-	-	53
VALORGA	Sürekli	KKAOF +ZA	37-55	35-60	16-35	80-160	0.21-0.3	50-55
DRANCO	Sürekli	KKAOF +ZA	55	20-50	13-30	103-147	0.21-0.3	50
KOMPOGAS	Sürekli	KKAOF	55	23-28	15-20	110-130	-	-

2.2.4 Proses Stabilitesini ve Metan Verimini Arttırmak

Bir kuru fermentasyon prosesinin stabilitesi ile birlikte metan verimi, hidroliz hızının iyileştirilmesi için ön işlem ve *in-situ* teknikler (birlikte çürütme ve katkı maddelerinin eklenmesi gibi) olarak bulunmaktadır ve ayrıca çalışma parametrelerinin optimizasyonu ile tüm bu sayılan yöntemlerin kombinasyonu gibi farklı stratejilerle geliştirilebilir (Panigrahi ve Dubey, 2019). Ön işlem yöntemleri, katı madde içeriğini ve hammaddelerin lignoselülozik yapısını etkileyebilir; birlikte çürütmede C/N oranının dengesi üzerinde etkisi vardır; sıcaklık, HRT ve OLR gibi

operasyonel parametreler, besleme stoğunun yükündeki değişiklikler, karıştırma, geri devir ve anaerobik çürütmenin iki aşamaya ayrılmasıyla optimize edilebilir (Carlos-Pinedo vd., 2019).

➤ **Ön işlem**

Spesifik olarak, herhangi bir ön işlem teknolojisinin amacı: (1) karbonhidratlardan mümkün olduğunca monomer dönüşümü sağlamak; (2) bakteriyel / enzimatik etki için kolay erişilebilirlik sağlamak; (3) şeker bozulmasını ve lignin çözünürlüğünü arttırmak; (4) çevre dostu ve daha az enerji yoğun bir süreç olmak; ve (5) ölçeklenebilir, basit ve sağlam bir sistem sağlanmasıdır (Karthikeyan ve Visvanathan, 2013).

Ön işlemler temelde; (1) organik fraksiyonun inorganik malzemelerden fiziksel olarak ayrılmasını; (2) parçacık büyüklüğünün azaltılması; (3) besleme stoğuna aşılایıcılar, sızıntı suları veya katkı maddeleri eklenmesi; (4) substratların çürütmeden önce asit, alkali, ultrasonik veya termal enerji veya bunların kombinasyonu ile işlenmesi temeline dayanır (Ajay vd., 2016).

Genellikle lignoselülozik substratlar için kullanılan bu ön işlem teknikleri; kimyasal (asit veya alkali hidrolizi, ozonlama); termal veya termokimyasal (buhar, mikrodalga ...); fiziksel (yüksek basınçlı homojenizatörler, darbeli öğütme bilyeli değirmenler, ultrasonik homojenizatörler, gama ışınlanması) ve biyolojik (enzimler) olarak sınıflandırılabilir (G. Merlin ve H.Boileau, 2013).

➤ **Birlikte Çürütme (Co-digestion)**

Birlikte çürütme, biyogaz üretimini arttırmak için tamamlayıcı özelliklere sahip iki veya daha fazla substrat karışımının çürütülmesidir. Bu işlemin temel amacı C/N oranının dengelenmesidir, fakat aynı zamanda ko-substrat karışımındaki gelişmiş makro ve mikro besin dengesi, pH, inhibitörler/toksik bileşikler, biyolojik olarak bozunabilir organik madde ve kuru madde de dengelenmektedir. Gübre için ideal ko-substratlar, daha düşük alkalinite ve daha yüksek C/N oranına sahip mahsullerin yanı sıra tarımsal atıklardır. Avrupa'daki çiftlik düzeyinde çürütme uygulayan öncü ülkelerden biri, yaklaşık 1,5 milyon ton/yıl işleyen Danimarka'dır. Hayvan

atıklarının içine %10-30 oranında evsel organik atık karıştırmaktadırlar (G. Merlin ve H.Boileau, 2013).

Birlikte çürütme, farklı atıklardaki bakteriyel çeşitlilikler, mikroorganizmalar arasında oluşturulan pozitif sinerjiler ve ko-substratlar tarafından eksik besin maddelerinin beslenmesi nedeniyle çürütme oranını arttırarak metan verimini arttırır. Ayrıca beslemenin gerekli nem içeriğinin sağlanmasına yardımcı olabilir. Bunların tümünün yanında nihai ürünün gübre olarak kullanılması için karakteristik özelliklerini arttırır ve tüm bu özellikleriyle ekonomik fizibiliteyi arttırır (Ajay vd., 2016; Panigrahi ve Dubey, 2019; E. Zhang vd., 2018).

Kentsel katı atığın tek başına kullanımında; KKAOF'nin düşük nitrojen içeriğine, nispeten yüksek konsantrasyonda ağır metallere ve hızlı asitlenme, pH azalması ve uzun zincirli VFA üretimine yol açabilen ve sonuçta metanojenlerin aktivitesini baskılayabilen veya inhibe edebilen çok büyük miktarda organik maddeye sahiptir (Panigrahi ve Dubey, 2019). Büyükbaş hayvan atığının tek başına kullanılması ise yüksek lignoselülozik lif içeriği nedeniyle düşük biyobozunurluğu ve düşük CH₄ verimidir. Genel olarak, gübre genellikle azot bakımından amonyak formunda yüksektir ve anaerobik çürütmeye engel olur. Bu sebeple düşük bir karbon:azot oranı vardır, bu da tek bir hammadde olarak kullanıldığında işlem başarısızlığı veya inhibisyonu olasılığını artırır, yüksek su içeriği de CH₄ verimini sınırlar. Anaerobik çürütmede büyükbaş atığının kullanımı ile ilgili araştırmaların çoğu, bir inokulum veya azot kaynağı olarak kullanılmasına veya düşük azot konsantrasyonlu diğer biyokütle ile birlikte çürütmesine uygulanmıştır. Özellikle tek başına kullanımı termofilik koşullarda amonyak inhibisyonuna neden olur. Kuru fermentasyon sistemlerinde birlikte çürütmede kullanımı çözücü görevi gören yüksek bir nem içeriğine sahiptir ve iz element içeriği bakımından da oldukça zengindir (McVoitte ve Clark, 2019).

2019 yılında yayınlanan bir makalede 45 tane farklı çalışma incelenmiş ve bu incelenen çalışmaların ise sadece %38'lik bir bölümünde birlikte çürütme gerçekleştiği görülmüştür. Örneğin, Almanya'da, tam ölçekli tesislerin çoğu, birlikte çürütme için tarımsal, endüstriyel, belediye ve tarımsal atıklarla birlikte temel substrat olarak domuz gübresi veya inek gübresi

kullanır (Carlos-Pinedo vd., 2019). Kim ve Oh (2011), kağıt ve gıda atıkları %40 kuru madde içeriğinde birlikte çürütülmesinde organik substratın uçucu katı içeriğinde %80'den fazla azalma olduğunu bildirmişlerdir. Gıda atıklarının yüksek protein içeriği ve kağıt atıklarının yüksek karbon içeriği içerdiği göz önüne alındığında, bu iki atık akışının harmanlanması karbonun azot oranını dengelenebilir, böylece NH₃ toksisitesinden olası inhibisyonu azaltır (Fagbohunge vd., 2015).

Ek olarak Xie vd. (2017), domuz gübresinin çürütmesini ve pilot ölçekte çim silajı ile birlikte çürütmesini değerlendirerek, birlikte çürütmenin net bir inhibisyon göstermeden daha yüksek metan verimi değerlerine ve daha düşük FA değerlerine sahip olduğunu bulmuşlardır; burada 251m³ CH₄/ton ve 1.58 g FA / L, 154m³ CH₄ / ton oKM ve 2.33 g FA / L olarak ilgili değere sahip tek substratlı çürütmeden daha iyi bir performans gözlemlemişlerdir. Ayrıca, Zhang vd. (2014), yiyecek atıkları ve inek gübresi, bahçe atıkları ve kanalizasyon çamuru gibi yardımcı maddeler ile birlikte çürütmenin, daha yüksek tamponlama kapasitesi, dengeli besin maddeleri, takviye edilmiş iz elementler ve gelişmiş C/N açısından anaerobik çürütmeye fayda sağlayabileceğini belirtmişlerdir (Carlos-Pinedo vd., 2019).

Örnek olarak Callaghan vd. (2002), büyükbaş hayvan atığının sebze atıkları, bitkisel atıklar ve tavuk gübresi ile birlikte çürütmesini araştırmış ve büyükbaş atığının beslemenin %50'sine denk gelecek şekilde eklendiğinde kararlı bir işletim rapor etmişlerdir. Bununla birlikte, beslemenin %30'unun üzerinde meyve ve sebze atıklarının eklenmesi kararsızlığı arttırmış fakat UKM yıkımını veya metan üretimini arttırmamıştır, hatta asitleşme riskini gösteren pH'da 7.7 ila 7.2'lik bir düşüme sebep olmuştur. Ayrıca André vd. (2019), sığır gübresi ve kesilmiş çim, 60 L'lik kesikli pilot ölçekli reaktörde perkolat resirkülasyonu ile birlikte anaerobik çürütmeye girdiğinde metan veriminde bir artış olduğunu bildirmişlerdir. Birlikte çürütme, metan verimini mono çürütmeye göre kesilmiş çim ve sığır gübresi için 0.20 ve 0.17 m³/kg oKM'den, kesilmiş çimi % 40 ve hayvan gübresini % 60 oranlarında karıştırıldığında 0.23 m³/kg oKM'ye yükseltmiştir (Rocamora vd., 2020).

Tarımsal hammaddeler lignoselülozik atıklardır; yüksek C/N oranına sahiptirler. Araştırmacılar, C/N oranını iyileştirmek ve ayrıca daha yüksek biyogaz verimi sağlayan uçucu katı yıkımları arttırmak için bu atıkları sığır gübresi ile birlikte çürütme çalışmışlardır. Li ve arkadaşları,

biyogaz için en uygun C/N oranının sağlanması için mısır saplarının ve sığır gübrelere UKM_{gübre} / UKM_{mısır sapları} nın oranında 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 oranında birlikte çürütmeye tabi tutmuşlardır. Biyogaz üretimi için optimum C:N oranı, 1:3 oranıyla elde edilmiştir (Das ve Mondal, 2016).

Aragaw vd. (2013), 2 L'lik çürütücülerde mezofilik koşullarda rumen sıvısının inokulum olarak kullanıldığı kesikli anaerobik çürütme sisteminde uçucu kuru madde oranına göre 1:3, 1:1, 3:1 olmak üzere büyükbaş atığı ve mutfak atıklarını kullanarak biyogaz potansiyellerini incelemiştir. Kontrol gruplarına göre biyogaz verimi %24'ten %47'ye yükselmiştir. En yüksek metan verimi 1:3 oranında (büyükbaş ve mutfak atığı sırasıyla) 45 günde 14653.5 ml/ g oKM değeriyle gözlemlenirken 3:1 oranında ise inhibisyon sebebiyle kümülatif metan verimi %23 daha düşüktür (Aragaw vd., 2013). Yine benzer bir çalışmada Molinuevo-Salces vd. (2013), mezofilik şartlarda 500 ml'lik şişelerde gerçekleştirilen 100 ml inokulum, 100 ml substratın kullanıldığı 80 günlük işletimde domuz gübresi ve sebze atıklarının birlikte çürütmesi ile metan veriminde sadece domuz gübresinin mono çürütmeye göre kuru maddece %25 domuz gübresi ve %75 sebze atıkları kullanıldığında üretim değerinin 111'den 244 ml CH₄ / g oKM ve uçucu katı yıkımı %50'den %86'ya yükseldiğini bildirmişlerdir (Molinuevo-Salces vd., 2013).

Tablo 2.5 Ko-substrat ile ilgili yapılan çalışma örnekleri

Ko-substratlar	Oran	İşletim koşulları	Biyogaz (L/ g oKM)	Metan verimi (Nm³ / ton oKM)	Referans
Domuz gübresi +mısır koçanı	75:25 (UKM)	V=30 L (mezofilik)	-	210	(Das ve Mondal, 2016)
Domuz gübresi +buğday samanı	75: 25 50:50 (UKM)	V= 20 L (mezofilik)	-	240 220	(Das ve Mondal, 2016)
Domuz gübresi +patates	85:15 80:20 (UKM)	V=3.5 L (mezofilik)	-	210-240 300-330	(Das ve Mondal, 2016)

Bufalo gübresi +mısır silajı	70:30 (UKM)	V=0.5 L (mezofilik)	-	358.23±44.15	(Das ve Mondal, 2016)
Sığır gübresi +buğday	90:10 - 80:20 70:30 - 60:40 (UKM)	V=1.5 L (mezofilik)	-	145±9 , 159±19 213±17, 188±19	(Das ve Mondal, 2016)
Sığır gübresi +sebze atıkları	80:20 70:30 (KM)	V=18 L (mezofilik)	-	380 340	(Das ve Mondal, 2016)
Sığır gübresi bahçe atıkları, yiyecek atıkları	40:10:50	(mezofilik)	45.9	-	(Issah vd., 2020)
Zeytin karasuyu + sığır gübresi	50:50 60:40 75:25 85:15	(mezofilik)	18.70	-	(Issah vd., 2020)
Sığır gübresi + mısır sapı	1:1	(mezofilik)	0.6138	-	(Issah vd., 2020)

➤ ***Mikro Besin Takviyesi (İz element eklenmesi)***

Kullanılan materyallerden mümkün olduğu kadar fazla metan üretebilmek için, mikroorganizmaların optimal besin desteğinin sağlanması gerekir. İstikrarlı bir proses işleyişi için makro ve mikro besinler arasında dengeli bir ilişkiye gerek vardır. Besin öğelerinin yanı sıra (C, H, O, N), hafif metal iyonları (Na, K, Mg, Ca, Al) ve ağır metal iyonları (Cr, Co, Cu, Zn, Ni, vb.), anaerobik mikroorganizmalarca gerek duyulur çünkü bu katyonlar enzim sentezinde önemli rol oynar yani tüm biyokimyasal proseslerde gereklidir (C. Zhang vd., 2014). Hücre içindeki konsantrasyonları 10^{-6} ve 10^{-5} molar aralığında olduğu için bu metal iyonlarına mikro elementler denmektedir (Myszograj vd., 2019).

Tablo 2.6 İz elementlerin anaerobik çürütmedeki görevleri (Abdoun vd., 2010; Kuramochi vd., 2015; Matheri vd., 2016)

Metal	Enzim ve grup	Genel fonksiyonu (Kofaktör dışında)	Etkilediği grup
Fe	Sitokrom, ferrodoksin, hidrojenaz, CODH, FDH, metan monooksijenaz, NO ⁻ redüktaz, SDOM, nitrogenaz, nitrit ve nitrat redüktaz	En çok bulunan, Elektron akseptörü (yüksek indirgenme potansiyeli) Hücre dışı polimer oluşumu (sülfat oluşumu ile)	MA, HAB, SRB
Co	Korronoid, CODH, metil transferaz	Asetat oksidasyonu B ₁₂ sentezi	MA, HAB
Ni	F ₄₃₀ , CODH, koenzim A, hidrojenaz, metil redüktaz, Ni-tetrapirrol, asetil-CoA sentaz, üreaz	Koenzim sentezi, CO ₂ / H ₂ dönüşümü, DNA-RNA stabilizasyonu	MA, HAB, SRB
Mo	FDH, nitrogenaz, formil metanofuran, nitrat redüktaz	Sülfat indirgeyici bakteri inhibitörü	MA
Zn	FDH, CODH, hidrojenaz, SODM, karbonik anhidraz, karboksil peptidaz	Hücre büyümesini teşvik edici DNA-RNA polimeraz enziminde	MA, HAB
Mn	Metil transferaz, izositrik dehidrogenaz	Redoks potansiyeli Elektron akseptörü	MA
Cu	SODM, hidrojenaz (fakültatif anaeroblarda), nitrit redüktaz, asetil-CoA sentaz	Metal toksisitesini azaltır (şelat oluşumu ile)	MA
W	FDH, FMDH, aldehidoksidoredüktaz	CO ₂ / H ₂ dönüşümü	MA
Se	FDH, FMDH, hidrojenaz, glisin redüktaz	Düşük redoks potansiyeli Yağ asidi metabolizması	MA, HAB, SRB

(CODH: karbonmonoksit dehidrogenaz, FDH: formatdehidrogenaz, SODM: süperoksit dismutaz, FMDH: formil metanofuran dehidrogenaz, MA: metajenik arke, HAB: homoasetojenik bakteri, SRB: sülfat indirgeyici bakteri)

Ağır metaller terimi, 5 g/cm³'ten daha büyük yoğunluklara sahip metalleri ve metaloidleri belirtir ve bu elementlerin bazıları düşük konsantrasyonlarda mikroorganizmalar tarafından gerekli

olmasına rağmen, genellikle kirlilik ve toksisite ile ilişkilendirilir. Ağır metal toksisitesi ve besin zincirindeki biyolojik birikim tehlikesi, modern toplumumuzun en önemli çevresel ve sağlık sorunlarından birini temsil eder. Ağır metaller konsantrasyonlarına bağlı olarak biyokimyasal reaksiyonlarda uyarıcı, inhibe edici ve hatta toksik olabilir (Mudhoo ve Kumar, 2013).

Tablo 2.7 İz elementlerin uyarıcı ve inhibe edici konsantrasyonları (Astals vd., 2016; Panigrahi ve Dubey, 2019)

Metal	Uyarıcı konsantrasyon (mg/L)	İnhibe edici konsantrasyon (mg/L)
Al		1000-2500
Co	0.03-19	35-950
Cr	0.01-15	27-2500
Cu	0.03-2.4	12.5-350
Fe	<0.3	
Mn	<0.027	
Mo	<0.05	
Ni	0.03-27	35-1600
Se	<0.04	
W	<0.04	
Zn	0.03-2	7.5-1500

Ağır metaller kendi özelliklerine, bulunabilirliğine (kimyasal türleşme) ve konsantrasyon seviyelerine bağlı olarak organizmalar için toksik olabilen hem esansiyel hem de esansiyel olmayan iz metalleri içerir. Bu arada, iz element olarak kabul edilenler (Li, Be, B, Al, Co, V, Se, Sb, Sr, Sn, Ti) genellikle ppb veya ppt konsantrasyonlarında bulunur (Marcovecchio vd., 2007).

Hammaddede bulunan iz elementlerin konsantrasyonları veya katkı maddeleri, çürütücü içindeki metallerin yeterliliği konusunda nihai sonuçlara izin vermez, çünkü elementlerin mikroorganizmalar için biyoyararlanımı, toplam metal konsantrasyonu, proses parametreleri (pH,

sıcaklık) gibi birçok faktörden ve çökelme, adsorpsiyon ve kompleksleşme gibi kimyasal proseslerden etkilenir (Schmidt vd., 2014). Reaktörde serbest formlar (fosfat, sülfid ve karbonat gibi) çözülmesi güç bağlantılar içine girebilirler. Bu reaksiyonlar yüzünden mikro element konsantrasyonu kullanılabilirlik miktarı ile kesin olarak ilişkilendirilemez, bu da prosese gerekenden daha fazla miktarda mikro element eklenmesi anlamına gelir (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, 2010). Özellikle metanogenez basamağı, mikro element eksikliğine en duyarlı basamaktır (Kuramochi vd., 2015). Fakat aynı zamanda aşırı dozaj durumunda fermantasyon artıklarında ağır metal konsantrasyonu tarımsal kullanım için izin verilen sınır değerlerini aşabilir, bu da nihai ürünün organik gübre olarak kullanılmasını engeller (Abdoun vd., 2010).

Bu yüzden anaerobik çürütücülerde iz element konsantrasyonlarının optimizasyonu için çalışmalar yapılmıştır fakat bu miktarlar reaktör koşulları (sıcaklık, pH), metanojen tipi, çalışma modu (mono veya birlikte çürütme), beslenen substrat içeriği, reaktör konfigürasyonu gibi faktörlerden etkilenmektedir (Choong vd., 2016).

Literatüre göre mikro element (Ni, Co ve Fe) gereksinimi termofilik işletimde (Ni: Co: Fe: 0.20: 3.5: 896 mg/L) mezofilik işletimden (Ni: Co: Fe: 0.13: 3.5:817 mg/L) biraz daha yüksektir ve Ni, üç mineral arasında metan verimi açısından en önemli mineraldir. Bunun dışında termofilik koşullar için literatürde spesifik konsantrasyonlara rastlanmamıştır (Panigrahi ve Dubey, 2019).

Pavan vd. (2012), substrat olarak yiyecek atıklarının kullanıldığı kesikli sistemde iz element etkisini ve konsantrasyonunu saptamak adına iz element ilavesiz, tek tek iz element eklenerek ve de Co, Mo, Ni, Se ve W içeren iz element karışımı ile mezofilik koşullarda denemelerde bulunmuşlardır. Bu denemede mikro elementler mg/kg KM cinsinden farklı konsantrasyonlarda eklenmiştir, molibdenin tek başına eklenmesi metan içeriğini %40'lara çıkarırken, karışımın eklenmesi ile bu değer %65'e kadar ulaşmıştır (Pavan vd., 2012).

Kim vd. (2002), köpek mamasını substrat olarak kullanarak farklı reaktör konfigürasyonlarını farklı sıcaklık koşullarında deneyerek gaz üretimleri incelemiştir ayrıca 500

mg/L Ca, 1 mg/L Co, 1 mg/L Ni ve 10 mg/L konsantrasyonlarında Fe içeren bir mikro element kokteyli ilavesiyle iz element takviyesinin de etkisini gözlemlene fırsatını bulmuşlardır. Kesikli beslemeli CSTR, sürekli beslemeli CSTR, 2 fazlı (asidojenik ve metanojenik fazlar ayrı reaktörlerde olmak üzere), karıştırmasız kesikli beslemeli reaktör tipleri mezofilik ve termofilik koşullarda işleme alınmıştır. Mezofilik koşullardaki karıştırmasız kesikli beslemeli reaktör hariç diğer tüm reaktörlerde VFA konsantrasyonları yüksek çıktığı için 69. Günde bu iz element kokteyli eklenmiştir. Her gün besin eklendikten kısa bir süre sonra, bu reaktörlerin gaz üretimi önemli ölçüde artmış, ardından hafif bir düşüş olmuş ve daha sonra kararlı duruma gelene kadar kademeli olarak artmıştır. Köpek maması yeterli besin içeriğine sahip olsa da iz element takviyesi ile olumlu sonuç alınması, her iki sıcaklık koşulunda da çökelme reaksiyonu yüzünden biyoyararlanım da eksiklikler olduğunu göstermiştir. Mikro besinleri tamamladıktan kısa bir süre sonra, her iki sıcaklıktaki tüm reaktörlerin pH'ı kısa bir süre artmış ve daha sonra besin maddelerini ekmeden önceki pH'ın altına düşmüştür. Normalde artan gaz üretimi, artan pH'a eşlik eder, çünkü metanojeniz VFA'yı azaltır ve alkalinite üretir. Bununla birlikte, bu deneydeki sonuçlar artan gaz üretimi ile bir pH düşüşü göstermiştir. Bu sonuç bir hipotezle açıklanabilir, yani besin maddeleri metanojenizin yanı sıra asidojeniz hızını da arttırmış ve proses stabilizasyonu sağlanmıştır (Carlos-Pinedo vd., 2019).

Zhang vd. (2015), yaptığı bir çalışmada ise Fe, Co, Mo ve Ni'nin anaerobik kesikli reaktörlere gıda atıklarına eklenmesi ile metal takviyesi olmayan reaktörlere kıyasla % 35.5 daha yüksek olan 504 mL / g oKM spesifik metan verimi elde etmişlerdir. Fakat Zielinski vd. (2019) yaptığı çalışmada substrat olarak %25.4 KM değeriyle ağırlıkça 1:4 oranıyla sığır gübresi ve mısır silajı karışımı kullanmış ve mezofilik koşullarda 1 L'lik reaktörlerde 20 gün işleme almışlardır. Fakat burada iz element takviyesi Zn, Se, I, Cu, Fe, Mg vb. elementleri içeren sığır gübresi ile sağlanmış olup 5,10,25,50,100 mg/g konsantrasyonları denenmiştir, sonuçlara göre biyogaz üretiminde en yüksek 8.0 mL/mg değeri ile artış, en düşük besin takviyesi dozu ile elde edilmiştir. Besin ilavesinin, anaerobik çürütmenin yüksek performansının ekonomik maliyetlerini dengelemek için her zaman optimize edilmesi gerektiği unutulmamalıdır. Biyogazdaki metan içeriği ile takviye miktarı arasında ilişki yoktu; tüm dozlarda metan içeriği %52 ila 54 arasındaydı. Literatüre göre,

biyogazdaki metan içeriği esas olarak hammaddenin bileşimi ile bağlantılıdır ve artan yağ ve protein içeriği ile artar (Zieliński vd., 2019).

Fakat Zitomer vd. (2008), termofilik ve mezofilik reaktörlerde belediye atıklarını kullanarak mikro element (Ni, Co ve Fe) ilavesinden kaynaklanan potansiyel metan üretim hızı artışı için çalışma yapmışlardır, ayrıca biyokütle faaliyetlerini karşılaştırmışlardır. Biyokütle örneklerinin çoğunluğu (%77), besin ilavesinden sonra propiyonat ve asetat kullanım oranlarının sırasıyla %50 ve %35'e kadar artmasından dolayı besinlerden yararlanmıştır. Propiyonat kullanım oranları, besin ilavesi ile daha sık uyarılmış, bu da besin takviyesi sonrasında metan üretim hızlarının %14'ten %50'ye kadar yükseldiğini göstermiştir (Jl vd., 2015). Ek olarak, Evranos vd. (2015), iz metal takviyesinin (nikel, kobalt ve molibden), mono substrat olarak mısır silajının kullanıldığı kesikli mezofilik anaerobik çürütmedeki metan verimleri etkisini göstermişlerdir. 1 L'lik reaktörlerde substrat ve inokulum oranı 1:3 olarak kullanılmış ve işletim 30-45 gün sürmüştür. Bu deneysel çalışmada kullanılan mısır silajı başlangıçta Ni ve Co'dan yoksundur. Seçilen eser metal konsantrasyonu, Ni ve Co için sırasıyla 0.1 ve 0.5 mg / L iken, Mo için 0.05 ve 0.25 mg / L idi. Çalışmaya göre bu iz elementlerin tek veya kombinasyon halinde eklenmesi bile metan verimini arttırmıştır fakat en yüksek değer 0.429 L CH₄/g oKM olarak Mo: 0.25 mg/L, Co ve Ni: 0.5 mg/L iken elde edilmiştir (Evranos ve Demirel, 2015)

Menon vd. (2017), gıda atıklarının substrat olarak kullanıldığı iki fazlı reaktörlerde termofilik koşullarda kesikli sistemlerde optimum mikro besin konsantrasyonlarını bulmak için deneme yapmışlardır. Response Surface Methodology kullanılarak literatürden kullanılacak metaller için maksimum konsantrasyonlar belirlemişlerdir, buna göre; Ca: 500 mg/L, Mg: 1000 mg/L, Co: 10 mg/ L, Ni: 5 mg/L değerlerini bulmuşlardır. Bu denemenin sonucuna göre 303, 777, 7 ve 3 mg / L Ca, Mg, Co ve Ni, biyogaz verimliliğini % 50'ye kadar arttırmış ve işlem süresini önemli ölçüde azaltmıştır (Menon vd., 2017).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Analitik Yöntemler

3.1.1 Kuru Madde (KM) Tayini

Suyun buharlaştırılarak uzaklaştırılmasından sonra geri kalan kısımdır, faydalanılan yani yanan kısımdır. Kuru madde tayini için öncelikle petriler 105°C'lik etüvde kurutulur. Desikatöre alınarak sabit ağırlığa gelmesi sağlanır. Petrilerin darası alınarak not edilir. Kuru madde tayini yapılacak örnekler petrilere eklenir ve tartılarak petri ve örnek ağırlığı kaydedilir. Daha sonra örnekler doğruca önceden ısıtılmış (105 °C) etüve yerleştirilir. Son olarak etüvden çıkarılan petriler desikatörde soğutulduktan sonra tartılarak gerekli hesaplamalar yapılır.

m1: Kurutulmuş boş petri ağırlığı (g)

m2: İçerisinde örnek bulunan petrinin kurutma işlemi öncesi ağırlığı (g)

m3: İçerisinde örnek bulunan petrinin kurutma işlemi sonrası ağırlığı (g)

$$\%KM = \frac{m3-m1}{m2-m1} \times 100 = \frac{\text{etüv sonrası kuru ağırlık}}{\text{ıslak kurutmaya giren ağırlık}} \text{ formülüyle hesaplanmaktadır.}$$

3.1.2 Uçucu Kuru Madde (UKM) Tayini

Yakma sonucu arta kalan inorganik maddelere kül denilir. Kısaca organik bileşiklerin haricindeki bileşenlerdir, yanamayan kısımdır. Numunenin, bütün organik maddelerinin yanmasını sağlayan koşullar altında (550-600 °C), sabit ağırlığa ulaşma ilkesine dayanır. Krozeler, 550 °C'de kül fırınında kurutulur ve desikatörde neminin giderilmesi için bekletilir, tartılır. Petrilere kurutulmuş olan örnekler kroze içerisine alınır (her bir kombinasyon için 2 tekrardan kazınır ve aynı krozeyle örnekler aktarılır) ve krozeyle konduktan sonra tartılır. Kül fırınında beyaz kül

oluşuncaya kadar 550°C’de yakılır, yakma işlemi sonrasında desikatörde sabit tartıma gelen örnekler tartılarak hesaplama yapılır.

m1: Kurutulmuş kroze ağırlığı (g)

m2: Kül fırını öncesi içerisinde örnek bulunan kroze ağırlığı (g)

m3: Kül fırını sonrası içerisinde örnek bulunan kroze ağırlığı (g)

% UKM = $\frac{m3-m1}{m2-m1} \times 100$ formülüyle hesaplanmaktadır.

3.1.3 Toplam Gaz ve Gaz Yüzdelerinin Ölçülmesi

BMP testlerinde toplam üretilen gaz miktarları cam şırınga ile ölçülmüş ve tepe gazının metan içeriğine ise gaz kromatografisi (GC) ile bakılmıştır. Islak ve kuru fermentörlerde ise üretilen toplam biyogaz miktarları Ritter marka gazmetrelerde bakılmakta ve periyodik olarak reaktörlerin tepe gazından alınan temsili örneklerde biyogaz metan içeriği GC ile bakılmıştır. Denemelerde üretilen toplam gazın içeriğini oluşturan gazların tespiti için GC (6890N Agilent Technologies Network GC System) Termal Kondüktivite Detektörü (TCD) ve Hayesep D 80/100 dolgulu kolon (ALLTECH), gaz ölçümü için kullanılan GC metodunda, inlet (enjektör), detektör ve kolon sıcaklıkları sırası ile 150°C, 150°C ve 35°C’dir. Argon 40 ml/dak akım debisi ile taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Yüksek saflıkta hidrojen, metan ve karbondioksit (% 30 H₂, % 30 CH₄ ve % 30 CO₂) içeren gaz karışımı GC’de gaz kalibrasyonu için kullanılmıştır.

3.1.4 Gaz Kromatografisi İle Uçucu Yağ Asidi (VFA) Analizi

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

VFA analizi için örnekler 10000 RPM'de 15 dakika santrifüj edilir ve süpernatanttan alınan örnek 0.20µm por çapına sahip şırınga filtrelerinde viallere süzölmüştür. Kolon başlangıç sıcaklığı olan 40 °C'de 3 dakika bekledikten sonra 20 °C /dak. artışlarla, 60 °C'ye çıkarılır ve 3 dakika bu sıcaklıkta bekledikten sonra, 30 °C /dak artışlarla 120 °C'ye çıkarak 4 dakika da bu sıcaklıkta bekletilir ve son sıcaklık noktası olan 240 °C'ye 30 °C /dak artışlarla ulaşılır ve 240 °C'de 6 dakika bekletilir. İnlet (enjektör) ve detektör sıcaklıkları, 240 °C olarak ayarlanır ve Helyum sabit 103 kPa'da taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Kalibrasyon için yüksek saflıkta GC standart çözeltileri (DR. Ehrenstorfer GmbH) kullanılmıştır.

3.1.5 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Ölçümü

Analizin gerçekleştirileceği tüpler girişim yapabilecek kirlilikleri gidermek amacıyla öncelikle %20'lik H₂SO₄ çözeltisi ile yıkanır. Tüm örnekler için spektrofotometrik yöntemle KOİ ölçümlerinin yapılabilmesi için öncelikle standartlarla kalibrasyon eğrisi hazırlanmalıdır. Her yeni çözelti sistemi için yeni kalibrasyon eğrisi hazırlanmaktadır. Kalibrasyon eğrisi için 0, 20, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 mg O₂/mg L konsantrasyonlarında KHP çözeltileri hazırlanır ve KOİ ölçümleri için lineer bir denklem elde edilir (APHA; AWWA, 2001). Reaksiyon çözeltileri ve örnek metoda uygun hacimlerde tüplere eklenir ve WTW marka termoreaktörde 148°C'de 2 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulan örneklere spektrofotometre de 600 nm'de absorpsiyon değerleri okunarak kalibrasyondan elde edilen denklem kullanılarak KOİ değeri hesaplanır.

3.1.6 Amonyum Azotu Tayini

Merck hazır kitleri ile standart metodlara (APHA 4500-NH₃ F) göre gerçekleştirilmektedir.

3.1.7 İz Element Tayini

İz element analizleri akredite laboratuvarında hizmet alımı karşılığı gerçekleştirilmiştir. İz element analizi için 0.5 g örnek, 10 mL 5 mL konsantre HNO₃ ile karıştırılır ve mikrodalga yakma fırınında (200°C, 800 psi ve 900-1050 W) 15 dakika yakıldıktan ve kaba filtrelerden süzöldükten

sonra iz element ölçümü için akredite laboratuvara gönderilmiştir. ICP-OES cihazında EPA 200.8 metoduna göre analizler gerçekleştirilmiştir.

3.2 Reaktör Düzenekleri

3.2.1 Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Setlerinin Kurulması

Organik madde içeren herhangi bir katı ya da çözünmüş substratın anaerobik biyolojik parçalanabilirliğini ve biyogaz üretim potansiyelini tespit etmek amacıyla Biyokimyasal Metan Potansiyeli Test (BMP) prosedürü sıklıkla kullanılmaktadır. En az 30 gün süren BMP deneyi organik atıkların anaerobik arıtılabilirliği hakkında ilk bilgilere ulaşılmasında en önemli yaklaşımdır. Biyokimyasal metan potansiyelinin ölçüldüğü çalışmalarda atık içindeki organik maddelerin metana dönüşme potansiyeli belirlenebilir. 35°C de anaerobik bakterilerce kullanılan 1 g KOİ başına teorik olarak 395 mL CH₄ üretimi beklendiğinden üretilen metan miktarı yardımıyla KOİ giderimi hesaplanabilmektedir (Speece, 1996). BMP metodu, Owen ve ark. (1979) tarafından tanımlandığı şekilde, 100 mL hacmine sahip amber şişelerde gerçekleştirilmiştir.

BMP reaktörleri tüm çalışmalarda her bir içerik kombinasyonu iki tekrarlı olacak şekilde hazırlanmış ve her çalışmada kullanılan anaerobik inokulum içsel solunum ile üreteceği gaz miktarının tespiti amacıyla içeriğindeki yalnızca aşı ve bazal ortam bulunan kontrol grubu oluşturulmuştur. Net biyogaz değerleri hesaplanırken kontrol grupları çıkarılmıştır. Aşağıdaki başlıklarda anlatılan reaktörler kauçuk tıplarla ve alüminyum kapaklarla sıkıca kapatılmıştır. Tepe gazındaki oksijenin uzaklaştırılması ve anaerobik ortamın sağlanması amacıyla tepe gazı argonla yıkanmıştır. Daha sonra şişeler ters olarak uygun sıcaklıkta işleme alınmıştır.

➤ Kurutulmuş hammadde kullanımının anaerobik biyogaz üretimine etkisinin incelenmesi

Çalışmanın ilk kısmında termofilik şartlarda (55°C) çalışılmış olup kurutulmuş hammadde kullanımının anaerobik biyogaz üretimine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Substratların

herhangi bir kurutma işlemi yapılmadan kullanıldığı setlerde (Set1) ise kentsel atık sebze ve meyveler parçalayıcıdan geçirilip boyutları küçültülmüş ve homojenize edilmiştir. Kuru setler için tüm atıklar (büyükbaş hayvan atığı, kentsel atık, ekmek ve zeytin karasuyu) 105°C’de kurutulmuştur. Substratların kurutulması için kullanılan setler (Set2) kuru olarak adlandırılmıştır.

Set 1 çalışmada kullanılan organik atıkların kurutulmadan kullanıldığı 55° sıcaklıkta denemelerin gerçekleştirildiği çalışma grubunu ifade etmektedir. Set 1 hazırlanırken reaktörlere büyükbaş hayvan atığı ıslak hacimde 7.5 g ve kentsel atık 7.5 g, ekmek 2.5 g, zeytin karasuyu ise 20 ml eklenmiştir. Ayrıca her bir reaktöre 30 ml aşısı ve 5 ml bazal ortam ilave edilmiştir.

Set 2 ise çalışmada kullanılan organik atıkların 105°C’de kurutulması için kullanılan çalışma grubunu ifade etmektedir. Set 2 hazırlanırken reaktörlere organik atıklar 2.5 g/kuru olarak eklenmiştir. Ayrıca her bir reaktöre 30 ml aşısı ve 5 ml bazal ortam ilave edilmiştir.

Kontrol grupları ise sadece 30 ml aşısı ve 5 ml bazal ortam içermektedir.

BMP setlerinin substrat miktarları Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1 Kesikli reaktörlerdeki substrat miktarları

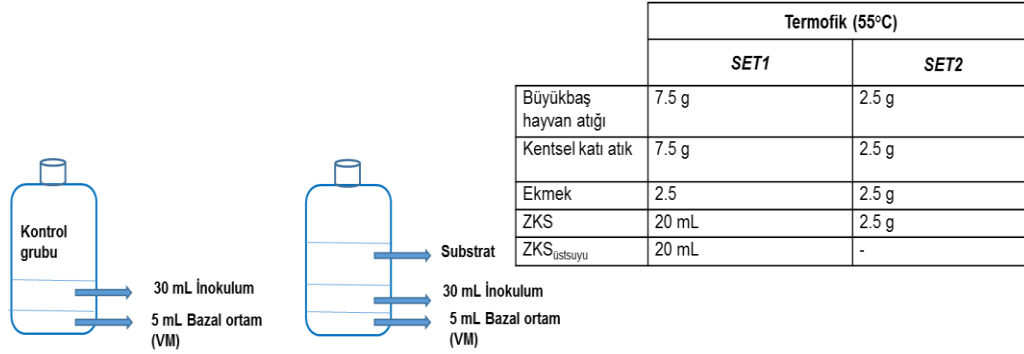
	Termofik (55°C)	
	Set1	Set2
Büyükbaş hayvan atığı	7.5 g	2.5 g
Kentsel katı atık	7.5 g	2.5 g
Ekmek	2.5	2.5 g
ZKS	20 mL	2.5 g
ZKS ^{üstsu}	20 mL	-
Kontrol* grubu	-	-

*sadece inokulum ve bazal ortam içermektedir.

Optimum anaerobik mikrobiyal büyüme için önemli makro ve mikro besinleri içeren bazal ortam olarak Speece (1996) tarafından rapor edilen Vanderbilt Media (VM) kombinasyonu kullanılmıştır. Bu bazal ortam içeriği Tablo 3.2’de verilmektedir.

Tablo 3.2 BMP denemesi için hazırlanan bazal ortam içeriği (Speece, 1996)

Mikro ve makro elementler	Derişim (mg/L)
NH ₄ Cl	1200
MgSO ₄ ·7H ₂ O	400
KCl	400
Na ₂ S·9H ₂ O	300
CaCl ₂ ·2H ₂ O	50
(NH ₄) ₂ HPO ₄	80
FeCl ₂ ·4H ₂ O	40
CoCl ₂ ·6H ₂ O	10
KI	10
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.5
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.5
ZnCl ₂	0.5
AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.5
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.5
H ₃ BO ₃	0.5
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.5
NaWO ₄ ·2H ₂ O	0.5
Cysteine	10
NaHCO ₃	6000



Şekil 3.1 Set 1 ve Set 2 BMP reaktörlerinin içeriği

BMP reaktörleri tüm setlerde iki tekrarlı olacak şekilde hazırlandıktan sonra etiketleme yapılarak reaktörlerin ağzı kauçuk tıpalarla sıkıca kapatılmıştır. Tepe gazındaki oksijeni uzaklaştırmak ve anaerobik ortamı sağlamak amacıyla tepe gazı argon gazıyla yıkanmıştır. Daha sonra şişeler ters olarak uygun sıcaklıklarda (termofilik 55°C)'daki inkübatöre yerleştirilmiş ve inkübatör içerisindeki çalkalayıcı yardımıyla 100 rpm'de sürekli olarak karıştırılmıştır. Çalışma boyunca her bir reaktörde üretilen biyogaz miktarları ve gazların metan içerikleri belli aralıklarla ölçülmüştür.

➤ *Anaerobik Çürütme Proseslerinde Optimum Substrat Bileşiminin Belirlenmesi*

Substratların kurutulmasının anaerobik parçalanma prosesinde biyogaz verimliliğine etkisinin belirlenmesinin ardından çalışmanın ikinci basamağında Box-Behnken deneysel dizaynı, 4 farklı substrat kullanılarak gerçekleştirilen anaerobik çürütme proseslerinde optimum substrat bileşimini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Desing expert programında 4 farklı substrat için biyogaz potansiyelleri ve BMP reaktörlerinin çalışma hacimleri de dikkate alınmak suretiyle çalışma aralıkları belirlenmiştir. Tablo 3.3'te çalışmada kullanılan substratlar ve maksimum ve minimum konsantrasyon değerleri verilmiştir.

Tablo 3.3 Box-Behnken deneysel dizaynında kullanılan substratlar ve maksimum minimum ıslak konsantrasyon değerleri

	Birim	Maksimum Değer (+1)	Minimum Değer (-1)
Büyükbaş hayvan atığı	g	8.45	0
Kentsel katı atık	g	12.39	0
Ekmek	g	2.00	0
ZKS	g	11.14	0

4 farklı substratın Box-Behnken tasarımından 26 farklı kombinasyonu alınmıştır. Tablo 3.4'te bu 26 farklı kombinasyon ve kombinasyonlar içerisindeki substrat miktarları verilmektedir. Programdan alınan bu 26 farklı kombinasyonla her biri iki tekrarlı olmak üzere BMP reaktörleri hazırlanmıştır. Her reaktör Box- Behnken tasarımına göre belirlenen atık içeriğinin yanında 5 ml bazal ortam ve 30 ml inokulum içermektedir. Her bir reaktörde üretilen net biyogaz miktarını belirleyebilmek için ise "Kontrol" içeriği yalnızca makro ve mikro element karışımı/ bazal ortam (5 ml) ve inokulum (30 ml) içerecek şekilde hazırlanmıştır.

Tablo 3.4 Box-Behnken tasarımından elde edilen deneysel tasarım tablosu (optimum atık bileşimi)

Reaktör (RUN)	Büyükbaş hayvan atığı (g)	Kentsel katı atık (g)	Ekmek (g)	ZKS (g)
1	4.23	6.20	1.00	5.57
2	8.45	0.00	1.00	5.57
3	0.00	6.20	0.00	5.57
4	8.45	6.20	2.00	5.57
5	8.45	6.20	1.00	11.14
6	4.23	12.39	2.00	5.57
7	4.23	0.00	1.00	11.14
8	0.00	6.20	1.00	0.00
9	4.23	6.20	1.00	5.57

10	4.23	6.20	0.00	11.14
11	4.23	6.20	0.00	0.00
12	4.23	12.39	1.00	11.14
13	4.23	12.39	0.00	5.57
14	4.23	0.00	1.00	0.00
15	4.23	6.20	2.00	0.00
16	8.45	12.39	1.00	5.57
17	4.23	12.39	1.00	0.00
18	0.00	0.00	1.00	5.57
19	4.23	0.00	2.00	5.57
20	0.00	6.20	2.00	5.57
21	8.45	6.20	1.00	0.00
22	0.00	12.39	1.00	5.57
23	4.23	0.00	0.00	5.57
24	0.00	6.20	1.00	11.14
25	4.23	6.20	2.00	11.14
26	8.45	6.20	0.00	5.57

➤ ***Optimum İz Element (Fe, Co, Zn, Al, Ni, W ve Se) Bileşiminin Belirlenmesi***

Box-Behnken deneysel dizaynı, 4 farklı substrat kullanılarak gerçekleştirilen anaerobik çürütme proseslerinde optimum substrat bileşiminin belirlenmesinin ardından, projenin üçüncü aşamasında belirlenmiş olan atık içeriği kullanılarak Fe, Co, Zn, Al, Ni, W ve Se iz elementlerinin termofilik şartlarda anaerobik çürütme prosesi üzerinde etkisi ve bu elementlerin optimum derişimlerinin belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Bu amaçla 7 elementin faktör olarak belirlendiği 57 Run'dan oluşan Box-Behnken istatistiksel dizayn programı kullanılmıştır. Tablo 3.5'te verilen 7 farklı element (Faktör) için Box-Behnken tasarımından 57 farklı kombinasyon (57 Run) alınmıştır. Tablo 3.6'da bu 57 farklı kombinasyon ve kombinasyonlar içerisindeki iz element miktarları verilmektedir. Programdan alınan bu 57 farklı kombinasyonla her biri iki tekrarlı olmak üzere BMP reaktörleri hazırlanmıştır. 57 reaktör seti bir önceki aşamada Box-Behnken tasarımına göre belirlenen optimum atık içeriğinden 5 g/ıslak atık, 5 ml bazal ortam ve 45 ml inokulum

içermektedir. Her bir reaktörde üretilen net biyogaz miktarını belirleyebilmek için ise “Kontrol” içeriği yalnızca Tablo 3.7’de içeriği verilmekte olan makro ve mikroelement karışımından 5 ml (bazal ortam) ve 45 ml inokulum içerecek şekilde hazırlanmıştır.

Tablo 3.5 Box-Behnken deneysel dizaynında kullanılan iz elementlerin maksimum ve minimum ıslak konsantrasyon değerleri

	Birim	Maksimum Değer (+1)	Minimum Değer (-1)
Al	mg/L	6	0
Fe	mg/L	100	0
Co	mg/L	6	0
Ni	mg/L	6	0
Se	mg/L	8	0
Zn	mg/L	6	0
W	mg/L	6	0

Tablo 3.6 Box-Behnken tasarımından elde edilen deneysel tasarım tablosu (iz element etkisi)

RUN	Al	Fe	Co	Ni	Se	Zn	W
1	0	100	3	0	4	3	3
2	0	50	3	3	4	0	6
3	3	100	3	3	0	3	6
4	3	50	6	6	4	3	6
5	3	50	3	6	0	6	3
6	3	50	3	6	0	0	3
7	3	50	3	0	0	0	3
8	6	50	3	3	4	6	6
9	6	50	3	3	4	0	6
10	3	0	6	3	4	6	3
11	3	50	3	6	8	0	3
12	3	100	0	3	4	6	3
13	0	50	0	3	0	3	3
14	0	50	6	3	8	3	3
15	3	100	6	3	4	0	3

16	3	0	3	3	8	3	0
17	3	0	3	3	0	3	6
18	3	50	3	0	8	0	3
19	0	50	6	3	0	3	3
20	6	50	6	3	0	3	3
21	3	100	3	3	8	3	0
22	6	50	3	3	4	0	0
23	3	50	3	6	8	6	3
24	3	50	0	6	4	3	0
25	3	0	6	3	4	0	3
26	0	50	3	3	4	6	0
27	3	100	6	3	4	6	3
28	0	0	3	6	4	3	3
29	3	100	3	3	0	3	0
30	3	50	3	3	4	3	3
31	6	100	3	6	4	3	3
32	3	100	0	3	4	0	3
33	3	50	6	0	4	3	6
34	3	0	3	3	8	3	6
35	6	50	3	3	4	6	0
36	3	50	0	0	4	3	6
37	3	100	3	3	8	3	6
38	3	50	6	0	4	3	0
39	3	50	6	6	4	3	0
40	3	50	0	0	4	3	0
41	6	50	0	3	0	3	3
42	6	50	6	3	8	3	3
43	3	0	3	3	0	3	0
44	3	0	0	3	4	0	3
45	3	50	3	0	8	6	3
46	0	100	3	6	4	3	3
47	6	50	0	3	8	3	3
48	6	0	3	0	4	3	3
49	3	0	0	3	4	6	3
50	6	100	3	0	4	3	3
51	3	50	0	6	4	3	6

52	0	50	3	3	4	6	6
53	0	50	3	3	4	0	0
54	0	50	0	3	8	3	3
55	0	0	3	0	4	3	3
56	3	50	3	0	0	6	3
57	6	0	3	6	4	3	3

Tablo 3.7 Bazal ortam içeriği

Elementler	Derişim (mg/L)
NH ₄ Cl	1200
(NH ₄) ₂ HPO ₄	80
Cysteine	10
NaHCO ₃	6000

3.2.2 Kuru Fermentasyon Reaktör Düzenegi

Kuru fermentasyon reaktörleri pilot tesis şeması Şekil 3.2’de görölmektedir. Kuru fermentasyon reaktör sistemi 7*4*3 m ebatlarında kontainer içinde, özel olarak yaptırılmış olan her biri 100 L hacme sahip 4 adet ısıtmalı hücre (kuru fermentasyon reaktörleri) ve 1 adet 200 L’lik perkolasyon tankından (ana aşı tankı) oluşmaktadır. Bu deneysel sistemde kesikli beslemeli hücelere (perkolasyon yataklı) 30-50 L mertebesinde katı atık yerleştirilebilmektedir.



Şekil 3.2 Kuru fermentasyon reaktör düzeneginin iç ve dış görünümüleri

Kuru fermentasyon reaktör düzeneği 2 kere belirlenen optimum substrat bileşimi ile iz element takviyesiz, 1 kere de belirlenen optimum substrat bileşimine ek olarak belirlenmiş optimum iz element bileşimiyle termofilik koşullarda çalıştırılmıştır.

Her bir reaktör gaz sızdırmazlığa sahiptir. Perkolasyon tankında yer alan anaerobik inokulum kuru fermentasyon reaktörlerine gün içerisinde günde 2 defa 30 saniye olmak üzere, atık karışımı üzerine spreyleneştir. Kuru fermentasyon reaktörleri içinde bulunan sepet sistemleri ile substratın katı ve sıvı fazları, sıvı fazın yukardan aşağı katı kısmı yıkayarak akması ile ayrılmakta ve sıvı kısım perkolasyon tankına geri devir ettirilmiştir. Katı kısım ise her çürütmenin sonunda sistemden uzaklaştırılarak farklı analizlere tabii tutulmuştur (kuru madde, uçucu kuru madde bakiyeleri).



Şekil 3.3 Kuru fermentasyon reaktör düzeneklerinde kullanılan sepet sistemleri

İlk olarak iz element takviyesiz olarak sadece optimum substrat bileşimiyle proses 2 tekrarlı olacak şekilde başlatılmıştır. Bu aşamada Şekil 4.11’de görülen Box-Behnken İstatiksel Analiz Metodu optimizasyon sonuçlarından elde edilen en yüksek 4. biyogaz verimine sahip olan 0.93 g büyük baş hayvan atığı, 0.34 g kentsel katı atık, 0.04 g ekmeke, 0.01 g ZKS’den oluşan reçeteye göre bu bileşimin hesaplanan yüzde oranları ve bu oranlara göre 11 kg’lık karışımda atıkların miktarsal dağılımı Tablo 3.8’de verilmiştir.

Tablo 3.8 Kuru fermentasyon denemlerindeki optimum substrat bileşenlerinin yüzde oranları ve 11 kg besleme için içeriği

	<i>Ağırlıkça yüzde oranları</i>	<i>11 kg besleme için gerekli miktarlar (1 set için hazırlanan karışım içeriği)</i>
Büyükbaş hayvan atığı	%78	7.8 kg
Kentsel katı atık	%21	2.1 kg
Ekmek	%0.4	0.4 kg
ZKS	%0.7	0.7 kg

İz element takviyesiz gerçekleştirilmiş olan SET1 ve SET2’de optimum atık bileşiminden reaktöre 11 kg besleme yapılmasına karar verilmiştir. Sepet sistemleri taşıyıcı sistemle reaktör içerisine yerleştirilmiş ve hazırlanan karışım sepet içerisine yerleştirilmiştir. Ayrıca yukarıda anlatılan sepet sistemlerinden katı fazı yıkayarak ayrılan sıvı fazın reaktörlerden tekrar perkolasyon tankına geçişi esnasında atıklardan kaynaklı tıkanmayı önlemek ve sıvı fazın akışını kolaylaştıran tabakalar yaratmak (poroziteyi sağlamak) için 11 kg atık karışımına ek olarak atık karışımı belli miktar sepet içerisine yerleştirildikten sonra tabaka halinde ve aynı şekilde 4-5 tabaka yaratacak şekilde 1.5 kg çam kabuğu sepet sistemindeki atık karışımı arasında konumlandırılmıştır. Bu miktarlardan yola çıkılarak 1.5 kg çam kabuğu da eklendikten sonra karışımla beraber reaktöre toplam 12.5 kg besleme yapılmıştır.



Şekil 3.4 Reaktöre yüklenen optimum karışımın sepet sistemi içerisindeki konumlandırılışı



Şekil 3.5 Reaktöre yüklenen optimum karışımının üzerine tabaka şeklinde eklenmiş çam kabuklarının görüntüsü

İz elementsiz optimum atık bileşimiyle gerçekleştirilen kuru fermentasyon denemelerinin iki setinin de sonuçlanmasına takriben 11 kg optimum substrat bileşimi Tablo 3.8’de verilen miktarlarda eklenmiştir ve Box-Behnken İstatiksel Analiz Metodu optimizasyon sonuçlarından elde edilen iz element bileşimi perkolasyon tankının hacmine göre hesaplanan oranlarda perkolasyon tankına eklenerek termofilik koşullarda çalıştırılmıştır.

Fakat bu aşamada önceki iki setten farklı olarak iz element takviyesi ile gerçekleştirilmiş bu sette optimum iz element reçetesi Tablo 4.12’de gösterilen bütün elementlerin aralık değerinde tutulduğu ve uçucu kuru madde başına biyogaz üretimlerinin maksimize edildiği sonuçlardan elde edilen en yüksek 3.biyogaz verimine sahip olan 5.99 mg/L alüminyum, 73.16 mg/L demir, 4.57 mg/L kobalt, 2.02 mg/L nikel, 0.16 mg/L selenyum, 0.1 mg/L çinko, 0.02 mg/L tungstenden oluşan reçete seçilmiştir. Reçetede belirlenen konsantrasyonlardaki mikro elementlerin ilavesiyle proses işleme alınmıştır. KF denemeleri SET1 ve SET2’ye benzer şekilde sepet sistemine optimum substrat karışımı ve 1.5 kg’lık çam kabukları ile tabaka oluşturacak şekilde konumlandırılmasından sonra 150 L’lik perkolasyon tankı hacmine göre hesaplanmış konsantrasyonlarda iz elementleri içeren 100 ml’lik solüsyonun yarısı reaktörde substrat karışımının üstüne eklenirken kalan yarısı perkolasyon tankına eklenmiştir. Sonrasında reaktör kapatılarak termofilik sıcaklık koşullarında (55°C) KF SET3 çalıştırılmıştır.

Kuru fermentasyon düzeneklerinde gerçekleştirilen bu çalışmalar süresince günlük gaz üretim hacimleri reaktör ve perkolasyon tankı için ayrı ayrı Ritter marka gazmetrelerle ve metan içerikleri ise belirli aralıklarla alınan örneklerle gaz kromatografisi ile ölçülmüştür. Her işletimin sonunda ise çıkış örnekleri de analizlere tabi tutulmak üzere alınmıştır.

3.3 Hohenheim Üniversitesinde Gerçekleştirilen Kuru Fermentasyon Denemeleri

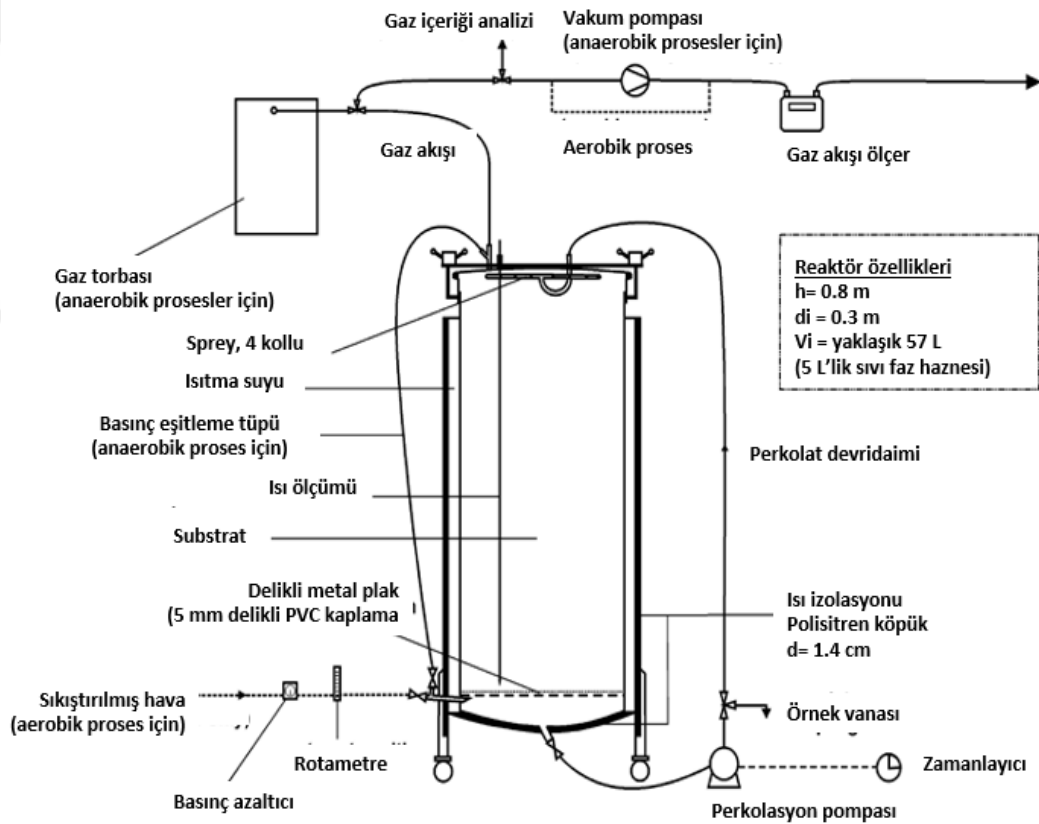
3.3.1 Hammadde ve inokulum temini

Bu tez çalışması dahilindeki proje kapsamında dahil olunan ERANETMED (BIOGASMENA) AB Projesi (Demonstration of dry fermentation and optimization of biogas technology for rural communities in the MENA region) için Hohenheim Üniversitesinde gerçekleştirilen kuru fermentasyon denemelerinde substrat olarak Ege Üniversitesinde düzeneklerine beslenen atık karışımına benzer kuru madde ve uçucu kuru madde değerlerine sahip kentsel atıklar - mutfak atıkları (%KM: 32.7, %UKM: 69.6), inokulum olarak Leinfelden-

Echterdigen'deki kuru fermentasyon tesisinden toplanan tarımsal atıklar (%KM: 15.8, %UKM: 75) kullanılmıştır.

3.3.2 Reaktör Düzenekleri

Hohenheim Üniversitesinde bulunan mevcut pilot ölçekli 6 adet 50 litrelik anaerobik biyoreaktörler ile ("*Leachate-bed*" tipi) kuru fermentasyon denemeleri yapılmıştır.



Şekil 3.6 Hohenheim Üniversitesinde kullanılan reaktör düzeni

Şekil 3.6'da gösterilen reaktör sisteminde perkolasyon akış hızı 2 L/dak olup 2 dakika pompalama süresi ve 58 dakika bekleme süresiyle beraber saatte 2 dakika olarak ayarlanmış olup saat başı gerçekleşmiştir. Sıcaklık değerleri her reaktör için saatte 2 kere, pH ise her 10 dakikada

bir ölçülmüş olup günlük ortalama değerler alınmıştır. Biyogaz hacmi ve biyogaz içeriği de aynı şekilde günde bir kez ölçülmüştür. Reaktörden alınan örnekler haftada 2 gün olmak üzere reaktörden 100 ml alınmıştır ve her örnek alımı sonrası aynı miktarda çeşme suyu reaktöre eklenmiştir. Alınan reaktör sıvı örneklerinde VFA için analiz yapılırken, katı örnekler olan substrat ve inokulum için ise KM ve UKM ölçümleri giriş ve çıkışlarda yapılmıştır.

Su ceketli olan bu reaktör sisteminde belirlenen miktarlarda inokulum ve substrat sepet içerisine birlikte aşağıda hesaplanan miktarlarda eklenmiştir. Perkolasyonu sağlamak amacıyla her bir reaktöre ayrıca 10 L çeşme suyu eklenerek farklı sıcaklık koşullarında işleme başlanmıştır. Reaktörün alt kısmına eklenen çeşme suyu pompa vasıtasıyla reaktör kapağında bulunan püskürtücü ile inokulum substrat karışımı üzerine spreylenecek olup çeşme suyuyla beraber inokulum ve substrat içeriğinin belli bir kısmı da katı fazı yıkayarak sıvı faz sayesinde geri devir ettirilmiştir.



Şekil 3.7 Kullanılan 6 adet 50 L'lik anaerobik reaktör sistem düzeneği ve sepet sistemleri

➤ *Anaerobik Çürütme Proseslerinde Optimum İnokulum/Substrat Oranının Belirlenmesi*

Denemenin ilk aşamasında substrat ve inokulumun optimum karışım yüzdelerinin bulunmasıyla kuru fermentasyon sisteminde biyogaz üretimi hedeflenmiştir. Optimum karışım oranının bulunması amacıyla katı formdaki inokulum için sırasıyla %20, 40 ve 60 oranları, substrat

için ise %80, 60 ve 40 oranları seçilmiştir. Optimum substrat karışımı için bu yüzdeler oranlar kuru madde bazında hesaplanmıştır. Bu oranlardan her biri 2 tekrarlı olacak şekilde reaktörlere besleme yapılmış ve sonuçlar paralel olarak takip edilmiştir.

Tablo 3.9 Optimum inokulum/substrat oranının bulunması amacıyla planlanan ilk deneme setleri

Deneme	Inokulum	Substrat	Çalışma koşulları
1	20%	80%	Mezofilik+katı inokulum
2	40%	60%	Mezofilik+katı inokulum
3	60%	40%	Mezofilik+katı inokulum
Kuru madde bazında %a/a oranları seçilip hesaplanmıştır.			

Şekil 3.7’de görülen sepet sistemleri en fazla 15 kg ile yüklenebildiğinden ve substrat ile inokulum karakterizasyon çalışmalarıyla belirlenen kuru madde ve uçucu kuru madde oranlarına göre (sayfa 117’de verilmiş olup Bulgular bölümünde Hammadelerin Karakterizasyonu sonuçlarında da Tablo 4.24’te tekrar verilmiştir.) her bir denemede toplam 3 kg kuru madde olacak şekilde toplam besleme olarak substrat ve inokulum olmasına karar verilmiştir.

Buna göre 3 kg kuru madde karışımı için taze substrat ve inokulumdan ne kadar eklenmesi gerektiğinin hesabı ise aşağıda verilmiştir;

$$\text{Katı inokulum miktarı (kg)} = \frac{\text{istenen \% x kg KM karışımı (substrat+inokulum)}}{\%KM (\text{karakterizasyon})}$$

$$\text{Substrat miktarı (kg)} = \frac{\text{istenen \% x kg KM karışımı (substrat+inokulum)}}{\%KM (\text{karakterizasyon})}$$

Bu formüle göre belirlenen miktarlarda substrat ve inokulum sepet sistemlerine eklenmiş olup homojen dağılımı sağlamak için iyice karıştırılmıştır. Ayrıca Tablo 3.10’da formülle hesaplanan eklenmesi gereken miktarlar ve sepet sistemlerine eklenen miktarlar ve perkolasyonu

sağlayan sepet sistemlerinin altındaki reaktör içine eklenen çeşme suyu miktarları gösterilmiştir. Bu ilk deneme seti 38 gün boyunca mezofilik koşullarda işleme alınmıştır.

Tablo 3.10 Optimum inokulum/substrat oranının belirlendiği ilk KF sisteminde reaktör düzeneklerine eklenmesi gereken ve eklenen miktarlar

Reaktör	Oran	Inokulum		Substrat		Toplam		İnokulum oranı	Su Litre
		Gerekli, kg	Eklenen, kg	Gerekli, kg	Eklenen, kg	Gerekli, kg	Eklenen, kg		
1	20/80-1	3.81	3.80	7.34	7.43	11.15	11.23	%19.8	10
2	40/60-1	7.62	7.63	5.50	5.68	13.12	13.31	%19.9	10
3	20/80-2	3.81	3.80	7.34	7.36	11.15	11.16	%39.3	10
4	60/40-1	11.43	11.48	3.67	3.71	15.10	15.19	%40	10
5	40/60-2	7.62	7.62	5.50	5.51	13.12	13.13	%59.8	10
6	60/40-2	11.43	11.49	3.67	3.65	15.10	15.14	%60.3	10

➤ ***Anaerobik Çürütme Proseslerinde Optimum Sıcaklık Koşulunun Belirlenmesi***

Optimum inokulum/substrat oranının bulunmasına takriben belirlenen oran için termofilik koşullarda ve gerekliyse sıvı inokulum da kullanılarak bir deneme seti daha oluşturulmasına karar verilmiştir. Gerçekleştirilen bu deneme setinin sonucuna göre en iyi sonuç olan 40/60 oranının termofilik olarak da denenmesine karar verilmiştir. 20/80 oranlarının daha iyi sonuç vermesi için katı inokulumdan kaynaklı bir sorunun yaşandığı düşünülmüş ve bu sebepten sıvı inokulum da kullanılarak denemeler tekrar mezofilik şartlarda iki tekrarlı ve termofilik olmak tekrarsız olmak üzere işleme alınmıştır. Bu verilen kararlara ve elde edilen sonuçlara göre planlanmış olan deneme seti içerikleri Tablo 3.11’de verilmiştir. Ayrıca reaktörlerin çalışmasını kontrol etmek amacıyla mısır silajıyla da bir reaktör denemesi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.11 Optimum sıcaklık koşullarının bulunması amacıyla planlanan ikinci deneme setleri

Deneme	Inokulum	Substrat	Çalışma koşulları
4	20%	80%	Mezofilik+sıvı inokulum
5	20%	80%	Termofilik+sıvı inokulum
6	40%	60%	Termofilik
Kuru madde bazında %a/a oranları seçilip hesaplanmıştır.			

Bu deneme sisteminde ise Şekil 3.7’de görülen sepet sistemleri en fazla 15 kg ile yüklenebildiğinden ve kalan substrat-inokulum miktarının reaktörlere belirlenen oranlarda eklenebilmesi için her bir denemede toplam 2 kg kuru madde olacak şekilde toplam besleme olmasına karar verilmiştir. Tablo 4.24’te verilen substrat ile inokulum karakterizasyon çalışmalarıyla belirlenen kuru madde ve uçucu kuru madde oranlarına göre bu deneme setinde reaktörlere eklenmesi gereken teorik miktarlar ve eklenen miktarlar önceki deneme setindeki gibi hesaplanmıştır.

Fakat ilk sistemden farklı olarak ikinci deneme setinde daha az kuru madde yükleneceğinden (2 kg KM) katı inokulum kullanılan sistemlerde perkolasyonu sağlamak amacıyla 10 litreden daha az olarak 8 litre çeşme suyu eklenmiştir, sıvı inokulumun de kullanıldığı reaktörlerde de aynı miktar olan 8 litre aşı kullanılmıştır. Bu deneme seti 40 gün boyunca Tablo 3.12’de gösterilen sıcaklık koşullarında işleme alınmıştır.

Tablo 3.12 Optimum sıcaklık koşullarının belirlendiği KF sisteminde reaktör düzeneklerine eklenmesi gereken ve eklenen miktarlar

	İçerik	Inokulum		Substrat		Toplam		İnokulum oranı	Litre	Sıcaklık
		Gerekli g	Eklenecek kg	Gerekli kg	Eklenecek kg	Gerekli kg	Eklenecek kg			
1	20/80 +in 1	2.54	2.59	4.89	4.72	7.43	7.31	%20.9	8 inok.	Mezofilik
2	20/80 +in 2	2.54	2.32	4.89	4.28	7.43	6.60	%20.7	8 inok.	Mezofilik

4	40/60 -1	5.08	5.11	3.67	3.63	8.75	8.73	%40.4	8 su	Termofilik
5	40/60 -2	5.08	5.11	3.67	3.60	8.75	8.71	%40.6	8 su	Termofilik
6	20/80 +in	2.54	2.65	4.89	4.72	7.43	7.37	%21.3	8 inok.	Termofilik



4. BULGULAR

4.1 Hammadde Karakterizasyonu

Kullanılan hammaddenin karakteri AÇ prosesinin performansını ve dizaynını önemli ölçüde etkilemektedir. Hammadde olarak kullanılan organik atığın biyogaz üretiminde ve birim gaz üretim değerlerinin tespitinde kuru maddesi ve uçucu kuru madde içerikleri birinci derecede ön plana çıkan parametrelerdir.

4.1.1 Kurutulmuş Hammadde Kullanımının Anaerobik Biyogaz Üretimine Etkisinin İncelenmesi için Kurulan BMP Reaktörleri

Kurutulmuş hammadde kullanımının anaerobik biyogaz üretimine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan denemelerde kullanılan substratların sahip olduğu kuru madde (KM) içeriği ve uçucu kuru madde (UKM) içerikleri Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmektedir.

Tablo 4.1 Set1’de kullanılan substratlara ait kuru ve uçucu kuru madde oranları

	KM (%)	UKM (%)
Büyükbaş hayvan atığı	14.26	70.71
Kentsel katı atık	10.54	70.51
Ekmek	66.84	80.54
ZKS	12.41	72.35
ZKS _{üstsu}	8.22	65.57

Tablo 4.2 Set2’de kullanılan substratlara ait kuru ve uçucu kuru madde oranları

	KM (%)	UKM (%)
Büyükbaş hayvan atığı	96.12	71.84
Kentsel katı atık	94.13	66.22
Ekmek	89.25	73.19
ZKS	99.22	69.47

4.1.2 Optimum Substrat ve İz Element Bileşiminin Belirlenmesi için Kurulan BMP Reaktörleri

Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılarak optimum substrat bileşiminin ve optimum iz element (Fe, Co, Zn, Al, Ni, W ve Se) bileşiminin belirlenmesi ile bu bileşimlerin termofilik şartlarda biyogaz üretim potansiyeli üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla yapılan denemelerde kullanılan substratların karaktersizyon sonuçları paylaşılmaktadır. Tablo 4.4'te ise kullanılan substratların iz element içerikleri verilmektedir.

Tablo 4.3 Box-Behnken denemelerde kullanılan substratların karaktersizyon sonuçları

	Birim	Büyükbaş Hayvan Atığı	Kentsel Katı Atık	Ekmek	ZKS
KM	%	12.98	13.36	72.59	10.62
UKM	%	54.05	75.43	78.34	78.22
TN	mg/L	772	33.4	1.9	371
Serbest NH₃	mg/L	19	1.3	0.05	9.3
NH₄-N	mg/L	416	18	1	200
TCOD	mg/L	71870	154300	963600	184020
SCOD	mg/L	1696	97575	6766	25050
HAC	mg/L	-	100.59	24.93	-
HPR	mg/L	7.02	58.39	-	-
ISOBUT	mg/L	-	-	-	-
HBUT	mg/L	5.58	-	3.32	-
ISOVAL	mg/L	7.88	-	-	-
HEPTA	mg/L	-	-	-	18.88

Tablo 4.4 Box-Behnken denemelerde kullanılan substratların iz element içeriği

Element (mg/L)	Büyükbaş Hayvan Atığı	Kentsel Katı Atık	Ekmek	ZKS
Ag	0.0107	0.0237	0.0035	0.0645

Sl	2.726	0.1477	0.0717	0.0881
As	0.0071	0.0179	0.0011	0.0011
B	0.0387	0.0441	0.0344	0.0621
Ba	0.0403	0.0205	0.0341	0.017
Be	0.0006	0.0006	<i>nd</i>	<i>nd</i>
Cd	0.0009	0.0003	0.0001	nd
Co	0.003	0.0013	0.001	0.0011
Cr	0.0089	0.0109	0.0055	0.0037
Cu	0.0514	0.0481	0.055	0.0544
Fe	3.238	0.167	0.177	0.1561
K	13.25	11.25	11.43	36.91
Mg	3.36	0.9789	2.316	1.532
Mn	0.1006	0.0098	0.0497	0.0159
Mo	0.0027	0.0142	0.0072	0.0034
Na	4.622	3.154	<i>nd</i>	2.983
Ni	0.0178	0.0056	0.0053	0.0035
Pb	0.003	0.0071	0.0022	0.0016
Sb	0.0025	0.0174	0.0012	0.0007
Se	0.0016	0.0145	0.0022	0.0034
Sn	0.0577	0.0219	0.1075	0.1404
Tl	0.0003	0.0026	0.0006	0.0009
V	0.0139	0.0106	0.0038	0.0026
Zn	0.2419	0.1933	0.2829	0.3205

4.1.3 Kuru Fermentasyon Denemeleri

Kuru fermentasyon denemeleri için kullanılan optimum atık karışımının ve bu karışımı oluşturan substratların kuru madde ve uçucu kuru madde içerikleri ölçülmüştür. Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılarak belirlenen iz elemetsiz (SET1 ve SET2) ile iz elementli (SET3) optimum substrat bileşimiyle kurulan kuru fermentasyon denemelerinde kullanılan substratların ve reaktöre beslenen 11 kg'lık çam kabukları eklenmemiş haliyle optimum atık karışımının kuru

madde (KM) içeriği ve uçucu kuru madde (UKM) içerikleri gösterilmiştir (Tablo 4.5). Ayrıca örneklere VFA, NH₄-N ve TCOD ve SCOD analizleri yapılmış olup elde edilen sonuçlar substratların her birinin ortalama değeri alınarak Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.5 Kuru fermentasyon denemelerinde kullanılan substratlara ve optimum karışıma ait KM ve UKM miktarları

	KM (%)	UKM (%)
Büyükbaş hayvan atığı	25.44	70.79
Kentsel katı atık	10.03	65.46
Ekmek	72.5	77.36
ZKS	10.21	82.46
KF optimum karışım (SET1 ve SET2)	24.42	68.11
KF optimum karışım (SET3)	23.26	58.9

Tablo 4.6 Kuru Fermentasyon denemelerinde kullanılan substratların karakterizasyon sonuçları

	Birim	Büyükbaş Hayvan Atığı	Kentsel Katı Atık	Ekmek	ZKS	KF optimum karışım (SET1 ve SET2)	KF optimum karışım (SET3)
KM	%	25.44	10.03	72.5	10.21	24.42	23.26
UKM	%	70.79	65.46	77.36	82.46	68.11	58.9
NH₄-N	mg/L	310	10.50	14	5	407	440
TCOD	mg/L	59920	121750	852600	12755 0	59080	33900
SCOD	mg/L	8680	88280	32732	49850	15516	23800
HAC	mg/L	150.42	64.32	20.16	331.66	616.70	720
HPR	mg/L	61.43	7.05	3.93	269.65	640.99	-
ISOBUT	mg/L	8.276	3.435	-	98.674	294.766	-
HBUT	mg/L	6.116	4.42	-	89.66	14.38	-
ISOVAL	mg/L	6.836	8.96	-	7.05	16.37	83.08

HEPTA	mg/L	0.778	24.76	285.71	5.732	2.132	176.61
--------------	------	-------	-------	--------	-------	-------	--------

Optimum karışım ile gerçekleştirilen iz element takviyesiz (hem SET1 ve SET2) ve iz element takviyeli (SET3) kuru fermantasyon denemelerinde optimum karışım içerisine perkolasyonu kolaylaştırmak adına poroz tabaka yaratmak için 1.5 kg çam kabuğu tabakalar halinde serilmiştir. Tablo 4.7’de hem çam kabuğu eklenmiş optimum karışımı ile sadece çam kabuklarına ait kuru madde ve uçucu kuru madde değerleri karışım kütesine göre aşağıdaki formülle hesaplanarak verilmiştir.

Tablo 4.7 KF denemelerinde kullanılan çam kabuklarının tek ve çam kabuğu eklenmiş haliyle optimum karışımın kuru ve uçucu kuru madde oranları

	Çam kabukları	KM (%)	UKM (%)
Reaktöre beslenen karışım (1.5 kg kabuk ilavesi ile)	SET1 ve SET2	33	68.35
	SET3	32	60.2

SET1 ve SET2 için reaktöre beslenen karışımın kuru madde ve uçucu kuru madde değerleri;

$$\%KM \text{ (reaktöre beslenen karışım)} = \frac{(\%KM \text{ optimum atık karışımı} \times kg) + (\%KM \text{ çam kabukları} \times kg)}{kg \text{ (optimum atık karışımı} + \text{çam kabukları)}}$$

$$\%33 \text{ (reaktöre beslenen karışım)} = \frac{(\%24.42 \times 11 \text{ kg}) + (\%96.28 \times 1.5 \text{ kg})}{12.5 \text{ kg (optimum atık karışımı} + \text{çam kabukları)}}$$

$$\%UKM \text{ (reaktöre beslenen karışım)} = \frac{(\%UKM \text{ optimum atık karışımı} \times kg) + (\%UKM \text{ çam kabukları} \times kg)}{kg \text{ (optimum atık karışımı} + \text{çam kabukları)}}$$

$$\%68.35 \text{ (reaktöre beslenen karışım)} = \frac{(\%68.11 \times 11 \text{ kg}) + (\%70.09 \times 1.5 \text{ kg})}{12.5 \text{ kg (optimum atık karışımı} + \text{çam kabukları)}}$$

SET3 için reaktöre beslenen karışımın kuru madde ve uçucu kuru madde değerleri;

$$\%KM \text{ (reaktöre beslenen karışım)} = \frac{(\%KM \text{ optimum atık karışımı} \times kg) + (\%KM \text{ çam kabukları} \times kg)}{kg \text{ (optimum atık karışımı} + \text{çam kabukları)}}$$

$$\% 32 \text{ (reaktöre beslenen karışım)} = \frac{(\%23.26 \times 11 \text{ kg}) + (\%96.28 \times 1.5 \text{ kg})}{12.5 \text{ kg (optimum atık karışımı} + \text{çam kabukları)}}$$

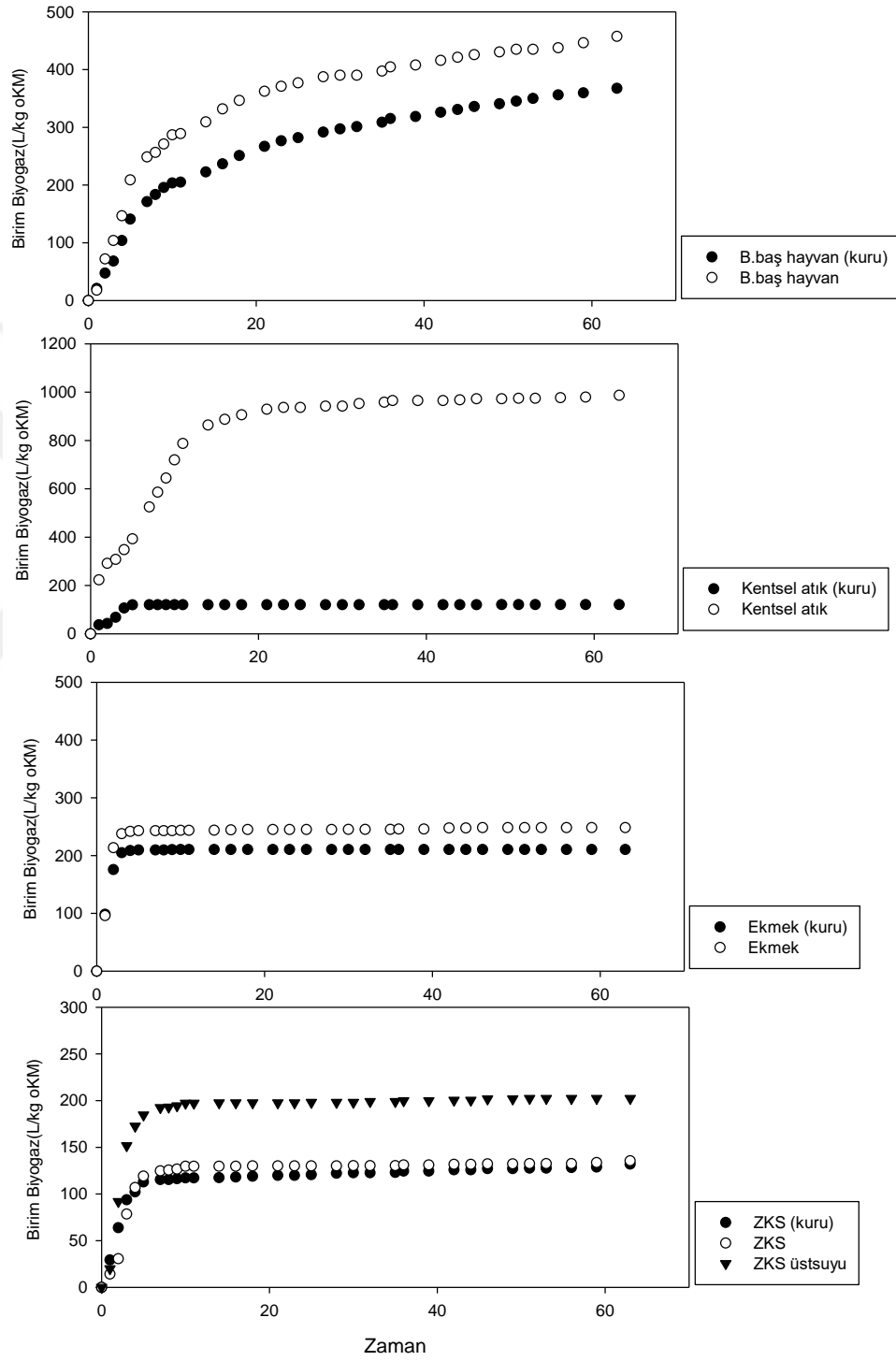
$$\%UKM \text{ (reaktöre beslenen karışım)} = \frac{(\%UKM \text{ optimum atık karışımı} \times kg) + (\%UKM \text{ çam kabukları} \times kg)}{kg \text{ (optimum atık karışımı} + \text{çam kabukları)}}$$

$$\%60.2 \text{ (reaktöre beslenen karışım)} = \frac{(\%58.9 \times 11 \text{ kg}) + (\%70.09 \times 1.5 \text{ kg})}{12.5 \text{ kg (optimum atık karışımı} + \text{çam kabukları)}}$$

4.2 BMP Deneme Sonuçları

4.2.1 Kurutma İşleminin Biyogaz Üretim Potansiyeli Üzerine Etkisinin İncelenmesi Çalışma Sonuçları

Çalışmada organik atıkların kurutma işlemi ile atıkların raf ömrünün uzatılması, saklama kolaylığı sağlama ve kullanım sırasında daha homojen dağılım gibi avantajlarının karşısında yapılan işlemin biyogaz üretim potansiyeli üzerine olumlu ya da olumsuz bir etkisinin olup olmadığı araştırılmak istenmiştir. Elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

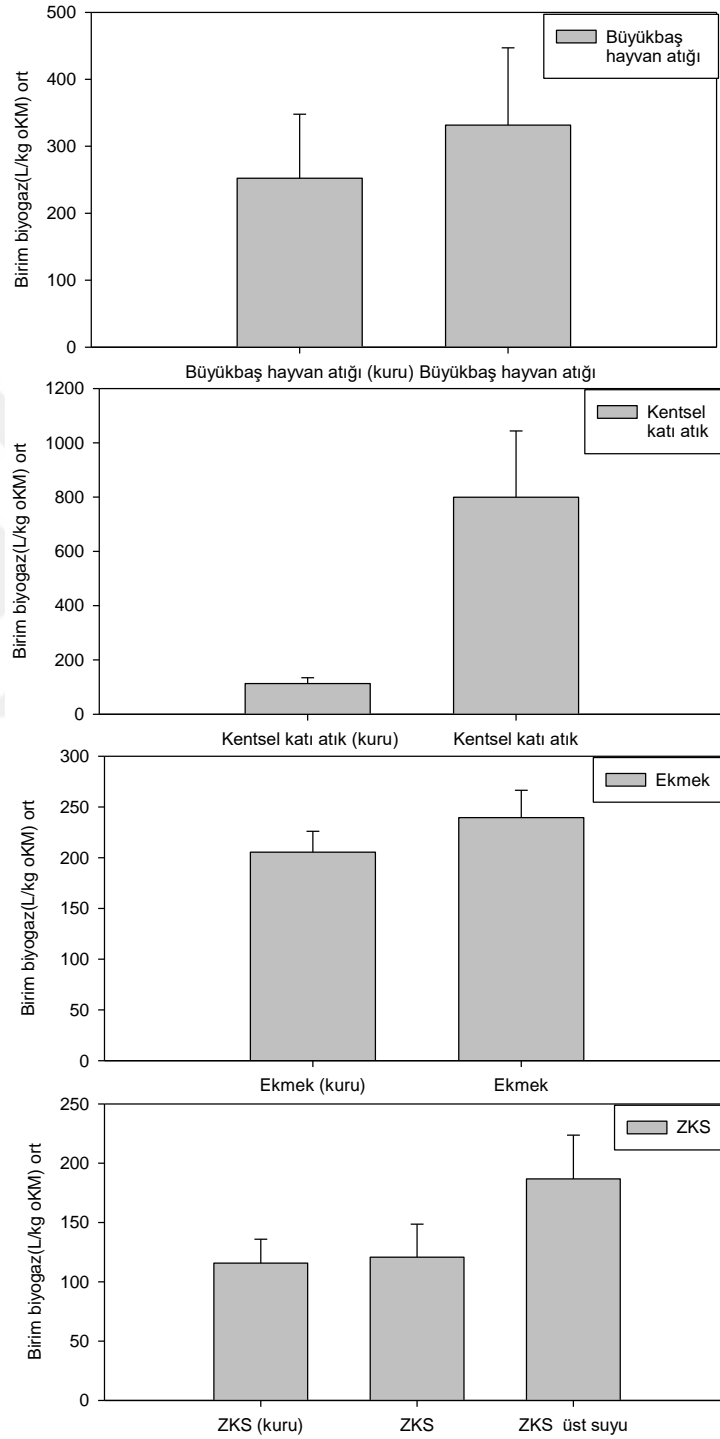


Şekil 4.1 Termofilik şartlarda gerçekleştirilen substraların kurutulmasının etkisinin incelendiği setlerde anaerobik biyogaz üretim sonuçları

Şekil 4.1’de termofilik şartlarda gerçekleştirilen substraların kurutulmasının etkisinin incelendiği setlerden elde edilen biyogaz üretim sonuçlarına ait grafikler verilmiştir. 63 gün boyunca belli aralıklarla yapılan ölçümler değerlendirildiğinde substratların kurutulmadığı Set1 reaktörlerinin kuru madde başına birim biyogaz üretim miktarlarının Set2 (kurutulmuş substrat) reaktörlerine göre genel olarak daha yüksek olduğu görülmüştür.

Kurutma işleminin yapılmasının etkisi substratlar açısından tek tek değerlendirildiğinde ise büyükbaş hayvan atığının işlem görmeden kullanıldığı setlerde birim UKM başına gaz verimi 457 L/kg oKM iken, kurutularak kurulan setlerde bu değer 367 L/kg oKM olarak ölçülmüştür. Kentsel katı atığın işlem görmeden kullanıldığı setlerde birim UKM başına gaz verimi 986 L/kg oKM iken, kurutularak kurulan setlerde bu değer 120 L/kg oKM olarak ölçülmüştür. Kurutma işleminin özellikle kentsel katı atığın birim gaz üretimine olumsuz etkisinin olduğu elde edilen sonuçlardan açıkça görülmüştür. Substrat olarak ekme kullanılan setlerde ise UKM başına gaz üretiminin birbirine yakın sonuçlar verdiği görülmekte olup atığının işlem görmeden kullanıldığı setlerde birim UKM başına gaz verimi 248 L/kg oKM iken, kurutularak kurulan setlerde bu değer 210 L/kg oKM olarak bulunmuştur. Zeytin karasuyunun işlem görmeden kullanıldığı setlerde UKM başına birim gaz üretiminin 132 L/kg oKM, kurutularak kullanıldığı sette ise 135 L/kg oKM olarak ölçülmüş olması değerlerin birbirine oldukça yakın olması sebebiyle kurutma işleminin termofilik şartlarda biyogaz üretimi üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı yönünde yorumlanmıştır. Zeytinkarasuyunun üst suyunun substrat olarak kullanıldığı reaktörlerde birim gaz üretiminin 202 L/kg oKM olarak tespit edilmiştir.

Termofilik şartlarda anaerobik üretim 63 günde sonlandırılmıştır. Termofilik şartlarda biyogaz üretim potansiyelleri açısından 4 farklı substratın kurutulmadan ve kurutularak kullanıldığı reaktörlerde en yüksek kümülatif biyogaz miktarları açısından değerlendirilme yapıldığında termofilik şartlarda substrat olarak kentsel katı atığın (988 L/kg oKM) kurutulmadan kullanıldığı reaktörlerde en yüksek biyogaz üretim verimi elde edildiği en düşük kümülatif biyogaz miktarı açısından kıyaslandığında ise substrat olarak kentsel katı atığın (121 L/kg oKM) kurutularak kullanıldığı reaktörlerden düşük biyogaz üretim verimi elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.2 Set1 ve Set2 ortalama biyogaz L/kg oKM değerleri

Şekil 4.2’de Set1 ve Set2 ortalama biyogaz L/kg oKM değerlerine ilişkin grafikler verilmiştir. Grafikler incelendiğinde kurutma işleminin olumsuz etkisi özellikle substrat olarak kentsel katı atığın kullanıldığı reaktörlerde açıkça görülmekte olup, birim ortalama gaz üretiminde azalma %85 olarak hesaplanmıştır. Büyükbaş hayvan atığının substrat olarak kullanıldığı reaktörlerde kurutma işlemi ile birim ortalama gaz üretimi %23 oranında azalmıştır. Benzer şekilde substrat olarak ekme kullanılan reaktörlerde kurutma işlemi sonrasında birim ortalama gaz üretiminde azalma %14 olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık ZKS’nun substrat olarak kullanıldığı reaktörlerde ise ortalama değerler birbirine oldukça yakındır ve birim ortalama gaz üretiminde azalma %3 seviyelerinde olmuştur.

Tablo 4.8 Set1 ve Set2’e ait biyogaz üretim potansiyelleri

	Termofilik (55°C)		
	SET1		SET2
	L/kg oKM	m ³ /ton ıslak	L/kg oKM
Büyükbaş hayvan atığı	331	46	252
Kentsel katı atık	779	73	113
Ekme	239	166	205
ZKS	120	12	116
ZKS _{üstsu}	186	11	-

Tablo 4.8’de termofilik şartlarda kurutulmuş (Set2) ve kurutulmamış (Set1) organik atıklar kullanılarak hazırlanan setlerde elde edilen biyogaz miktarlarının karşılaştırması yapılmıştır.

Şekil 4.2 ve Tablo 4.8 birlikte değerlendirildiğinde substrat olarak büyükbaş atığın kullanıldığı BMP deneme sonuçlarına bakıldığında 331 L/kg oKM değeri en yüksek ortalamanın termofilik koşullarda substratın kurutulmadan kullanıldığı reaktörlerde elde edildiği görülmüştür. Termofilik şartlarda substratın kurutulmuş olarak kullanıldığı reaktörlerde birim biyogaz üretimi ortalama 252 L/kg oKM, ıslak ağırlığı başına 46 m³/ton’dur. Bu sonuçlardan yola çıkılarak büyükbaş hayvan

atığının substrat olarak kurutulmadan kullanılması durumunda gaz üretimin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Substrat olarak kentsel atığın kullanıldığı BMP deneme sonuçlarına göre en yüksek 799 L/kg oKM ile termofilik şartlardaki kurutulmadan kullanıldığı reaktörlerde gözlenmiştir. En düşük üretime ise sadece 113 L/kg oKM ortalamasıyla termofilik şartlardaki kurutulmuş olarak kullanıldığı reaktörler sahiptir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak yine aynı şekilde substratın kurutulmadan kullanıldığı reaktörlerde gaz üretimin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Substrat olarak ekmeğın kullanılan BMP deneme sonuçlarına bakıldığında termofilik şartlarda ekmeğın kurutulmuş olarak (205 L/kg oKM) ve kurutulmadan (239 L/kg oKM) kullanıldığı reaktörlerde ortalama biyogaz üretim verimleri birbirine oldukça yakın sonuçlar vermiştir.

Substrat olarak ZKS kullanılan BMP deneme sonuçlarına bakıldığında termofilik koşullarda substratın kurutulmuş reaktörlerden elde edilen ortalama gaz değeri 116 L/kg oKM iken substratın kurutma işlemi olmadan kullanıldığı reaktörlerde ortalama biyogaz miktarı 120 L/kg oKM olmak üzere birbirine oldukça yakın olarak gözlemlenmiştir. Zeytin karasuyunun üstsuyu için reaktörler substratın sadece kurutma işlemi olmadan kullanılması ile kurulmuştur. Sonuçlara göre termofilik koşullarda birim biyogaz üretimi ortalama 186 L/kg oKM ve ıslak ağırlığı başına 11 m³/ton olarak tespit edilmiştir. Üstsuyu kullanılarak hazırlanan reaktörlerden elde edilen bu değerle ZKS'nin ıslak ağırlığı başına (12 m³/ton) elde edilen biyogaz değerleri açısından oldukça yakın olmakla birlikte birim ortalama biyogaz üretimi açısından (120 L/kg oKM) daha yüksek olduğu görülmüştür.

4.3 Box-Behnken İstatistiksel Analiz Metodu Çalışmaları Sonuçları

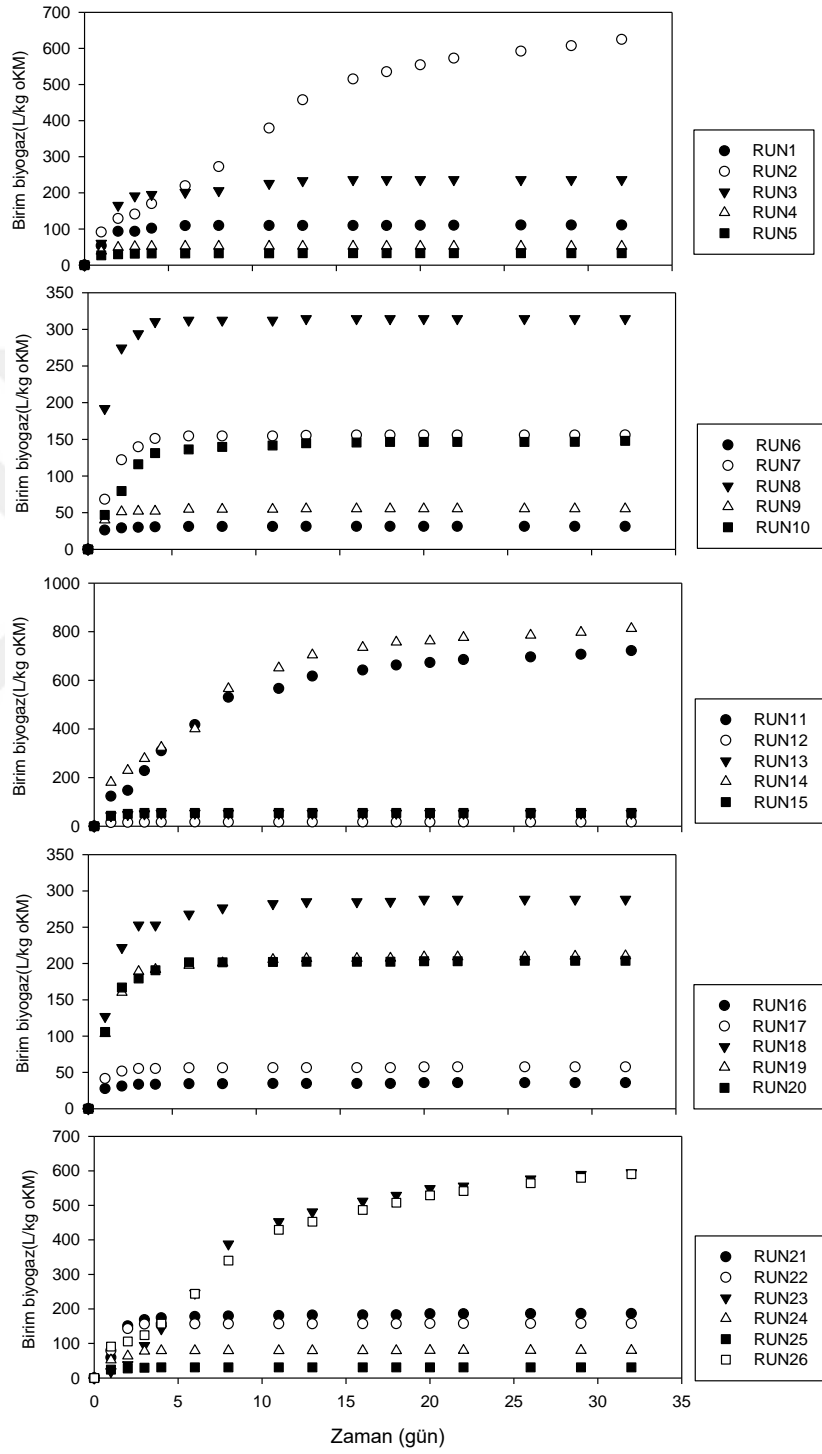
4.3.1 Anaerobik Çürütme Proseslerinde Optimum Substrat Bileşiminin Belirlenmesi Çalışma Sonuçları

Endüstriyel ve tarımsal kaynaklı atıkların biyogaz üretiminde birarada değerlendirilebilmesi için en uygun atık kombinasyonunun belirlenmesi amacıyla istatistiksel analiz yöntemlerinden Box-Behnken deney dizaynı kullanılmıştır. 4 bağımsız değişken olarak kuru bazda ağırlıklar esas alınarak 0-1 g arasında değişen miktarlarda büyükbaş hayvan atıkları, kentsel atıklar, zeytinkarasuyu ve ekme atıkları kullanılmıştır. Deneysel dizayn yöntemi sonucunda 23 farklı içerikli deney setleri ve her atıktan 0.5 g içeren 3 merkezi nokta deney setinde termofilik sıcaklıkta iki tekrarlı olacak şekilde 52 BMP reaktörü ile çalışılmıştır. Aşı ve iz element etkisi ile üretilebilecek biyogazın net miktarını belirleyebilmek için, kullanılan aşının içsel solunum ile üreteceği gaz miktarları (kontrol grubuna ait gaz değerleri) da hesaba katılarak biyogaz üretim potansiyelleri belirlenmiştir. Her bir çalışmadan alınan sonuçlar ve optimum bazal ortam formülasyonları Tablo 4.9’da sırasıyla verilmiştir.

Çalışma boyunca elde edilen biyogaz verimleri Design Expert 7.0 programında analiz edilmiştir.

Tablo 4.9 “Design Expert Box Behnken” dizayn analizinde L/kg oKM ve L/kg ıslak biyogaz verimleriyle birlikte deney reçetesi

Run	Block	Factor 1 A:Bbas	Factor 2 B:Kentsel	Factor 3 C:Ekmek	Factor 4 D:ZKS	Response 1 Unit biyogaz L/Kg oKM	Response 2 vol biyogaz L/L day
1	Block 1	0.50	0.50	0.50	0.50	110.75	13.0363
2	Block 1	1.00	0.00	0.50	0.50	624.75	83.1891
3	Block 1	0.00	0.50	0.00	0.50	236.5	20.1003
4	Block 1	1.00	0.50	1.00	0.50	52.3333	7.0673
5	Block 1	1.00	0.50	0.50	1.00	33	26.789
6	Block 1	0.50	1.00	1.00	0.50	31.1667	3.86587
7	Block 1	0.50	0.00	0.50	1.00	156	19.0686
8	Block 1	0.00	0.50	0.50	0.00	314.5	43.7109
9	Block 1	0.50	0.50	0.50	0.50	55.25	6.50344
10	Block 1	0.50	0.50	0.00	1.00	148	13.7279
11	Block 1	0.50	0.50	0.00	0.00	722	69.2632
12	Block 1	0.50	1.00	0.50	1.00	17	1.77348
13	Block 1	0.50	1.00	0.00	0.50	53	4.77693
14	Block 1	0.50	0.00	0.50	0.00	813	155.598
15	Block 1	0.50	0.50	1.00	0.00	54.75	8.81643
16	Block 1	1.00	1.00	0.50	0.50	35.8333	3.92121
17	Block 1	0.50	1.00	0.50	0.00	57.5	6.52704
18	Block 1	0.00	0.00	0.50	0.50	288.5	43.9318
19	Block 1	0.50	0.00	1.00	0.50	210.5	35.7052
20	Block 1	0.00	0.50	1.00	0.50	203.75	29.6105
21	Block 1	1.00	0.50	0.50	0.00	186.5	23.8354
22	Block 1	0.00	1.00	0.50	0.50	157.75	16.6394
23	Block 1	0.50	0.00	0.00	0.50	594.5	60.688
24	Block 1	0.00	0.50	0.50	1.00	79.75	8.70016
25	Block 1	0.50	0.50	1.00	1.00	30.8333	3.92665
26	Block 1	1.00	0.50	0.00	0.50	590.25	58.3828



Şekil 4.3 Box Behnken dizayn programı ile optimum substrat kompozisyonunun belirlenmesinde BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz değerleri (L/kg oKM)

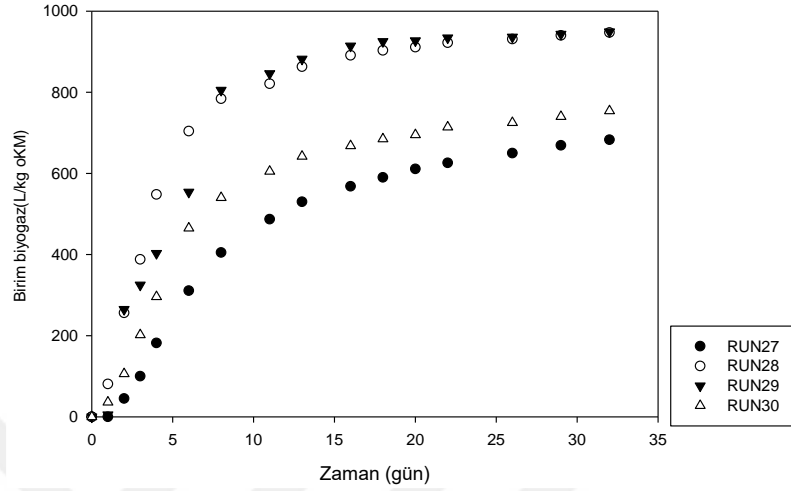
Şekil 4.3'te Box Behnken dizayn programı ile optimum substrat kompozisyonun belirlenmesinde BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen UKM başına gaz üretim değerleri verilmektedir.

Box Behnken dizaynı ile yapılan denemeler 5'erli gruplar halinde incelenmiştir. 1. ve 5. deney düzenek sonuçlarına bakıldığında en yüksek biyogaz üretim değerlerinin Büyükbaş hayvan atıklarından 1, ekmek ve zeytin arasuyundan 0.5 g ilave edilip kentsel atıktan hiç ilave edilmeyen 2. deney setinde 624 L/g oKM şeklinde elde edilmiştir. Kentsel atıklardan ve zeytin karasuyundan 0.5 g olarak ve büyükbaş ve ekmek içermeyen deney düzeneğinde ise 236 L/g oKM şeklinde elde edilmiştir. En düşük biyogaz üretim verimleri büyükbaştan 1, kentsel atıktan 0.5, ekmekten 0.5 ve zeytin karasuyundan 0.5 g olacak şekilde eklenen 5. deney setinden 33 L/g oKM şeklinde elde edilmiştir. Run 6 ve 10 arasındaki sonuçlara bakılacak olursa en yüksek değer 314 L/kg oKM olarak 0.5 g kentsel atık ve 0.5 g ekmek atığı içeren reaktörden elde edildiği görülmektedir. Bu deney grubunda en düşük değer 0.5 g büyükbaş hayvan atığı, 1 g kentsel atık, 1 g ekmek ve 0.5 g ZKS içeren deney setinde 31 L/ kg oKM olarak elde edildiği görülmektedir. Kentsel atıktan hiç eklenmeden, 0.5 g büyükbaş hayvan atığı, 0.5 g ekmek ve 1 g zeytin karasuyu içeren deney setinde 156 L /kg oKM içeren reaktörden elde edildiği görülmüştür. Hiç ekmek içermeyen ancak 0.5 g büyükbaş hayvan atığı, 0.5 g kentsel atık ve 1 g zeytin karasuyu içeren deney setinde 148 L /kg oKM biyogaz üretimi gözlenmiştir. 11. ve 15. deney setlerine bakılacak olursa tüm reaktörler içerisinde en yüksek değerler olan 722 ve 813 L/ kg oKM biyogaz üretimleri sırasıyla; 0.5 g büyükbaş hayvan atığı, 0.5 g kentsel atık ve 0.5 g büyük baş hayvan atığı ve 0.5 g ekmek içeren reaktörlerde görülmüştür. Bu sonuçlardan büyükbaş hayvan atıklarının ve ekmek atıklarının biyogaz üretimlerine olumlu katkıları olduğu görülmüştür. Tüm denemelerde en düşük değer olan 17 L /kg oKM biyogaz üretimi reaktör içeriği 0.5 g büyükbaş hayvan atığı, 1 g kentsel atık, 0.5 g ekmek ve 1 g zeytin karasuyu içeren örneklerde gözlenmiştir. 16. ve 20. deney setlerinde elde edilen biyogaz verimleri incelendiğinde en yüksek biyogaz üretimlerinin 18, 19 ve 20. deney setlerinde 289, 210 ve 204 L/kg oKM şeklinde olduğu görülmektedir. 18. deney seti içeriği 0.5 g ekmek atığı ve 0.5 g zeytin karasuyu; 19. deney seti içeriği 0.5 g büyükbaş hayvan atığı, 1 g ekmek atığı, 0.5 g zeytin karasuyu; 20 deney seti içeriği ise 0.5 g kentsel atık, 1 g ekmek atığı ve 0.5 g zeytin karasuyu şeklindedir. Bu deney setlerine bakıldığından bu dört atık türünün hepsinin kullanılmasından daha

çok ikili ve üçlü kombinasyonların etkili oldukları görülmektedir. Bu kombinasyonların en iyi formu yapılan istatistiksel analizlerle belirlenmiştir. 21. ve 26. deney setlerinden elde edilen biyogaz verimleri bakıldığında en yüksek üretimlerin 23 ve 26. deney setlerinde 594 ve 590 L/kg oKM olarak gözlenmektedir. 594 L/kg oKM değeri 0.5 g büyükbaş ve 0.5 g zeytin karasuyu kombinasyonunda elde edilirken; 590 L /kg oKM biyogaz verimi 1 g büyükbaş hayvan atığı, 0.5 g kentsel atık ve 0.5 g zeytin karasuyu ile elde edilmiştir. Bu beş deney setinde en düşük biyogaz üretimi ise 0.5 g büyükbaş hayvan atığı, 0.5 g kentsel atık ve 0.5 g zeytin karasuyu kombinasyonu ile 31 L/kg oKM olarak elde edilmiştir.

26 run kendi içinde termofilik şartlarda birim biyogaz üretim verimleri açısından karşılaştırıldığında 100 L/kg oKM'ye kadar olan reaktörlerde üretimin yaklaşık 5. günde sonlandığı görülmektedir. Biyogaz üretimi tüm reaktörlerde hızlı bir şekilde başlamış, 2 ve 23. deney setlerinde lag fazı yaklaşık 5 gün sürmüştür ve ondan sonra hızlı üretim başlamıştır. Biyogaz üretim verim değerleri atık içerikleri kombinasyonuna oldukça bağımlıdır ve en uygun atık kombinasyonu istatistiksel yorumlama ile belirlenebilir. Tüm atıkların biyogaz üretimine katkısı olduğu net bir şekilde görülmektedir. Deney setlerini pek çoğunda 200-800 L/kg oKM arasında değişen değerler elde edilmiştir. Atık bertarafı konseptinde en uygun atık kombinasyonu seçilerek kuru fermentasyon denemelerine geçilmiştir.

Reaktör (Run) 27, 28, 29 ve 30 ise substratların tek başına termofilik şartlarda birim biyogaz miktarlarını belirlemek amacıyla kurulmuş olup, her bir reaktörde 0.5 g oKM substrata ilave olarak 5 mL bazal ortam ve 30 mL inokulum içerecek şekilde hazırlanmıştır. Buna göre substrat olarak reaktör 27 büyükbaş hayvan atığı, reaktör 28 kentsel katı atık, reaktör 29 ekmek atığı ve reaktör 30 ise ZKS içermektedir. Şekil 4.4'te Reaktör 27, 28, 29 ve 30' a ait olmak üzere substratların tek başına termofilik şartlarda birim biyogaz üretim miktarları verilmektedir.



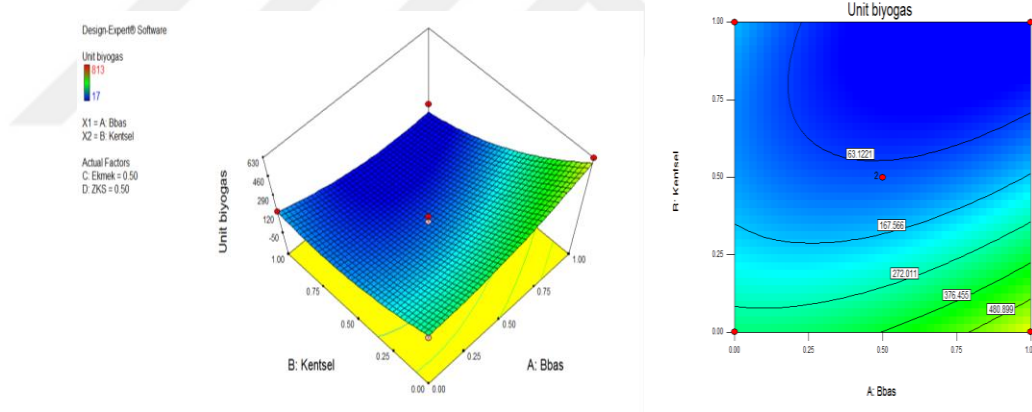
Şekil 4.4 Substratların tek başına termofilik şartlarda birim biyogaz üretim miktarları (Reaktör 27, 28, 29 ve 30)

Her bir atık türünün tek başına kullanıldığı deney düzeneğine bakıldığından en yüksek verimlerin yalnızca ekme ve yalnızca kentsel atık kullanılan denemede elde edildiği gözlenmiştir. Bu deneme setinden elde edilen yüksek değerler (600-850 L/ kg oKM) proje kapsamında kullanılan atıkların her birinin verimli birer kaynak olabileceklerini göstermektedir. Biyogaz üretimi sırasında en hızlı lag fazı yalnızca ekme kullanılan denemeden elde edilmiştir. Diğer atıkların kullanıldıkları denemelerde lag fazları yaklaşık 3 gün sürmüş ve 15. güne kadar hızlı biyogaz üretimi devam etmiştir. 20. günden sonra tüm reaktörlerde üretim yavaşlamış ve 30. günden itibaren sonlanmıştır. Her bir atığı tek başına kullanıldığı denemelerde büyükbaş hayvan atıklarından 600 L/kg oKM, kentsel atıktan 850 L/kg oKM, ekme 850 L/ kg oKM ve zeytin karasuyundan 700 L/kg oKM biyogaz üretim verimleri gözlenmiştir.

İstatistiksel Analiz Sonuçları

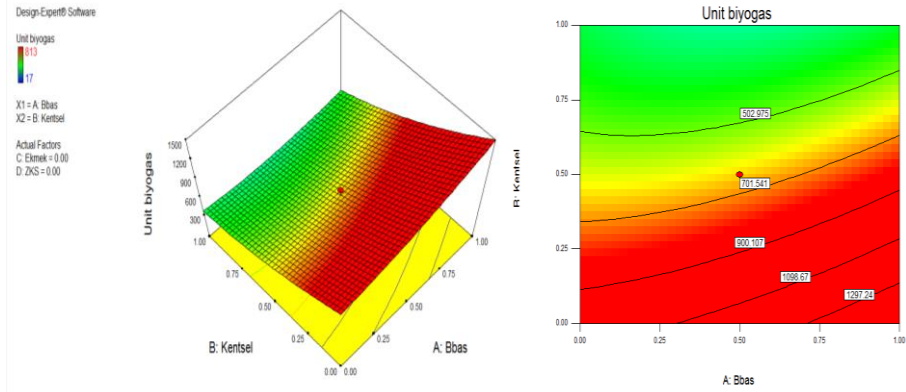
Deneysel dizayn yöntemi sonucunda 23 farklı içerikli deney setleri ve her atıktan 0.5 g içeren 3 merkezi nokta deney setinde elde edilen biyogaz verimleri Desgin Expert 7.0 programında analiz edilmiştir.

Buna göre atıkları tekli etkilerinden büyükbaş hayvan atıklarının tek başına etkili faktörlerden olmadığı diğer atıklarla birlikte kullanıldığında etkili olduğu görülmektedir. En büyük etki oluşturan atıkların ise kentsel atıklar olduğu görülmektedir. Atıkların tek başına değerlendirildikleri BMP test sonuçlarına da bakıldığında bu sonuçların anlamlı olduğu görülmüştür.



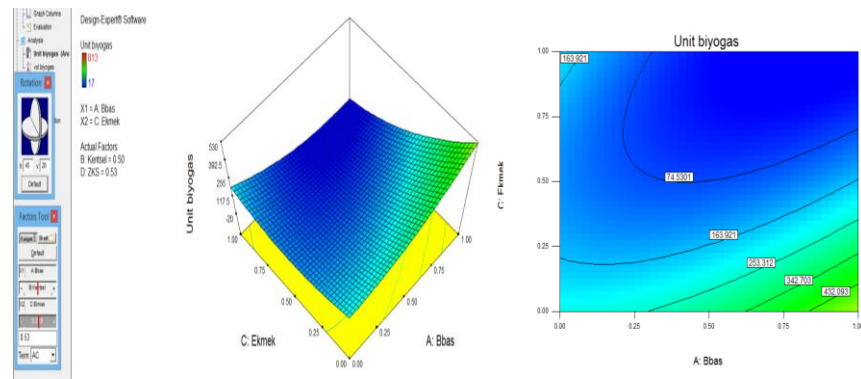
Şekil 4.5 Box-Behnken kentsel atık ve büyükbaş hayvan atığı etkisi (Ekmek ve ZKS=0.5 g)

“Design Expert” programında ekmek atıklarının ve zeytin karasuyunun 0.5 g olması durumunda büyükbaş hayvan atıkları ve kentsel atıkların ikili interaksiyon grafiğine bakıldığında kentsel atıkların düşük, büyükbaş hayvan atık konsantrasyonlarının yüksek olması durumunda en yüksek biyogaz üretim verimlerinin elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.5).



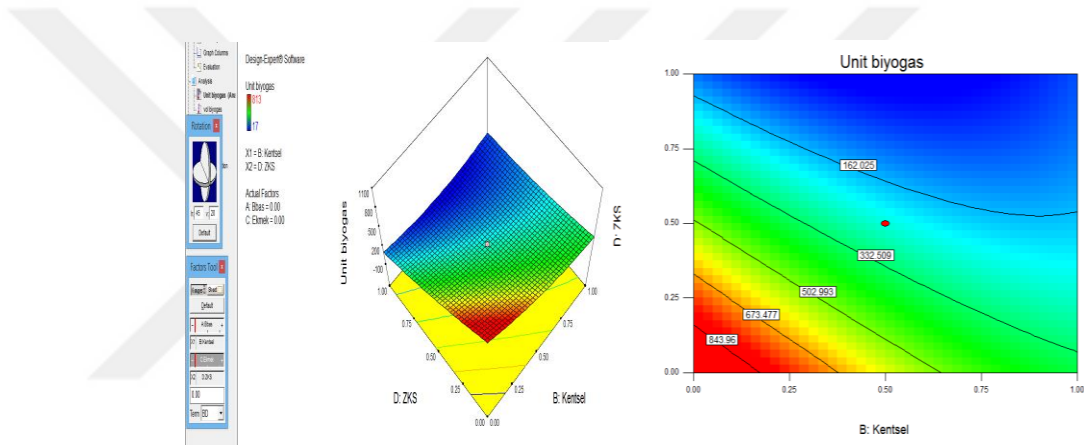
Şekil 4.6 Box-Behnken kentsel atık ve büyükbaş hayvan atığı etkisi (Ekmek ve ZKS=0 g)

Şekil 4.6’da ise ekmek ve zeytin karışımının ortamda hiç bulunmaması durumunda büyükbaş hayvan atıkları ve kentsel atıkların birlikte değerlendirilme sonuçlarına göre ekmek ve ZKS ortama hiç katılmadığında biyogaz üretim verimlerinin 0.5'er gram katılmalarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Biyogaz üretim verimlerinin yaklaşık 3 kat artışının öngörüldüğü bu kombinasyonda yine büyükbaş hayvan atıklarının yüksek konsantrasyonları ile kentsel atıkların düşük konsantrasyonlarda katkısının pozitif sonuçları öngörülmüştür. Büyükbaş hayvan atıklarının tek başına kullanılması yerine kentsel atıklarla karıştırılması verimleri artıracak bir etki olduğu sonucuna varılmıştır.



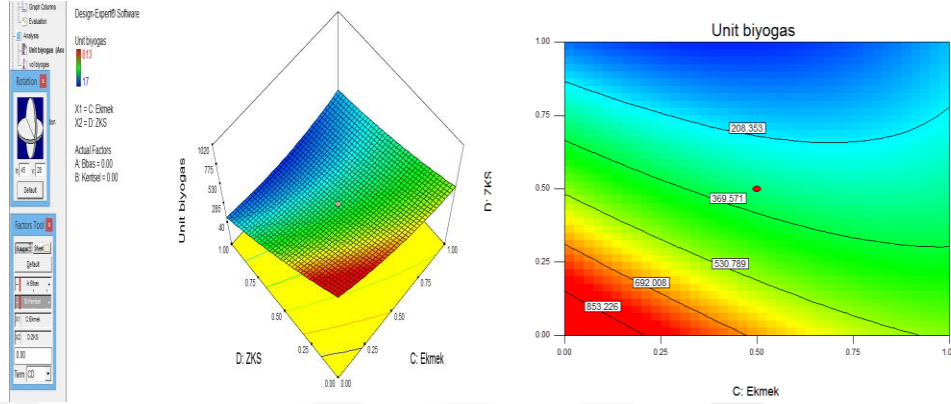
Şekil 4.7 Box-Behnken ekmek ve büyükbaş hayvan atığı etkisi (Kentsel ve ZKS=0.5 g)

Yapılan denemeler sonucunda tek başına etkili faktörlerden olmayan büyükbaş hayvan atıklarının kentsel atık konsantrasyonu ve zeytin karasuyu konsantrasyonunun 0.5 g olması ve ekmek atıkları ile birlikte değerlendirilmesi durumunda büyükbaş hayvan atığı konsantrasyonlarının yüksek tutulurken ekmek atık konsantrasyonlarının kentsel atıklarda olduğu gibi düşük seviyelerde tutulması ile biyogaz verimlerinde artış olacağı görülmüştür (Şekil 4.7). Kentsel atık kullanımına benzer sonuçlar elde edildiği ancak yalnız ekmek atıklarının kullanılması durumunda kentsel atık kullanımına nazaran daha düşük biyogaz üretim verimleri öngörülmüştür.



Şekil 4.8 Box-Behnken ZKS ve kentsel atık ikili etkisi (ekmek ve büyükbaş=0 g)

Şekil 4.8’de görülen kentsel atıkların zeytin karasuyu ile birlikte anaerobik degradasyona tabi tutulması sırasında elde edilebilecek biyogaz verimlerine göre kentsel atıklarla birlikte zeytin karasuyunun kullanılması durumunda ekmek atıklarına göre daha düşük biyogaz verimleri (100 L/kg oKM) öngörülmüştür. Zeytin karasuyunun içeriğindeki fenolik bileşenlerden kaynaklı olabilecek bu durumda kentsel atıklarla birlikte zeytin karasuyunun oldukça düşük konsantrasyonlarda değerlendirilmesi gerekliliği görülmüştür.



Şekil 4.9 Box-Behnken ZKS ve ekmek atıkları ikili etkisi (kentsel atık ve büyükbaş=0 g)

Şekil 4.9'da yer alan Box-Behnken yüzey yanıt grafiklerine bakıldığında ekmek atıkları ile zeytin karasuyunun birlikte kullanılması durumunda 800 L/kg oKM'e kadar biyogaz verimlerinin her iki atığın düşük konsantrasyonlarında elde edilebileceği görülmüştür. Buna göre toksik etkisi ile bilinen zeytin karasuyunun düşük konsantrasyonları ekmek atıklarının düşük konsantrasyonlarını tamamlayıcı etki gösterebileceği yorumu yapılmıştır.

Constraints						
Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Bbas	is in range	0	1	1	1	3
Kentsel	is in range	0	1	1	1	3
Ekmek	is in range	0	1	1	1	3
ZKS	is in range	0	1	1	1	3
Unit biyogas	maximize	17	813	1	1	3

Solutions						
Number	Bbas	Kentsel	Ekmek	ZKS	Unit biyogas	Desirability
1	0.98	0.18	0.11	0.35	821.794	1.000
2	0.88	0.30	0.12	0.04	835.468	1.000
3	0.95	0.03	0.50	0.00	850.96	1.000
4	0.91	0.01	0.30	0.05	1019.6	1.000
5	0.84	0.12	0.13	0.31	814.773	1.000
6	0.42	0.05	0.12	0.08	897.668	1.000
7	0.71	0.10	0.20	0.01	937.607	1.000
8	0.02	0.01	0.20	0.03	825.629	1.000
9	0.78	0.05	0.31	0.13	821.841	1.000
10	0.00	0.14	0.07	0.00	823.922	1.000
11	0.08	0.01	0.13	0.03	881.241	1.000
12	0.04	0.13	0.00	0.03	855.966	1.000
13	0.62	0.23	0.09	0.00	866.478	1.000
14	0.57	0.04	0.22	0.10	852.014	1.000

Şekil 4.10 Box-Behnken optimizasyon sonuçları (I)

Solutions	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30			
14	0.57	0.04	0.22	0.10	852.014	1.000																											
15	0.24	0.00	0.26	0.04	818.419	1.000																											
16	1.00	0.28	0.01	0.35	826.04	1.000																											
17	0.15	0.08	0.10	0.02	858.238	1.000																											
18	1.00	0.30	0.00	0.03	1048.43	1.000																											
19	0.84	0.09	0.03	0.44	833.216	1.000																											
20	0.93	0.34	0.04	0.01	923.739	1.000																											
21	0.00	0.30	0.01	0.00	726.838	0.892																											
22	0.00	0.00	0.44	0.00	707.957	0.868																											
23	0.00	0.00	0.72	0.00	585.114	0.714																											
24	1.00	0.77	0.00	0.00	571.036	0.696																											
25	0.01	0.00	1.00	0.00	514.701	0.625																											
26	0.00	1.00	1.00	1.00	492.023	0.597																											
27	0.00	1.00	0.87	1.00	394.405	0.474																											
28	0.00	1.00	1.00	0.71	378.008	0.454																											
29	0.00	1.00	1.00	0.24	257.983	0.303																											
30	0.00	0.83	1.00	0.00	221.883	0.257																											

30 Solutions found

Number of Starting Points: 30

	Bbas	Kentse	Ekmek	ZKS
0.585	0.182	0.106	0.347	
0.407	0.916	0.702	0.767	
0.712	0.740	0.774	0.110	

Şekil 4.11 Box-Behnken optimizasyon sonuçları (II)

Box Behnken optimizasyon sonuçlarına bakıldığında en yüksek biyogaz veriminin ise 1048 L/ kg oKM değerinde olabileceği optimizasyon sonuçlarında görülmüştür. Bu koşulun sağlanması için önerilen optimum konsantrasyonlar; büyükbaş hayvan atıklarından 1 g, kentsel atık 0.3 g ve zeytin karasuyundan 0.03 g şeklindedir. İkinci en yüksek biyogaz veriminin 1019 L/ kg oKM olabileceği görülmüştür. Bu koşulun sağlanabilmesi için büyük baş hayvan atıklarından 0.93 g, kentsel atık 0.01 g, ekme 0.3 g ve ZKS 0.05 g ilave edilmesi önerilmiştir. Üçüncü en yüksek biyogaz veriminin 937 L/ kg oKM olabileceği görülmektedir. Bu koşulun sağlanabilmesi için büyük baş hayvan atıklarından 0.71 g, kentsel atık 0.1 g, ekme 0.2 g ve ZKS 0.01 g ilave edilmesi önerilmiştir. Dördüncü en yüksek biyogaz veriminin ise 923 L/ kg oKM olabileceği görülmektedir. Bu koşulun sağlanabilmesi için büyük baş hayvan atıklarından 0.93 g, kentsel atık 0.34 g, ekme 0.04 g ve ZKS 0.01 g ilave edilmesi önerilmiştir. En yüksek biyogaz verimine göre optimizasyon sonuçları sıralandığında en yüksek ilk 4 değer 923-1048 L/ kg oKM aralığında değiştiği görülmüştür. Atık optimizasyonun belirlenmesinde yalnızca büyükbaş hayvan atıklarından biyogaz eldesinin iyileştirilmesi için ekme ve zeytin karasuyunun ilavesinin etkisini gösteren ve kentsel atıkları hiç ya da oldukça az miktarlarda içeriğine alan reçeteler çalışma kapsamında öngörülen entegre atık bertarafı konsepti açısından uygun olmadığından diğer konsantrasyonlar

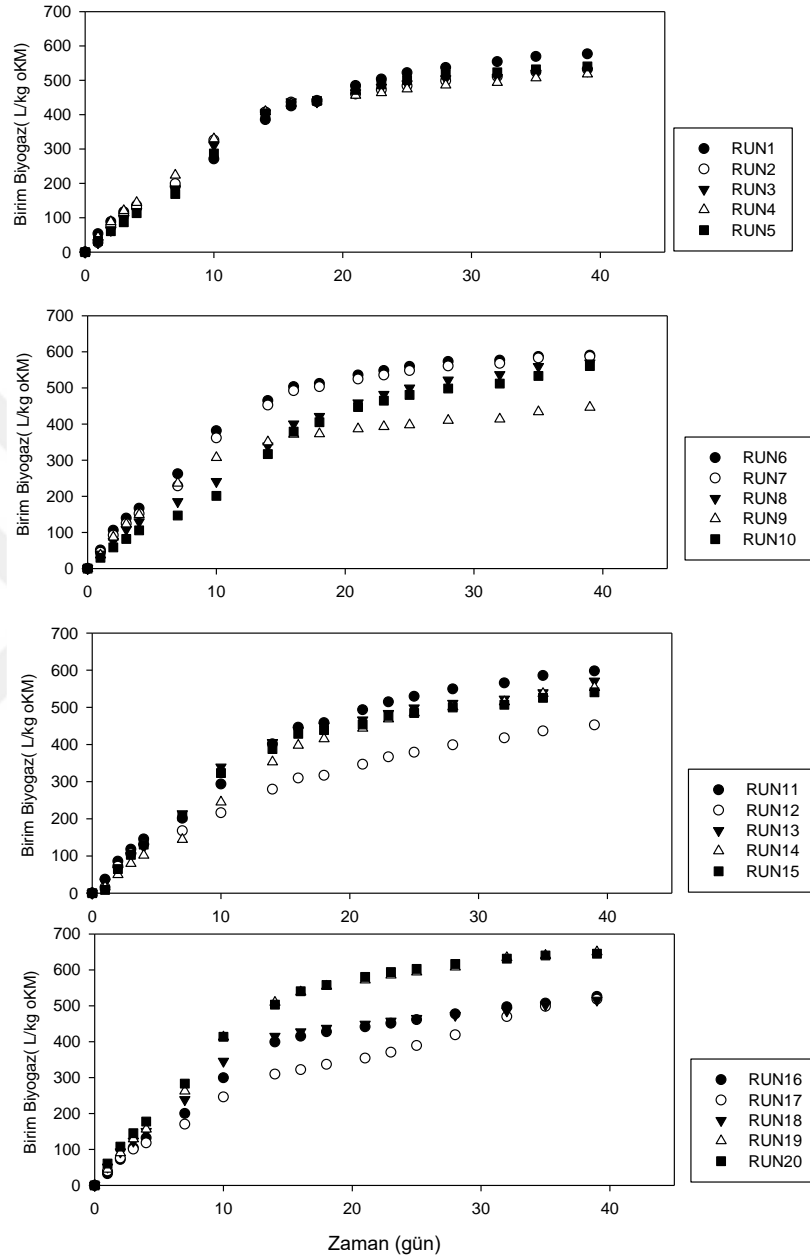
değerlendirilmiştir. Dolayısıyla Box-Behnken tasarımına göre elde edilen 30 optimum reçete biyogaz verimleri ve atık bertarafı açısından değerlendirilmiştir. Buna göre bakıldığında ilk 4 en yüksek biyogaz verimini sağlayan ve her atıktan belirli miktar kullanılmasını ön gören optimize sonuçlar arasından hem bir sonraki iz element içeriğinin optimizasyonu çalışmalarında hem de kuru fermentasyon denemelerinde kullanılan atık içeriği dördüncü en yüksek biyogaz veriminin elde edileceğini öngören büyük baş hayvan atıklarından 0.93 g, kentsel atık 0.34 g, ekmeke 0.04 g ve ZKS 0.01 g şeklinde seçilmiştir (Şekil 4.11).

4.3.2 Optimum İz Element (Fe, Co, Zn, Al, Ni, W ve Se) Bileşiminin Belirlenmesi Çalışma Sonuçları

Box Behnken deneysel dizayn çalışmalarının ilk aşamasında, 4 farklı substrat için optimum substrat bileşiminin belirlenmesi takip eden aşamada belirlenmiş olan atık içeriği kullanılarak Fe, Co, Zn, Al, Ni, W ve Se iz elementlerinin termofilik şartlarda anaerobik çürütme prosesi üzerinde etkisi ve bu elementlerin optimum derişimlerinin belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Bu amaçla 7 elementin faktör olarak belirlendiği 57 Run'dan oluşan Box Behnken istatistiksel dizayn programı kullanılmıştır (Tablo 3.6). BMP denemeleri sonucunda elde edilen gaz verimleri (L/kg oKM) Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'te verilmiştir.

Deneysel dizayn yöntemi sonucunda 23 farklı içerikli deney setleri ve her atıktan 0.5 g içeren 3 merkezi nokta deney setinde termofilik sıcaklıkta iki tekrarlı olacak şekilde çalışılmıştır. Aşı ve iz element etkisi ile üretilebilecek biyogazın net miktarını belirleyebilmek için, kullanılan aşının içsel solunum ile üreteceği gaz miktarları (kontrol grubuna ait gaz değerleri) da hesaba katılarak biyogaz üretim potansiyelleri belirlenmiştir (Tablo 4.11).

Çalışma boyunca elde edilen biyogaz verimleri Design Expert 7.0 programında analiz edilmiştir.



Şekil 4.12 Box Behnken dizayn programı ile optimum iz element içeriğinin belirlenmesinde BMP reaktörlerinden (Reaktör 1-20) zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz değerleri (L/kg oKM)

Şekil 4.12’de Box Behnken dizayn programı ile optimum iz element kompozisyonunun belirlenmesinde BMP reaktörlerinden (Reaktör 1-20) zamana bağlı olarak elde edilen UKM başına gaz üretim değerleri verilmiştir.

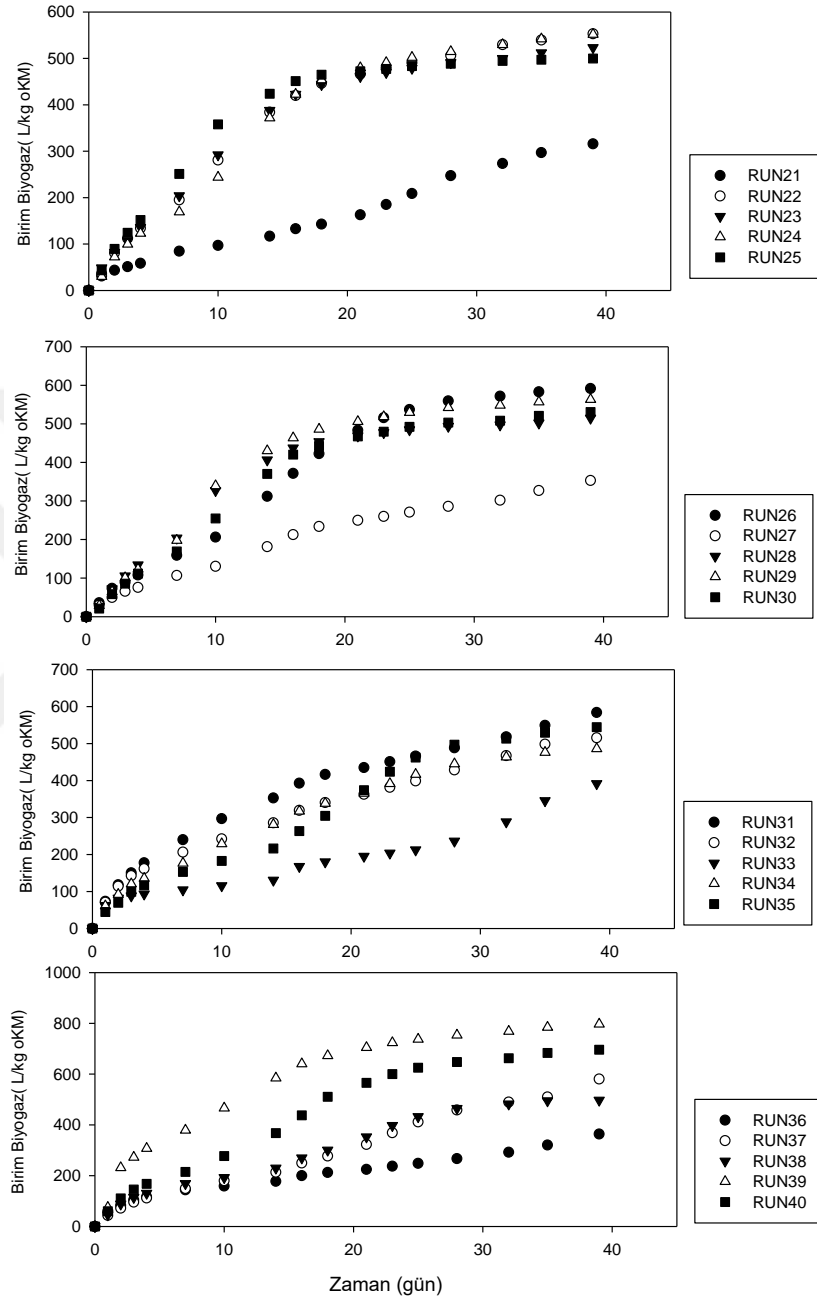
Reaktör 1- 5 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 518 ile 577 L/kg oKM arasında değiştiği görülmüştür. 5 reaktör arasında biyogaz üretim miktarları birbirine oldukça yakın olmakla birlikte bu grup içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:0, Fe:100, Co:3, Ni:0, Se:4, Zn:3, W:3) olan Reaktör 1'de 577 L/kg oKM ve 46 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

Reaktör 6- 10 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 446 ile 590 L/kg oKM arasında değişmekte olduğu görülmüştür. Bu grup içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:3, Fe:50, Co:3, Ni:6, Se:0, Zn:0, W:3) olan Reaktör 6'da 590 L/kg oKM ve 48 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

Reaktör 11- 15 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 452 ile 598 L/kg oKM arasında değişmekte olduğu ve 5 reaktör içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:3, Fe:50, Co:3, Ni:6, Se:8, Zn:0, W:3) olan Reaktör 12'de 598 L/kg oKM ve 48 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiş olduğu görülmüştür.

Reaktör 15- 20 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 516 ile 650 L/kg oKM arasında değişmekte olduğu görülmekte olup, 5 reaktör içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:0, Fe:50, Co:6, Ni:3, Se:0, Zn:3, W:3) olan Reaktör 19'da 598 L/kg oKM ve 52 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

Reaktör 1-20 genel olarak değerlendirildiğinde ise genel olarak biyogaz üretim değerlerinin 446 ile 650 L/kg oKM olarak değişmekte olduğu ve 20 reaktörden elde edilen gaz verimlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bununla birlikte en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği içeriği (Al:0, Fe:50, Co:6, Ni:3, Se:0, Zn:3, W:3) olan Reaktör 19'da 598 L/kg oKM ve 52 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.13 Box Behnken dizayn programı ile optimum iz element içeriğinin belirlenmesinde BMP reaktörlerinden (Reaktör 21-40) zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz değerleri (L/kg oKM)

Şekil 4.13'te Box Behnken dizayn programı ile optimum iz element kompozisyonun belirlenmesinde BMP reaktörlerinden (Reaktör 21-40) zamana bağlı olarak elde edilen UKM başına gaz üretim değerleri verilmiştir.

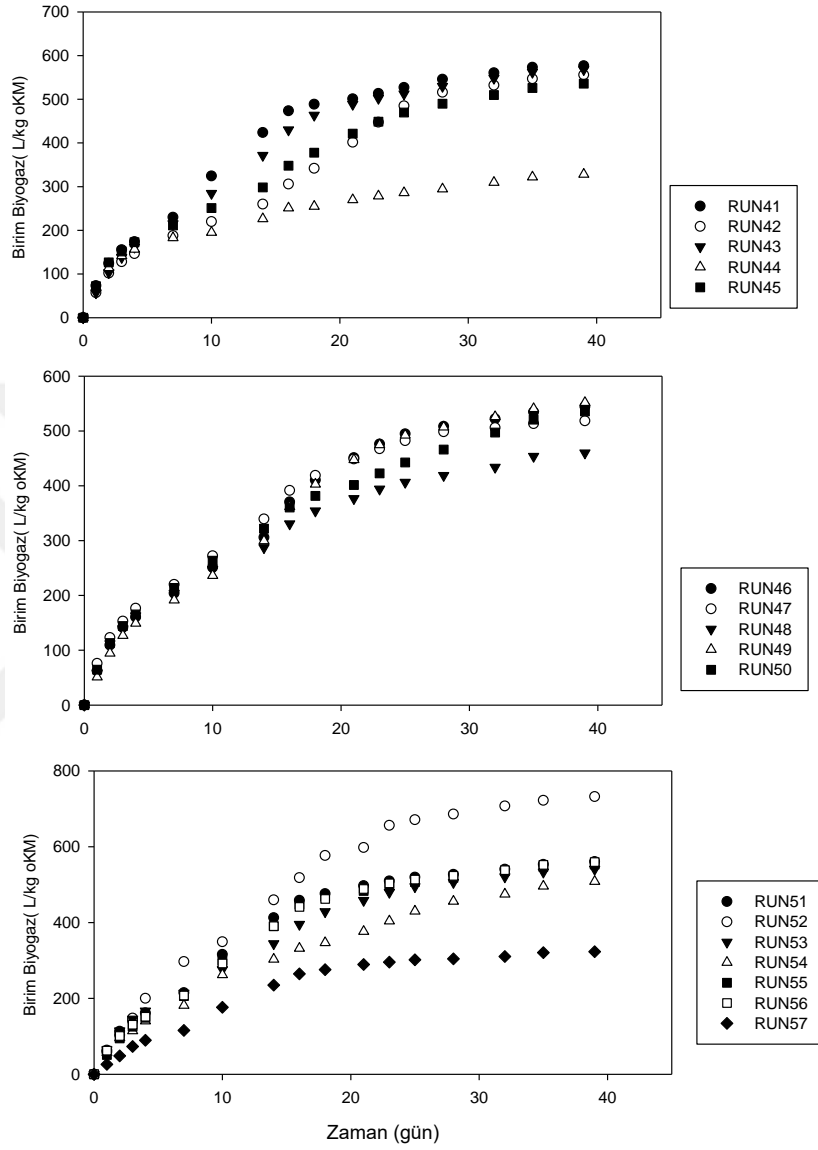
Reaktör 21- 25 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 316 ile 553 L/kg oKM arasında değiştiği görülmüştür. 5 reaktör arasında Reaktör 22 ile Reaktör 24'den elde edilen kümülatif biyogaz miktarları sırasıyla 553 ve 552 L/kg oKM olmak üzere birbirine oldukça yakındır. Ancak bu grup içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:6, Fe:50, Co:3, Ni:3, Se:4, Zn:0, W:0) olan Reaktör 22'de 553 L/kg oKM ve 44.5 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

Reaktör 26- 30 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 353 ile 592 L/kg oKM arasında değişmekte olduğu görülmüştür. Bu grup içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:0, Fe:50, Co:3, Ni:3, Se:4, Zn:6, W:0) olan Reaktör 26'da 592 L/kg oKM ve 48 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

Reaktör 31- 35 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 391 ile 584 L/kg oKM arasında değişmekte olduğu ve 5 reaktör içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:6, Fe:100, Co:3, Ni:6, Se:4, Zn:3, W:3) olan Reaktör 31'de 584 L/kg oKM ve 47 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

Reaktör 36- 40 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 364 ile 797 L/kg oKM arasında değişmekte olduğu görülmekte olup, 5 reaktör içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:3, Fe:50, Co:6, Ni:6, Se:4, Zn:3, W:0) olan Reaktör 39'da 797 L/kg oKM ve 64 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

Reaktör 21- 40 genel olarak değerlendirildiğinde ise biyogaz üretim değerlerinin 316 ile 797 L/kg oKM olarak değişmekte olduğu ve en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:3, Fe:50, Co:6, Ni:6, Se:4, Zn:3, W:0) olan Reaktör 39'da 797 L/kg oKM ve 64 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.14 Box Behnken dizayn programı ile optimum iz element içeriğinin belirlenmesinde BMP reaktörlerinden (Reaktör 41-57) zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz değerleri (L/kg oKM)

Şekil 4.14'te Box Behnken dizayn programı ile optimum iz element kompozisyonunun belirlenmesinde BMP reaktörlerinden (Reaktör 41-57) zamana bağlı olarak elde edilen UKM başına gaz üretim değerleri verilmiştir.

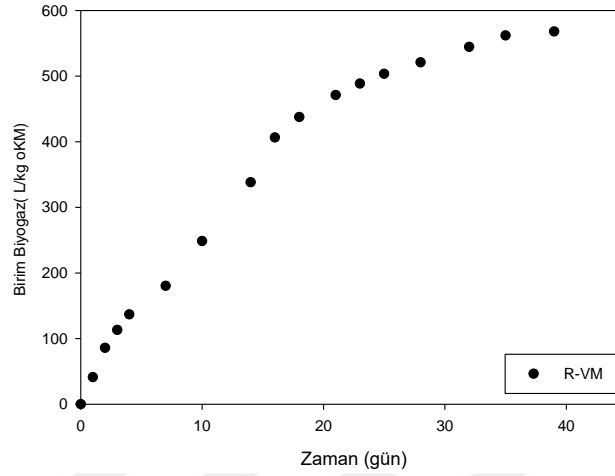
Reaktör 41- 45 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 328 ile 577 L/kg oKM arasında değiştiği görülmüştür. Bu grup içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:6, Fe:50, Co:30, Ni:3, Se:0, Zn:3, W:3) olan Reaktör 41'de 577 L/kg oKM ve 46 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

Reaktör 46- 50 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 460 ile 552 L/kg oKM arasında değişmekte olup grup içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:3, Fe:0, Co:0, Ni:3, Se:4, Zn:6, W:3) olan Reaktör 49'da 552 L/kg oKM ve 44 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

Reaktör 51- 57 kendi içinde karşılaştırıldığında biyogaz üretim değerlerinin 323 ile 732 L/kg oKM arasında değişmekte olduğu ve 7 reaktör içinde en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:0, Fe:50, Co:3, Ni:3, Se:4, Zn:6, W:6) olan Reaktör 52'de 732 L/kg oKM ve 59 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

Reaktör 41- 57 değerlendirildiğinde ise genel olarak biyogaz üretim değerlerinin 323 ile 732 L/kg oKM olarak değişmekte olduğu ve en yüksek kümülatif biyogaz değeri iz element içeriği (Al:0, Fe:50, Co:3, Ni:3, Se:4, Zn:6, W:6) olan Reaktör 52'de 732 L/kg oKM ve 59 m³ biyogaz/ıslak ton olarak elde edilmiştir.

57 run birbiri ile karşılaştırıldığında ise biyogaz üretim değerlerinin ağırlıklı olarak 500-600 L/kg oKM aralığında değiştiği görülmüştür. Bununla birlikte 57 reaktör içinde en düşük biyogaz verimi 316 L/kg oKM ve 25 m³ biyogaz/ıslak ton olmak üzere iz element içeriği (Al:3, Fe:100, Co:3, Ni:3, Se:8, Zn:3, W:0) olan Reaktör 21'de, en yüksek biyogaz verimi 797 L/kg oKM ve 64 m³ biyogaz/ıslak ton olmak üzere iz element içeriği (Al:3, Fe:50, Co:6, Ni:6, Se:4, Zn:3, W:0) olan Reaktör 39'da elde edilmiştir. En yüksek ikinci biyogaz üretim veriminin ise 732 L/kg oKM ve 59 m³ biyogaz/ıslak ton olmak üzere iz element içeriği (Al:0, Fe:50, Co:3, Ni:3, Se:4, Zn:6, W:6) olan Reaktör 52'den elde edilmiştir.



Şekil 4.15 Optimum atık içeriğinin VM bazal ortamının kullanıldığı reaktörde (R-VM) termofilik şartlarda birim biyogaz üretim miktarları

Şekil 4.15'te bazal ortam olarak Vanderbilt medianının (VM) kullanıldığı reaktöre (R-VM) ait biyogaz üretim miktarı verilmiştir. Buna göre VM bazal ortamının kullanıldığı reaktörde termofilik şartlarda 568 L/kg oKM ve 46 m³ biyogaz/ıslak ton biyogaz üretiminin gerçekleşmiştir.

Tablo 4.10 BMP test süresince reaktörlere ait %CH₄ oranları ölçüm sonuçları

	%CH ₄		%CH ₄		%CH ₄		%CH ₄
RUN 1	57.4	RUN 16	58.8	RUN 31	58.3	RUN 46	56.2
RUN 2	60.5	RUN 17	60.0	RUN 32	49.1	RUN 47	50.8
RUN 3	53.8	RUN 18	56.3	RUN 33	45.3	RUN 48	50.7
RUN 4	56.2	RUN 19	55.4	RUN 34	45.9	RUN 49	58.0
RUN 5	56.1	RUN 20	57.1	RUN 35	50.4	RUN 50	60.2
RUN 6	59.8	RUN 21	50.9	RUN 36	48.7	RUN 51	59.0
RUN 7	53.6	RUN 22	57.0	RUN 37	48.6	RUN 52	58.5
RUN 8	56.7	RUN 23	59.2	RUN 38	52.0	RUN 53	59.3
RUN 9	55.4	RUN 24	59.5	RUN 39	54.6	RUN 54	46.9
RUN 10	61.3	RUN25	61.4	RUN 40	58.7	RUN 55	55.1
RUN 11	60.2	RUN 26	59.6	RUN 41	56.8	RUN 56	58.8
RUN 12	63.2	RUN 27	56.4	RUN 42	47.3	RUN 57	61.5

RUN 13	59.3	RUN 28	55.8	RUN 43	58.8		
RUN 14	61.4	RUN 29	58.6	RUN 44	57.8		
RUN 15	59.9	RUN 30	60.7	RUN 45	56.3		

Tablo 4.10’da çalışma süresince BMP reaktörlerinde ölçülen %CH₄ ortalama değerleri verilmektedir. Tablo incelendiğinde %CH₄ değerlerinin reaktörler arasında birbirine yakın aralıklarda olmak üzere %47-63 arasında değişmekte olduğu görülmektedir. En yüksek % CH₄’leri RUN 12 (%63) ve RUN 57 (%62)’de ölçülmüştür. Tablo 4.10’e bakıldığında ağırlıklı olarak %CH₄ değerleri %55-61 aralığında değişmektedir.

İstatistiksel Analiz Sonuçları

Büyükbaş hayvan atıkları, kentsel atıklar, ekmek atıkları ve ZKS'nin birlikte kullanılmasında optimum karışım oranlarının belirlenmesinin ardından anaerobik parçalanma proseslerinde çok önemli yeri olan iz lement kullanımının etkilerinin belirlenmesi amacıyla Box-Behnken deney düzeneği kullanılmıştır. Atıklarda yapılan analizler sonucunda özellikle Fe, Co, Ni, Se, Zn, W ve Al elementlerinin konsantrasyonlarının düşük miktarlarda oldukları gözlenmiştir. İz element optimizasyon denemelerinde bu elementlerin konsantrasyonlarının optimizasyonu ele alınmıştır. Gereç ve Yöntem bölümünde elementlerin seçilen minimum ve maksimum konsantrasyon değerleri verilmiştir. 7 faktör için Design Expert 7.0 programı ile 57 deneyden oluşan deney reçetesi Tablo 4.11 'de yer almaktadır.

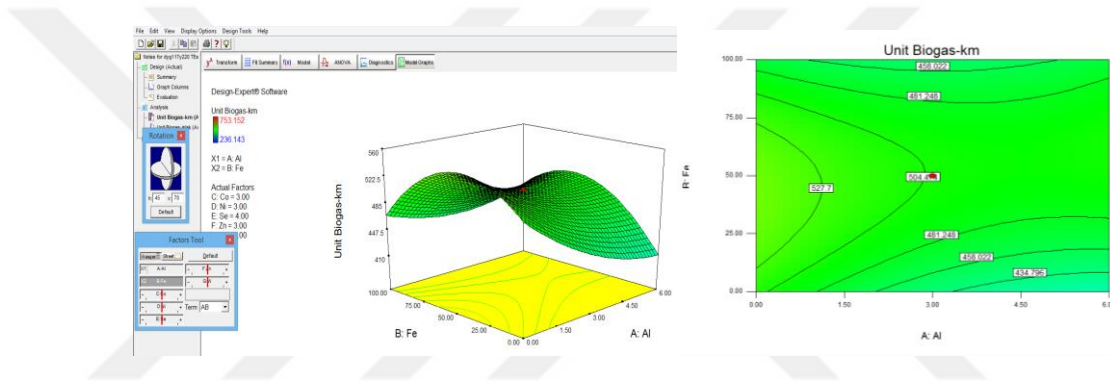
Tablo 4.11 “Design Expert Box Behnken” dizayn analizinde L/kg oKM ve m³ biyogaz/ıslak ton biyogaz verimleriyle birlikte deney reçetesi

Std	Run	Block	Factor 1 A:Al mg/L	Factor 2 B:Fe mg/L	Factor 3 C:Co mg/L	Factor 4 D:Ni mg/L	Factor 5 E:Se mg/L	Factor 6 F:Zn mg/L	Factor 7 G:W mg/L	Response 1 Unit Biogas L/kg oKM	Response 2 Unitied m ³ /ton ıslak
27	1	Block 1	0.00	100.00	3.00	0.00	4.00	3.00	3.00	536.914	46.4
13	2	Block 1	0.00	50.00	3.00	3.00	4.00	0.00	6.00	498.385	42.8
22	3	Block 1	3.00	100.00	3.00	3.00	0.00	3.00	6.00	504.599	42.4
40	4	Block 1	3.00	50.00	6.00	6.00	4.00	3.00	6.00	485.957	41.7
6	5	Block 1	3.00	50.00	3.00	6.00	0.00	6.00	3.00	517.028	43.5
2	6	Block 1	3.00	50.00	3.00	6.00	0.00	0.00	3.00	572.956	47.5
1	7	Block 1	3.00	50.00	3.00	0.00	0.00	0.00	3.00	618.942	47.2
16	8	Block 1	6.00	50.00	3.00	3.00	4.00	6.00	6.00	521.999	45.8
14	9	Block 1	6.00	50.00	3.00	3.00	4.00	0.00	6.00	410.142	35.9
55	10	Block 1	3.00	0.00	6.00	3.00	4.00	6.00	3.00	498.385	45.1
4	11	Block 1	3.00	50.00	3.00	6.00	8.00	0.00	3.00	549.342	48.1
54	12	Block 1	3.00	100.00	0.00	3.00	4.00	6.00	3.00	398.957	36.4
41	13	Block 1	0.00	50.00	0.00	3.00	0.00	3.00	3.00	510.814	45.9
47	14	Block 1	0.00	50.00	6.00	3.00	8.00	3.00	3.00	500.871	44.5
52	15	Block 1	3.00	100.00	6.00	3.00	4.00	0.00	3.00	499.628	43.5
19	16	Block 1	3.00	0.00	3.00	3.00	8.00	3.00	0.00	477.257	42.3
21	17	Block 1	3.00	0.00	3.00	3.00	0.00	3.00	6.00	418.842	41.7
3	18	Block 1	3.00	50.00	3.00	0.00	8.00	0.00	3.00	473.528	41.5
43	19	Block 1	0.00	50.00	6.00	3.00	0.00	3.00	3.00	607.756	52.3
44	20	Block 1	6.00	50.00	6.00	3.00	0.00	3.00	3.00	616.456	51.9
20	21	Block 1	3.00	100.00	3.00	3.00	8.00	3.00	0.00	247.328	25.4
10	22	Block 1	6.00	50.00	3.00	3.00	4.00	0.00	0.00	505.842	44.5
8	23	Block 1	3.00	50.00	3.00	6.00	8.00	6.00	3.00	490.928	42.1
35	24	Block 1	3.00	50.00	0.00	6.00	4.00	3.00	0.00	514.542	44.4
51	25	Block 1	3.00	0.00	6.00	3.00	4.00	0.00	3.00	488.442	40.2
11	26	Block 1	0.00	50.00	3.00	3.00	4.00	6.00	0.00	559.285	47.8
56	27	Block 1	3.00	100.00	6.00	3.00	4.00	6.00	3.00	285.857	28.4
29	28	Block 1	0.00	0.00	3.00	6.00	4.00	3.00	3.00	493.414	41.4
18	29	Block 1	3.00	100.00	3.00	3.00	0.00	3.00	0.00	541.885	45.3
57	30	Block 1	3.00	50.00	3.00	3.00	4.00	3.00	3.00	503.356	42.7
32	31	Block 1	6.00	100.00	3.00	6.00	4.00	3.00	3.00	488.442	47
50	32	Block 1	3.00	100.00	0.00	3.00	4.00	0.00	3.00	428.785	41.5
38	33	Block 1	3.00	50.00	6.00	0.00	4.00	3.00	6.00	236.143	31.5
23	34	Block 1	3.00	0.00	3.00	3.00	8.00	3.00	6.00	444.942	39.1
12	35	Block 1	6.00	50.00	3.00	3.00	4.00	6.00	0.00	497.142	43.8
37	36	Block 1	3.00	50.00	0.00	0.00	4.00	3.00	6.00	267.214	29.3
24	37	Block 1	3.00	100.00	3.00	3.00	8.00	3.00	6.00	579.171	46.7
34	38	Block 1	3.00	50.00	6.00	0.00	4.00	3.00	0.00	464.828	40
36	39	Block 1	3.00	50.00	6.00	6.00	4.00	3.00	0.00	753.17	64.1
33	40	Block 1	3.00	50.00	0.00	0.00	4.00	3.00	0.00	647.528	56
42	41	Block 1	6.00	50.00	0.00	3.00	0.00	3.00	3.00	545.614	46.4
48	42	Block 1	6.00	50.00	6.00	3.00	8.00	3.00	3.00	515.785	44.7
17	43	Block 1	3.00	0.00	3.00	3.00	0.00	3.00	0.00	529.457	45.7
49	44	Block 1	3.00	0.00	0.00	3.00	4.00	0.00	3.00	294.557	26.4
7	45	Block 1	3.00	50.00	3.00	0.00	8.00	6.00	3.00	489.685	43.1
31	46	Block 1	0.00	100.00	3.00	6.00	4.00	3.00	3.00	508.328	43.8
46	47	Block 1	6.00	50.00	0.00	3.00	8.00	3.00	3.00	498.385	41.7
26	48	Block 1	6.00	0.00	3.00	0.00	4.00	3.00	3.00	418.842	37
53	49	Block 1	3.00	0.00	0.00	3.00	4.00	6.00	3.00	507.085	44.4
28	50	Block 1	6.00	100.00	3.00	0.00	4.00	3.00	3.00	466.071	43.1
39	51	Block 1	3.00	50.00	0.00	6.00	4.00	3.00	6.00	526.971	45.1
15	52	Block 1	0.00	50.00	3.00	3.00	4.00	6.00	6.00	606.056	58.9
9	53	Block 1	0.00	50.00	3.00	3.00	4.00	0.00	0.00	505.842	43.5
45	54	Block 1	0.00	50.00	0.00	3.00	8.00	3.00	3.00	456.128	40.9
25	55	Block 1	0.00	0.00	3.00	0.00	4.00	3.00	3.00	518.271	44.5
5	56	Block 1	3.00	50.00	3.00	0.00	0.00	6.00	3.00	523.242	45
30	57	Block 1	6.00	0.00	3.00	6.00	4.00	3.00	3.00	304.5	26

Design Expert 7.0 programında belirlenen iz element konsantrasyonları ile yapılan BMP denemelerinde uçucu kuru madde başına ve ıslak madde başına elde edilen biyogaz üretim değerleri Tablo 4.11'deki şekilde elde edilmiştir.

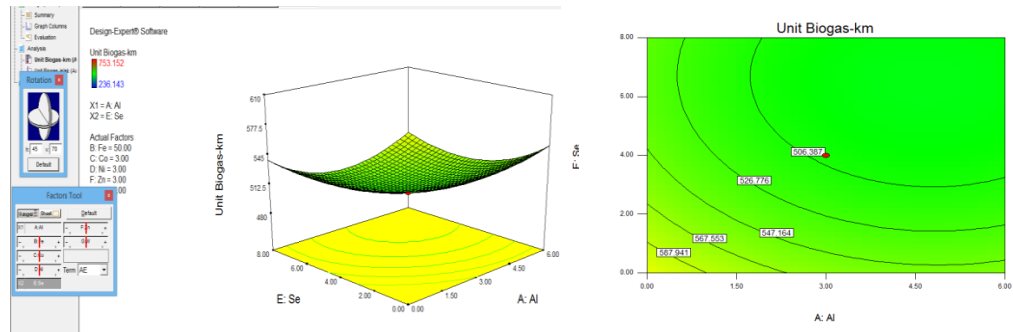
Uçucu Kuru madde başına biyogaz üretiminin istatistiksel analizi

ANOVA sonuçlara göre etkisi en yüksek elemnetler Al, Ni ve Se olarak bulunmuştur.



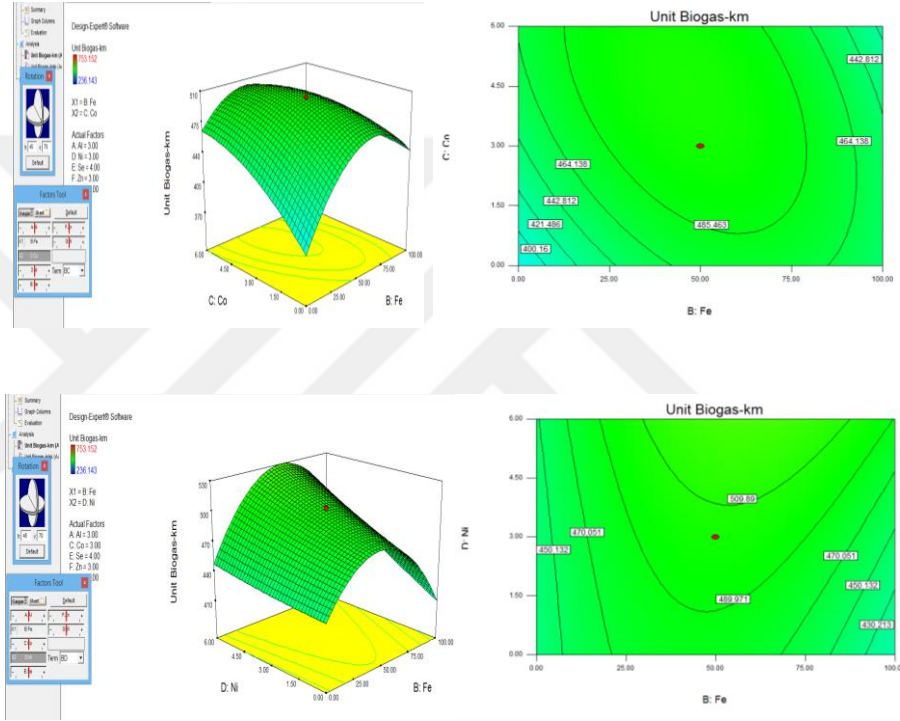
Şekil 4.16 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (Al ve Fe etkisi)

Şekil 4.16'da Al ve Fe elementlerinin birlikte biyogaz üretimine etkisi verilmiştir. Al ve Fe dışındaki elementlerin konsantrasyonlar orta noktalarında sabit tutulmuştur. Grafiğe bakıldığında en yüksek gaz üretim değerlerinin Al konsantrasyonu maksimum noktada iken ve Fe konsantrasyonu 50-75 mg/L arasında iken 447-522 L/kg oKM arasında gözlenmiştir.



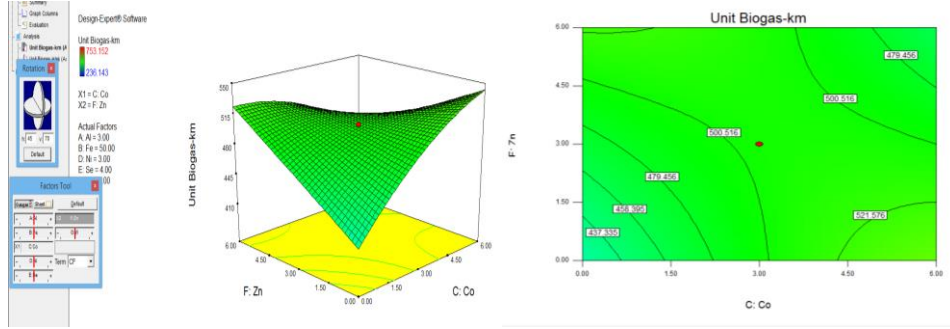
Şekil 4.17 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (Al ve Se etkisi)

Şekil 4.17'de diğer elementlerin konsantrasyonları orta değerlerdeyken Al ve Se elementlerinin biyogaz üretimine etkisinin model grafiği verilmiştir. Grafiğe bakıldığında her iki elementin düşük veya yüksek konsantrasyonlarının biyogaz üretiminde benzer etki yaptığı ve toplam değerlerin 512-545 L/kg oKM arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 4.18 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (Fe-Co ve Fe-Ni etkisi)

Şekil 4.18'de biyogaz üretimine Fe ve Co elementlerinin interaksiyonlu etkisi gösterilmiştir. Grafiğe bakıldığında Fe'nin konsantrasyonunun en yüksek ve en düşük konsantrasyonlarında ve Co için en düşük konsantrasyon değerlerinde biyogaz üretim değerleri 370 L/kg oKM ve altına düşerken aynı Co konsantrasyonunda Fe nin orta noktalarında biyogaz üretim değerlerinin 570 L/kg oKM değerlerine ulaşmıştır. Buna göre Fe miktarının optimum değerlerde tutulması gerektiği anlaşılmaktadır. Benzer şekilde Fe ve Ni 'nin ikili interaksiyonlarının incelendiği grafikte aynı trend gözlenmiştir Fe konsantrasyonunun optimizasyonunun önemi bir kez daha görülmüştür. Bu grafikte Fe in ortalama değerlerinde en yüksek biyogaz üretim değerlerinin gözlemlendiği düşük ve yüksek konsantrasyonlarda ise değerlerin düşüş yaşanmıştır.

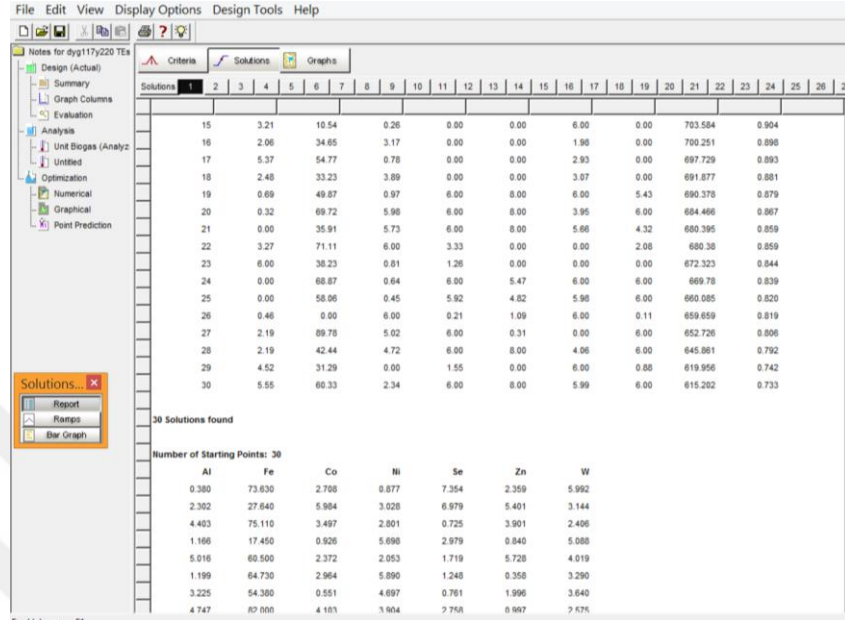


Şekil 4.19 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (Zn ve Co)

Zn ve Co elementlerinin interaksiyonlu etkisine bakıldığında iki elementinde ortamdaki varlığının önemi görülmüş olup her iki elementin de konsantrasyonlarının sıfır olduğu koşulda biyogaz üretimi en düşük değerlerinde gözlenirken her iki elementin de konsantrasyonlarının maksimum olduğu koşullarda biyogaz üretim değerleri en yüksek noktalarda gözlenmiştir.

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Al	is in range	0	6	1	1	3
Fe	is in range	0	100	1	1	3
Co	is in range	0	6	1	1	3
Ni	is in range	0	6	1	1	3
Se	is in range	0	8	1	1	3
Zn	is in range	0	6	1	1	3
W	is in range	0	6	1	1	3
Unit Biogas	maximize	236.143	753.17	1	1	3

Solutions Number	Al	Fe	Co	Ni	Se	Zn	W	Unit Biogas	Desirability
1	5.15	45.70	5.91	3.89	0.23	0.02	0.20	755.755	1.000
2	1.05	64.45	5.91	5.41	0.33	0.15	0.09	753.219	1.000
3	4.70	59.26	5.04	5.11	0.44	0.12	0.09	755.519	1.000
4	5.99	74.15	5.02	0.10	0.33	0.01	0.02	753.58	1.000
5	5.99	73.16	4.57	2.02	0.16	0.10	0.02	755.21	1.000
6	6.00	88.46	5.17	4.88	0.74	0.00	0.00	741.736	0.978
7	6.00	67.58	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	728.211	0.952
8	0.69	44.63	3.86	0.37	0.00	0.01	0.00	725.992	0.947
9	0.02	4.80	4.81	0.00	0.00	3.56	0.00	724.138	0.944
10	0.00	23.08	1.29	0.04	0.16	4.44	0.01	729.612	0.937
11	0.24	60.53	2.33	6.00	8.00	5.30	6.00	714.206	0.925
12	0.00	0.01	3.58	0.00	0.00	5.98	0.72	713.884	0.924
13	2.12	1.49	0.38	0.00	0.00	6.00	0.00	711.801	0.920
14	3.34	89.40	4.82	1.44	0.00	0.00	0.00	705.854	0.908
15	3.21	10.54	0.26	0.00	0.00	6.00	0.00	703.584	0.904
16	2.06	34.65	3.17	0.00	0.00	1.98	0.00	700.251	0.898



Şekil 4.20 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (optimizasyon sonuçları)

Bütün elementlerin aralık değerlerde tutulduğu ve biyogaz üretim değerlerinin maksimize edildiği uygulamada program tarafından 30 reçete önerilmiştir (Şekil 4.20). Kuru madde başına biyogaz üretimine göre önerilen ilk 3 optimizasyon reçetesi içerikleri Tablo 4.12’de verilmiş olup önerilen ilk 3 reçetenin birbirine oldukça yakın biyogaz üretim performansları (755 L/kg oKM) vermiştir.

Tablo 4.12 Uçucu kuru madde başına biyogaz üretimine göre önerilen ilk 3 optimizasyon reçetesi içerikleri

	Al	Fe	Co	Ni	Se	Zn	W	L biyogaz /kg oKM
1	5.15	45.70	5.91	3.89	0.23	0.02	0.20	755.8
2	4.70	59.26	5.84	5.11	0.44	0.12	0.09	755.5
3	5.99	73.16	4.57	2.02	0.16	0.10	0.02	755.2

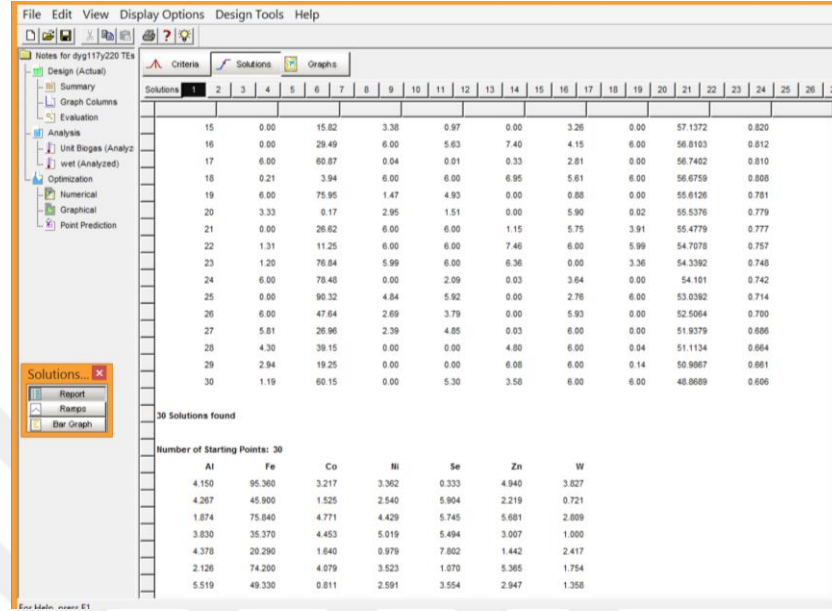
Optimum reçeteye büyük ölçekli üretimlerde elementlerin birim fiyatları üzerinden seçilmesine karar verilmiştir. Tablo 4.12’de verilen ilk 3 reçetenin önerdiği Al değerleri birbirine oldukça yakındır. Ni, Se, Zn ve W gibi çok maliyetli iz elementlerin miktarlarının az tutulabilmesi

maliyet açısından önemli bir yaklaşım olduğu sonucuna varılmıştır. Fe elementi açısından bakıldığında ise Fe elementinin kofaktör olarak belirgin pozitif etkisi bilinmektedir dolayısıyla 3 reçete arasında Fe miktarını (73 mg/L) daha yüksek tutan reçete maliyeti artırmış gözükse de öneminden dolayı kabul edilebilir düzeyde olduğu görülmüştür. Tüm bu açıklamalara göre 3 numaralı reçetenin bir sonraki aşama olan kuru fermentasyon denemelerinde kullanım için seçilmiştir.

Islak madde başına biyogaz üretiminin istatistiksel analizi

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
Al	is in range	0	6	1	1	3
Fe	is in range	0	100	1	1	3
Co	is in range	0	6	1	1	3
Ni	is in range	0	6	1	1	3
Se	is in range	0	8	1	1	3
Zn	is in range	0	6	1	1	3
W	is in range	0	6	1	1	3
wet	maximize	25.4	64.1	1	1	3

Number	Al	Fe	Co	Ni	Se	Zn	W	wet	Desirability	Selected
1	4.25	62.15	6.00	5.82	6.00	6.00	6.00	63.5426	0.986	Selected
2	0.00	36.37	6.00	4.73	0.41	0.00	0.00	61.8426	0.942	
3	3.32	56.25	5.99	6.00	0.00	0.77	0.00	61.5166	0.933	
4	6.00	49.19	5.96	6.00	1.68	0.10	0.00	61.4443	0.931	
5	0.00	0.02	0.00	0.01	1.71	6.00	0.16	61.4124	0.931	
6	0.64	33.41	6.00	6.00	0.00	0.56	0.80	60.9912	0.920	
7	2.63	11.49	0.00	0.00	0.01	6.00	0.02	60.8431	0.916	
8	0.00	70.45	6.00	5.99	1.76	0.00	0.24	59.9156	0.892	
9	5.78	81.07	5.94	2.63	0.00	0.07	0.03	59.5215	0.882	
10	6.00	78.80	2.59	4.92	0.00	0.00	0.08	58.6629	0.860	
11	0.27	0.64	6.00	2.90	0.00	3.77	0.00	58.5198	0.856	
12	0.01	44.17	6.00	6.00	6.00	5.35	6.00	58.2732	0.849	
13	2.80	34.14	6.00	6.00	0.00	2.04	0.40	58.110	0.845	
14	6.00	66.20	3.97	1.70	0.00	0.28	0.00	57.4539	0.828	
15	0.00	15.82	3.38	0.97	0.00	3.26	0.00	57.1372	0.820	



Şekil 4.21 Islak madde başına biyogaz üretiminde istatistiksel analizler (optimizasyon sonuçları)

Tablo 4.13 Islak madde başına biyogaz üretimine göre önerilen ilk 3 optimizasyon reçetesi içerikleri

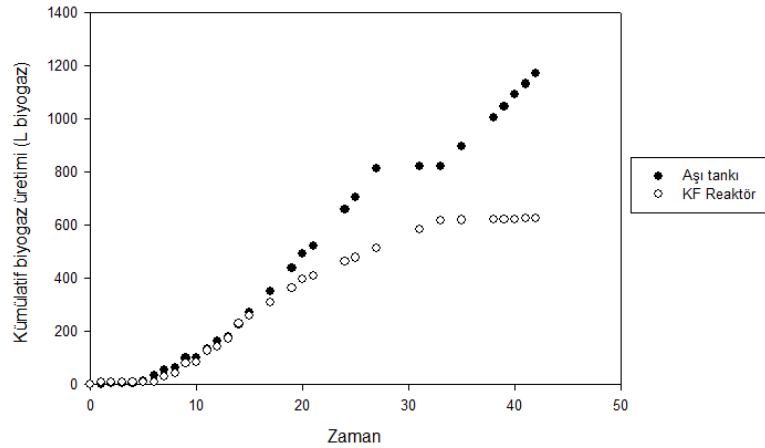
	Al	Fe	Co	Ni	Se	Zn	W	m ³ biyogaz/ıslak ton
1	4.28	82.15	6.00	5.82	0	0	0	63.5
2	0	36.37	6.00	4.73	0.41	0	0	61.8
3	3.32	56.25	5.99	6.00	0	0.77	0	61.5

Tablo 4.13'te ıslak madde başına başına biyogaz üretimine göre önerilen ilk 3 optimizasyon reçetesi içerikleri verilmiştir. BMP testleri sonucunda hesaplanan optimizasyon değerlerine bakılacak olursa 63.5 m³ biyogaz/ıslak ton üretimi için (Al:4.28; Fe: 82.15; Co:6.00; Ni: 5.82; Se: 0; Zn: 0; W: 0) ve 61.8 m³ biyogaz/ıslak ton üretimi için (Al: 0; Fe:36.37; Co: 6; Ni: 4.73; Se: 0.41; Zn: 0; W:0) içeriklerinin önerilmiştir. Kuru madde başına biyogaz üretimi optimizasyon sonuçları ile karşılaştırıldığında ıslak madde başına biyogaz üretiminde optimizasyon değerlerinin daha çok elementi içeriğine almadan hesapladığı görülmüştür. Se, Zn ve W elementlerini sıfırlayan optimizasyon uygulaması her ne kadar ekonomik açıdan avantajlı bir değerlendirme olarak görülse de Co, Ni, Se, Zn ve W elementlerinin iz miktarlarda kullanımının gerekliliği bilindiğinden bir

sonraki aşamada kullanılan reçetenin Tablo 4.12’de yer alan 3 numaralı reçete olmasına karar verilmiştir.

4.4 Pilot Ölçek Kuru Fermantasyon Sonuçları

Pilot Ölçek Kuru Fermantasyon denemelerinde öncelikle perkolasyon tankı termofilik aşı ilavesiyle işleme alınmıştır. Bu denemenin ilk setinde (SET1) çam kabuklarının tabakalar halinde araya konduğu ve Box-Behnken optimizasyon denemeleri sonunda belirlenen optimum atık karışımı (%KM: 33, %UKM: 68.35) 100 Litrelik pilot ölçekli anaerobik biyogaz ünitesi beslemeleri termofilik sıcaklık (55°C) şartlarında gerçekleştirilmiştir. 200 L’lik perkolasyon tankından (ana aşı tankı) günde 2 kere 30 saniye olmak üzere reaktörlerde bulunan sepet sistemindeki atık karışımına anaerobik inokulum spreyleneştir. Reaktörün alt kısmından ayrılan sıvı faz, tekrar perkolasyon tankına geri devir ettirilmiş ve bu sayede reaktör dışında sıvı fazla taşınan organik madde içeriği ile perkolasyon tankında da biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. İlk iz element ilavesiz deneme seti ile KF reaktörü 42. gün boyunca işletilmiş olup reaktörün işletimi 42.günde sonlandırılmış ve bu süre içerisinde elde edilen biyogaz değerleri Şekil 4.22 ‘de, metan içerikleri ise Tablo 4.18’de verilmektedir.



Şekil 4.22 Kuru fermentasyon denemelerinin iz element ilavesiz ilk setinde (SET1) kümülatif biyogaz değerleri

Şekil 4.22 'de verilmekte olan grafik incelendiğinde hem KF reaktörü hem de perkolasyon tankında biyogaz üretim performansının yaklaşık ilk 5 gün boyunca beklenildiği üzere oldukça düşük olduğu görülmüştür. Aşı tankında ilk 5 günlük toplam biyogaz üretim değeri 12.3 L iken, KF reaktörde ilk 5 günlük toplam üretim 8.6 L'dir. Bunun sebebi perkolasyon tankında aktiveleştirme çalışmasının yapılmamış olması olabilir. 10. Günden sonra perkolasyon ve KF reaktöründe gaz üretim miktarlarının artmaya başladığı görülmüştür. 15. güne kadar ise KF reaktörü ve aşı tankının üretim değerleri paralel ve birbirine yakın devam etmiştir. 15. Günün sonunda perkolasyon tankında üretim 270 L iken KF reaktörde 258 L'dir.

KF reaktöründe toplam biyogaz üretim miktarı 15. gün (258 L)'den 30. Güne kadar sadece 360 L daha biyogaz üretimi gerçekleşmiştir, işletimin sonuna kadar ise (42. Güne kadar) ilave sadece 7 L üretim daha gerçeklemiştir ve KF reaktörünün işletimi durdurulmuştur.

Perkolasyon tankında ise 15. Gün (toplam biyogaz miktarı 270 L) 26 ve 27.günler arası biyogaz üretimi reaktöre göre oldukça fazladır, sadece bu günler arasında yaklaşık 541 L üretim gerçeklemiştir. 27. ve 33. Günler arasında üretim duraksamış ve bu 1 haftada sadece 10 L üretim gerçekleşmiştir. 33.günden sonra üretim yine hızlanmış ve işletim sonuna kadar perkolasyon tankında toplam 1171 L üretim gerçekleşirken, reaktörde işletim sonuna kadar toplam 625 L üretim gerçeklemiştir.

Tablo 4.14'te SET1'e ait çalışma sonuçları günlük biyogaz üretimleri (L biyogaz), kümülatif biyogaz üretimi (L biyogaz ve m³/ıslak ton), birim üretim (L biyogaz/ kg oKM) ve spesifik metan verimi (L CH₄/ kg oKM) cinsinden verilmiş olup kümülatif biyogaz değerinden diğer değerlere geçişler aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır.

$$\frac{m^3 \text{ biyogaz}}{\text{ton ıslak}} = \frac{L \text{ biyogaz}}{\text{kg (optimum atık karışımı+çam kabukları)}} = \frac{L \text{ biyogaz}}{\text{kg oKM}} \times \%KM \times \%UKM$$

$$143.65 \frac{m^3 \text{ biyogaz}}{\text{ton ıslak}} = \frac{1795.6 L}{12.5 kg}$$

$$143.65 \frac{m^3 \text{ biyogaz}}{\text{ton ıslak}} = \frac{L \text{ biyogaz}}{kg \text{ oKM}} \times \%33 \times \%68.35 \rightarrow 636.87 \frac{L \text{ biyogaz}}{kg \text{ oKM}}$$

Tablo 4.14 Kuru fermentasyon denemelerinin ilk setinin (SET1) çalışma sonuçları

Zaman (gün)	Perkolasyon Tankı		Reaktör	
	Günlük üretim (L)	Kümülatif (L)	Günlük üretim (L)	Kümülatif (L)
0	0	0	0	0
1	1.4	1.4	6.7	6.7
2	3.9	5.3	-	6.7
3	-	5.3	-	6.7
4	-	5.3	-	6.7
5	1.7	12.3	-	6.7
6	21	33.3	1.9	8.6
7	22.1	55.4	19.9	28.5
8	6.9	62.3	14.1	42.6
9	35.1	97.4	37.5	80.1
10	2.4	99.8	2	82.1
11	33.8	133.6	44.9	127
12	28	161.6	13.3	140.3
13	16.5	178.1	32.5	172.8
14	47	225.1	57.4	230.2
15	44.8	269.9	27.8	258
17	79	348.9	50.3	308.3
19	87.4	436.3	54.3	362.6
20	53.5	489.8	31.5	394.1
21	32.5	522.3	13	407.1
24	135.7	658	53.8	460.9
25	45.4	703.4	15.7	476.6
27	108.4	811.8	34.6	511.2
31	9.5	821.3	72.7	583.9
33	-	821.3	34.1	618
38	181.8	1003.1	4	622
39	41.9	1045	-	622

40	46.8	1091.8	-	622
41	39.5	1131.3	3	625
42	39.3	1170.6	-	625
Toplam	1170.6		625	
Toplam Biyogaz Üretimi (L biyogaz)	1795.6			
Birim Üretim (L /kg oKM)	636.87			
Biyogaz (m³/ıslak ton)	143.65			
Spesifik metan verimi (L CH₄/ kg oKM)	318.85			

Sonlanmış olan kuru fermentasyon denemelerinin çıkış örneklerinin de kuru ve uçucu kuru madde değerleri optimum atık karışımı, çürümüş kabuk ve çam kabuklu reaktöre beslenen karışım için de kuru madde ve uçucu kuru madde değerleri karışım kütlelerine göre çam kabuklarının tek şekilde hesaplanan ve optimum atık karışımının kuru ve uçucu kuru madde değerleri de kullanılarak aşağıdaki formülle hesaplanmış bunun sonucunda karışımın elde edilen değerleri Tablo 4.15'te gösterilmiştir.

Tablo 4.15 KF SET1'de kullanılan çam kabuklarının tek ve çam kabuğu eklenmiş haliyle optimum karışımın kuru ve uçucu kuru madde oranları

	KM (%)	UKM (%)
Çürümüş çam kabukları	31.78	66.09
Çürümüş optimum atık karışımı (kabuk ilavesiz)	19.64	61.87
Çürümüş reaktöre beslenen karışım (kabuk ilaveli)	21.1	62.38

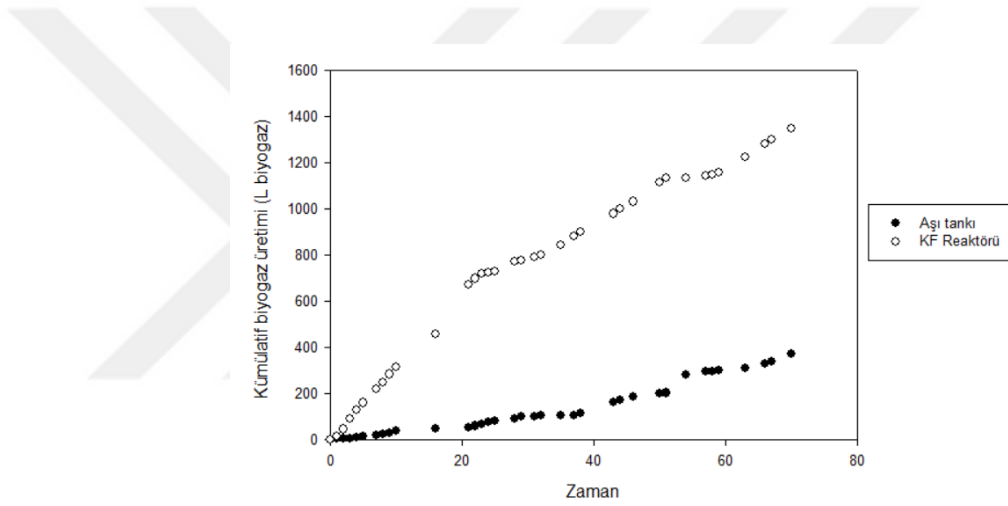
$$\%KM \text{ (çürümüş beslenen karışım)} = \frac{(\%KM \text{ çürümüş optimum atık karışımı} \times kg) + (\%KM \text{ çürümüş çam kabukları} \times kg)}{kg \text{ (çürümüş optimum atık karışımı} + \text{çürümüş çam kabukları)}}$$

$$\% 21.1 \text{ (çürümüş beslenen karışım)} = \frac{(\%19.64 \times 11 \text{ kg}) + (\%31.78 \times 1.5 \text{ kg})}{12.5 \text{ kg (optimum atık karışımı} + \text{çam kabukları)}}$$

$$\%UKM \text{ (çürümüş beslenen karışım)} = \frac{(\%KM \text{ çürümüş optimum atık karışımı} \times kg) + (\%KM \text{ çürümüş çam kabukları} \times kg)}{kg \text{ (çürümüş optimum atık karışımı} + \text{çürümüş çam kabukları)}}$$

$$\%62.38 \text{ (çürümüş beslenen karışım)} = \frac{(\%61.87 \times 11 \text{ kg}) + (\%66.09 \times 1.5 \text{ kg})}{12.5 \text{ kg}(\text{çürümüş optimum atık karışımı} + \text{çürümüş çam kabukları})}$$

Kuru fermantasyon denemelerinin 2.setinde (SET2) çam kabuklarının tabakalar halinde araya konduğu ve optimizasyon sonuçlarından elde edilen optimum atık karışımı 100 litrelik pilot ölçekli anaerobik biyogaz ünitesi beslemeleri termofilik sıcaklık şartlarında gerçekleştirilmiştir. KF SET2’de anaerobik çürütme 70. Günde sonlandırılmıştır. Bu süre içerisinde KF reaktörünün ve perkolasyon tankının gaz değerleri Şekil 4.23 ‘de, metan içerikleri ise Tablo 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.23 KF denemelerinin iz element ilavesiz ikinci setinde (SET2) kümülatif biyogaz değerleri

Şekil 4.23’de verilmekte olan grafik incelendiğinde perkolasyon tankında biyogaz üretim performansının yaklaşık ilk 5 gün boyunca oldukça düşük olduğu görülmüştür. Aşı tankında ilk 5 günlük toplam biyogaz üretim değeri 13 L iken, KF reaktörde ise ilk 5 günlük toplam üretim 159 L’dir. Bunun sebebi perkolasyon tankında aktiveleştirme çalışmasının yapılmamış olması olabilir.

5. günden itibaren de KF reaktöründe gaz üretimi artarak devam etmiştir. 37. gün ve 44. gün aralığına bakıldığında toplam 118 L biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Verilen değerlere bakıldığında KF reaktörde 44. güne kadar toplam 1000 L biyogaz üretimi gerçekleşmiştir.

Aşı tankında ise biyogaz üretimi KF reaktöründeki kadar yüksek değildir ve 44. günün sonuna kadar sadece 172 L biyogaz üretilmiştir. 37. gün ve 44. günler arasında üretimde artma

gözlenmektedir ve 68 L biyogaz üretimi bu günler arasında gerçekleşmiş olup toplam üretimin yaklaşık %40'ına denk gelmektedir.

Perkolasyon tankında 44. Günden itibaren işletim sonuna kadar 200 L daha biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Böylece perkolasyon tankındaki toplam üretimin yarısından fazlası (yaklaşık %53) son 25 günde gerçekleşmiştir.

KF reaktöründe ise son 25 günde sadece 346.5 L üretim gerçekleşmiş olup reaktördeki toplam üretimin %25'ine denk gelmektedir. Grafiğe bakıldığında 51. ve 59. Günler arasında reaktör sistemindeki üretim yavaşlamış olup sadece 25 L üretim gerçekleşmiştir fakat sonrasında üretim tekrar hızlanmış ve son 10 günde 200 L daha üretim gerçekleşmiştir.

SET2 için anaerobik çürütme 70. Günde bitirilmiş olup perkolasyon tankında 370.5 L biyogaz, KF reaktöründe ise 1346.5 L olmak üzere toplamda 1717 L üretim gerçekleşmiştir.

$$\frac{m3 \text{ biyogaz}}{\text{ton ıslak}} = \frac{L \text{ biyogaz}}{\text{kg (optimum atık karışımı+çam kabukları)}} = \frac{L \text{ biyogaz}}{\text{kg oKM}} \times \%KM \times \%UKM$$

$$137.36 \frac{m3 \text{ biyogaz}}{\text{ton ıslak}} = \frac{1717 L}{12.5 \text{ kg}}$$

$$137.36 \frac{m3 \text{ biyogaz}}{\text{ton ıslak}} = \frac{L \text{ biyogaz}}{\text{kg oKM}} \times \%33 \times \%68.35 \rightarrow 609 \frac{L \text{ biyogaz}}{\text{kg oKM}}$$

Tablo 4.16'da ise SET2'ye ait çalışma sonuçları günlük biyogaz üretimleri (L biyogaz), kümülatif biyogaz üretimi (L biyogaz ve m³/ıslak ton), birim üretim (L biyogaz/ kg oKM) ve spesifik metan verimi (L CH₄/ kg oKM) cinsinden verilmiş olup kümülatif biyogaz değerinden diğer değerlere geçişler yukarıda verilen formüllerle hesaplanmıştır.

Tablo 4.16 Kuru fermentasyon denemelerinin ikinci setinin çalışma sonuçları

Zaman (gün)	Perkolasyon Tankı		Reaktör	
	Günlük üretim (L)	Kümülatif (L)	Günlük üretim (L)	Kümülatif (L)
0	0	0	0	0
1	5.5	5.5	12.5	12.5
2	0.5	6	31.9	44.4
3	-	6	44.6	89
4	4	10	38.5	127.5
5	3	13	31.7	159.2
7	5	18	60.7	219.9
8	5.2	23.2	25.8	245.7
9	6.1	29.3	37	282.7
10	6.9	36.2	32.8	315.5
16	12.7	48.9	142.6	458.1
21	3.4	52.3	212.7	670.8
22	7	59.3	27	697.8
23	7.8	67.1	21.4	719.2
24	7.5	74.6	6	725.2
25	7	81.6	5.1	730.3
28	8.8	90.4	39.9	770.2
29	9	99.4	7.2	777.4
31	2	101.4	12.4	789.8
32	3	104.4	9	798.8
35	-	104.4	43	841.8
37	-	104.4	40.6	882.4
38	8	112.4	18.9	901.3
43	50.5	162.9	77	978.3
44	9.4	172.4	21.7	1000
46	12.5	184.8	31.1	1031.1
50	16.5	201.3	83.7	1114.8
51	1.1	202.4	16.8	1131.6
54	78.4	280.8	2.9	1134.5
57	14	294.8	6.9	1141.4

58	2	296.8	5.2	1146.6
59	4.3	301.1	10	1156.6
63	7.9	309	67.5	1224.1
66	18.1	327.1	56.9	1281
67	10.7	337.8	20.1	1301.1
70	32.7	370.5	45.4	1346.5
Toplam		370.5		1346.5
Toplam Biyogaz Üretimi (L biyogaz)				1717
Birim Üretim (L /kg oKM)				608.99
Biyogaz (m³/ıslak ton)				137.36
Spesifik metan verimi (L CH₄/ kg oKM)				316.22

İz element ilavesiz denemeler olan SET1 ve SET2'nin sonuçları Tablo 4.14 ve Tablo 4.16 beraber incelendiği zaman SET1'de 42 günde toplam 1795.6 L biyogaz üretimi gerçekleşmişken SET2'de ise 70 günde toplam 1717 L biyogaz üretimi (ilk setten yaklaşık 80 L daha az) gerçekleştiği görülmüştür.

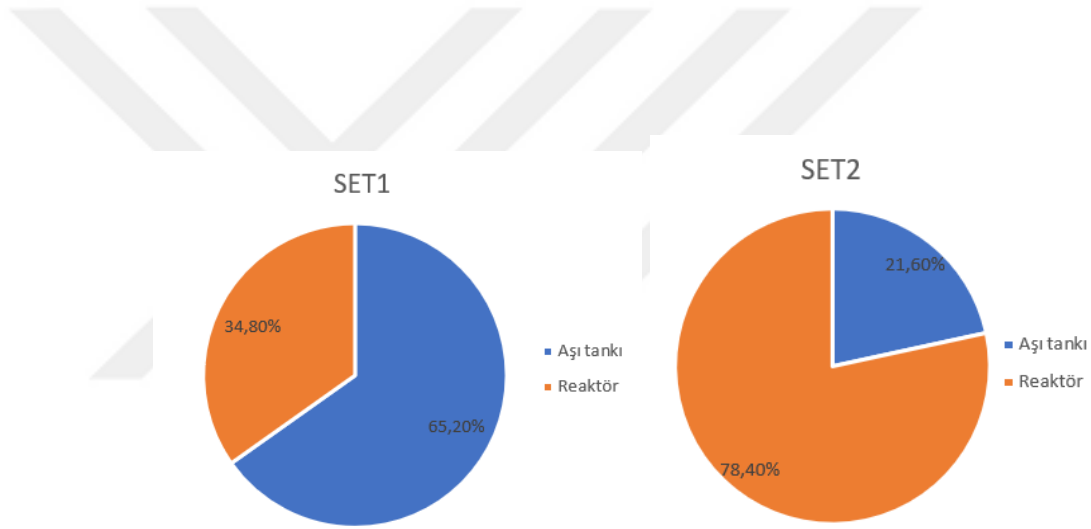
Kuru fermentasyon denemelerinin iz element ilavesiz ikinci setinin de sonlanmasıyla çıkış örneklerinin de kuru ve uçucu kuru madde değerleri optimum atık karışımı, çürümüş kabuk ve çam kabuklu reaktöre beslenen karışım için de kuru madde ve uçucu kuru madde değerleri karışım kütlesine göre çam kabuklarının tek şekilde hesaplanan ve optimum atık karışımının kuru ve uçucu kuru madde değerleri de kullanılarak aynı denemenin ilk setinde (SET1) kullanılan formüllerle hesaplanmış bunun sonucunda karışımın elde edilen değerleri Tablo 4.17'de gösterilmiştir.

Tablo 4.17 KF SET2'de kullanılan çam kabuklarının tek ve çam kabuğu eklenmiş haliyle optimum karışımın kuru ve uçucu kuru madde oranları

	KM (%)	UKM (%)
Çürümüş çam kabukları	31.78	69.84
Çürümüş optimum atık karışımı (kabuk ilavesiz)	19.64	56.43
Çürümüş reaktöre beslenen karışım (kabuk ilaveli)	21.1	58.04

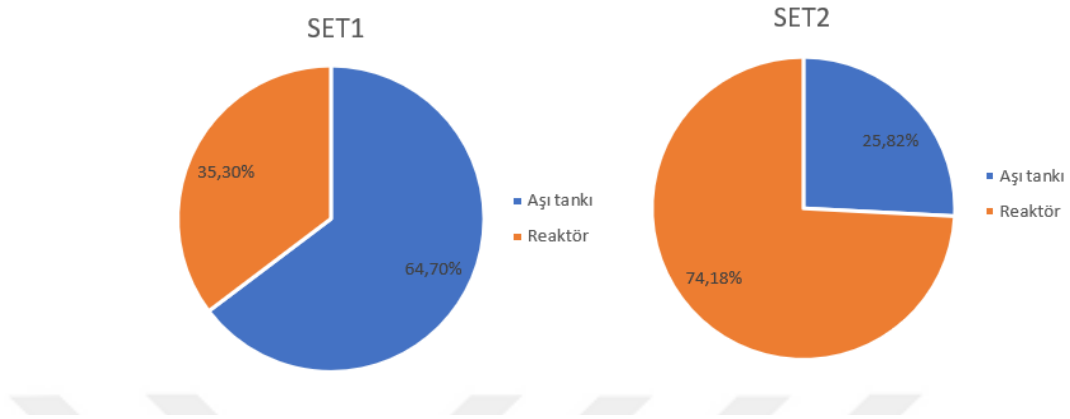
Tablo 4.18 Kuru fermentasyon denemelerinin iz element ilavesiz birinci ve ikinci setinde (SET1 ve SET2) KF reaktör ve perkolasyon tankına ait %CH₄ oranları ölçüm sonuçları

		%CH ₄
KF – SET1	Perkolasyon	49.5
	Reaktör	50.6
KF – SET2	Perkolasyon	58
	Reaktör	45.9



Şekil 4.24 KF denemeleri SET1 ve SET2’de perkolasyon tankı ve KF reaktöründe biyogaz üretim yüzdeleri

Şekil 4.24’te görüldüğü üzere KF SET1’de üretilen toplam biyogazın %65.2’si (1171 L) perkolasyon tankından, %34.8’sinin (625 L) reaktörden geldiği gözlemlenmiştir. KF SET2’de ise toplam biyogazın %21.6’sı (370.5 L) perkolasyon tankından, %78.4’ünün (1346.5 L) reaktörden geldiği gözlemlenmiştir. İz element ilavesiz bu denemelerde perkolasyon tankı ve reaktörün toplamı baz alınarak elde edilen biyogaz verimleri sırasıyla SET1 için; 1796 L biyogaz, 637 L biyogaz/kg oKM ve 144 m³ biyogaz/ton ıslak, SET2 için ise 1717 L biyogaz, 609 L biyogaz/kg oKM ve 137 m³ biyogaz/ton ıslak’tır. Bu sonuçlara bakılarak SET1’in biyogaz verimi ve verimliliğinin daha yüksek olduğu yorumu yapılmıştır.



Şekil 4.25 Kf denemeleri SET1 ve SET2’de perkolasyon tankı ve Kf reaktöründe %CH₄ değerleri

Şekil 4.25’te görüldüğü üzere Kf SET1 için perkolasyon tankından üretilen biyogazın %CH₄ içeriğinin ortalama %49.5 olduğu perkolasyon tankından üretilen biyogazın 579 L’si metandır, reaktörden üretilen biyogazın %CH₄ içeriğinin ortalama %50.63 olduğu reaktörden üretilen biyogazın içerikçe 316 L’si metandır. SET1’de metan üretim değerleri 895 L CH₄, 319 L CH₄/kg oKM’dir. Bu sette üretilen toplam metanın %64.7’si perkolasyon tankından, %35.3’ü reaktörden gelmiştir.

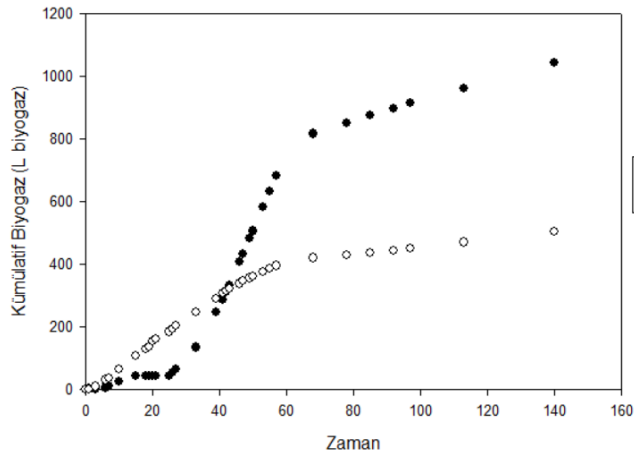
SET2’de perkolasyon tankından üretilen biyogazın %CH₄ oranının ortalama %58 olduğu perkolasyon tankından üretilen biyogazın 215 L’si metandır, reaktörden üretilen biyogazın metan içeriğinin ortalama %45.85 olduğu reaktörden üretilen biyogazın içerikçe 617 L’si metandır. SET2’de üretilen değerler 832 L CH₄, 316 L CH₄/kg oKM’dir. Bu sette üretilen toplam metanın ise % 25.82’si perkolasyon tankından, %74.18’si ise reaktörden gelmektedir. Bu sonuçlara bakılarak SET1’in metan veriminin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Ayrıca SET 1 ve SET 2’de üretim koşulların takibi için pH ölçümleri yapılmış olup Tablo 4.19’da Kf reaktör ve perkolasyon tankının ortalama değerleri verilmiştir.

Tablo 4.19 İz element takviyesiz KF SET1 ve SET2’de ölçülen pH değerleri

pH			
SET 1		SET 2	
Aşı tankı	Reaktör	Aşı tankı	Reaktör
7.74	7.39	7.38	7.33

Pilot Ölçek Kuru Fermantasyon denemelerinde iz element ilaveli setinde (SET3) çam kabuklarının tabakalar halinde araya konduğu ve Box-Behnken optimizasyon denemeleri sonunda belirlenen optimum atık karışımı (%KM: 32, %UKM: 60.2) 100 litrelik pilot ölçekli anaerobik biyogaz ünitesi beslemeleri termofilik sıcaklık (55°C) şartlarında gerçekleştirilmiştir. 200 L’lik perkolasyon tankından (ana aşı tankı) günde 2 kere 30 saniye olmak üzere reaktörlerde bulunan sepet sistemindeki atık karışımına anaerobik inokulum spreyleneştir. Reaktörün alt kısmından ayrılan sıvı faz, tekrar perkolasyon tankına geri devir ettirilmiş ve bu sayede reaktör dışında sıvı fazla taşınan organik madde içeriği ile perkolasyon tankında da biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. İz element ilaveli deneme seti ile KF reaktörü 140 gün boyunca işletilmiş olup bu süre içerisinde elde edilen biyogaz değerleri Şekil 4.26’da, ortalama metan içerikleri ise Tablo 4.20’de verilmektedir.

**Şekil 4.26** Kuru fermentasyon denemelerinin iz element ilaveli setinde (SET3) kümülatif biyogaz değerleri

Şekil 4.26’da verilmekte olan grafik incelendiğinde ilk 10 gün boyunca hem KF reaktörü hem de perkolasyon tankında üretimler birbirine yakın olup oldukça düşüktür. Aşı tankında ilk 10 günlük toplam biyogaz üretim değeri 26 L iken, KF reaktörde ilk 10 günlük toplam üretim 64.5 L’dir. 10. Günden 25. Güne kadar olan 15. Günlük süreçte perkolasyon tankında sadece 10. Ve 15. Günler arasında yaklaşık 18 litrelik bir üretim olmuş fakat 15. Günden itibaren 10 gün boyunca hiç üretim gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. KF reaktöründe ise bu 15 günlük süreçte ise yaklaşık 120 litre biyogaz üretilmiştir.

Aşı tankında 25. Gün (44.2 L)’den 70. Güne kadar biyogaz üretim hızı yaklaşık 780 L daha artmış olup 816 litreye ulaşmıştır. KF reaktöründe ise aynı süreçte aynı şekilde üretim hızı artmış olup yaklaşık 230 litrelik bir artışla toplamda 420 litre üretim gerçekleşmiştir, fakat bu zaman diliminde kümülatif değerlere bakıldığında gaz üretiminin perkolasyon tankında reaktöre göre yaklaşık 2 kat daha fazla gerçekleşmiştir.

KF reaktöründe 70. Günden itibaren yaklaşık 20 L daha biyogaz üretim gerçekleşmiştir, işletimin sonuna kadar (140. Güne kadar) üretim grafiğinin eğimi neredeyse yataya oturmuş olup ilave sadece yaklaşık 70 L üretim gerçekleşmiştir. Aşı tankında ise üretim grafiğinde eğim reaktöre daha yüksek olup 220 L daha biyogaz üretimi gerçeklemiştir. Proses 140. Günde sonlandırılırsa da perkolasyon tankında üretim devam etmiştir fakat reaktörde üretimin durduğu gözlenmiştir. İşletimin sonuna kadar reaktörde toplam 502.5 L üretim gerçekleşirken, aşu tankında toplam reaktördeki biyogaz üretiminin 2 katından fazla olarak 1042 L üretim gerçekleşmiştir ve böylece toplamda 1544.5 L biyogaz üretilmiştir.

Tablo 4.20 Kuru fermentasyon denemelerinin iz element ilaveli setinde (SET3) KF reaktör ve perkolasyon tankına ait %CH₄ oranları ölçüm sonuçları

%CH ₄	
<u>Perkolasyon tankı</u>	<u>Reaktör</u>
19.50	21.85

Tablo 4.21’de SET3’e ait çalışma sonuçları günlük biyogaz üretimleri (L biyogaz), kümülatif biyogaz üretimi (L biyogaz ve m³/ıslak ton) ve birim üretim (L biyogaz/ kg oKM) cinsinden verilmiş olup kümülatif biyogaz değerinden diğer değerlere geçişler aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır.

$$\frac{m^3 \text{ biyogaz}}{\text{ton ıslak}} = \frac{L \text{ biyogaz}}{kg (\text{optimum atık karışımı} + \text{çam kabukları})} = \frac{L \text{ biyogaz}}{kg \text{ oKM}} \times \%KM \times \%UKM$$

$$123.56 \frac{m^3 \text{ biyogaz}}{\text{ton ıslak}} = \frac{1544.5 L}{12.5 kg}$$

$$123.56 \frac{m^3 \text{ biyogaz}}{\text{ton ıslak}} = \frac{L \text{ biyogaz}}{kg \text{ oKM}} \times \%32 \times \%60.23 \rightarrow 641.08 \frac{L \text{ biyogaz}}{kg \text{ oKM}}$$

Tablo 4.21 Kuru fermentasyon denemelerinin iz element takviyeli setinin (SET3) çalışma sonuçları

Zaman (gün)	Perkolasyon Tankı		Reaktör	
	Günlük üretim (L)	Kümülatif (L)	Günlük üretim (L)	Kümülatif (L)
0	0	0	0	0
1	1.5	1.5	1	1
3	0.2	1.7	7.8	8.8
6	3.5	5.2	21.4	30.2
7	4.2	9.4	6.8	37
10	16.6	26	27.5	64.5
15	17.7	43.7	42.2	106.7
18	0.5	44.2	21.1	127.8
19	-	44.2	7	134.8
20	-	44.2	17.2	152
21	-	44.2	7.5	159.5
25	-	44.2	24.2	183.7
26	9.3	53.5	8.6	192.3
27	11.8	65.3	10.3	202.6
33	68.7	134	43.9	246.5
39	111	245	43	289.5

41	40	285	16	305.5
42	26	311	8	313.5
43	22	333	8	321.5
46	75	408	16	337.5
47	23	431	8	345.5
49	51	482	10	355.5
50	23	505	5	360.5
53	77	582	14	374.5
55	49	631	10	384.5
57	51	682	10	394.5
68	134	816	25	419.5
78	34	850	10	429.5
85	24	874	7	436.5
92	22	896	7	443.5
97	19	915	6	449.5
113	46	961	20	469.5
140	81	1042	33	502.5
Toplam	1042		502.5	
Toplam Biyogaz Üretimi (L biyogaz)	1544.5			
Birim Üretim (L /kg oKM)	641.08			
Biyogaz (m³/ıslak ton)	123.56			
Spesifik metan verimi (L CH₄/ kg oKM)	122.76			

İz element ilavesinin etkisinin görülmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışma sonucunu veren Tablo 4.21 ile iz element ilavesiz iki setin sonuçları karşılaştırıldığı zaman SET3'te 140. Günün sonunda toplam 1544.5 L biyogaz değerine ulaşıldığı görülmüştür. SET1 ve SET2 ile karşılaştırıldığı zaman üretim oldukça yavaş olup proses işletim süresi göz önüne alındığında bu ilk 2 setin sonlandırıldığı gündeki üretim değerine bakıldığında (43.gün) ise yaklaşık 655 L biyogaz üretilmiştir. Bu ortalama olarak iz element takviyesiz setin %40'ına denk gelmektedir.

Setin sonlanmasıyla birlikte alınan çıkış örneklerinin de kuru ve uçucu kuru madde değerleri optimum atık karışımı, çürümüş kabuk ve çam kabuklu reaktöre beslenen karışım için de kuru

madde ve uçucu kuru madde değerleri karışım kütesine göre çam kabuklarının tek şekilde hesaplanan ve optimum atık karışımının kuru ve uçucu kuru madde değerleri de kullanılarak diğer setlerde hesaplanıldığı gibi hesaplanmış bunun sonucunda karışımın elde edilen değerleri Tablo 4.22’de gösterilmiştir.

Tablo 4.22 KF SET3’te kullanılan çam kabuklarının tek ve çam kabuğu eklenmiş haliyle optimum karışımın kuru ve uçucu kuru madde oranları

	KM (%)	UKM (%)
Çürümüş çam kabukları	35.36	72.54
Çürümüş optimum atık karışımı (kabuk ilavesiz)	20.16	58.12
Çürümüş reaktöre beslenen karışım (kabuk ilaveli)	21.98	59.85

Ayrıca iz elementsiz KF denemelerinin sonlanmış olan seti SET3’te üretim koşulların takibi için pH ölçümleri yapılmış olup Tablo 4.23’te KF reaktör ve perkolasyon tankının değerleri verilmiştir.

Tablo 4.23 İz element takviyeli KF SET3’te ölçülen pH değerleri

pH	
Aşı tankı	Reaktör
6.90	6.88

4.5 Hohenheim Üniversitesinde Gerçekleştirilen Kuru Fermentasyon Denemeleri

4.5.1 Hammadde Karakterizasyonu

Karakterizasyon amacıyla reaktör işletiminden önce kullanılan katı inokulum ve substratın sahip olduğu kuru madde (KM) içeriği ve uçucu kuru madde (UKM) içerikleri Tablo 4.24’te verilmiştir. Birinci ve ikinci deneme setleri için aynı hammadde ve inokulum kullanılmıştır.

Tablo 4.24 Kullanılan substrat ve inokulum ait kuru ve uçucu kuru madde oranları

	KM (%)	UKM (%)
İnokulum	15.8	75
Substrat	32.7	69.6

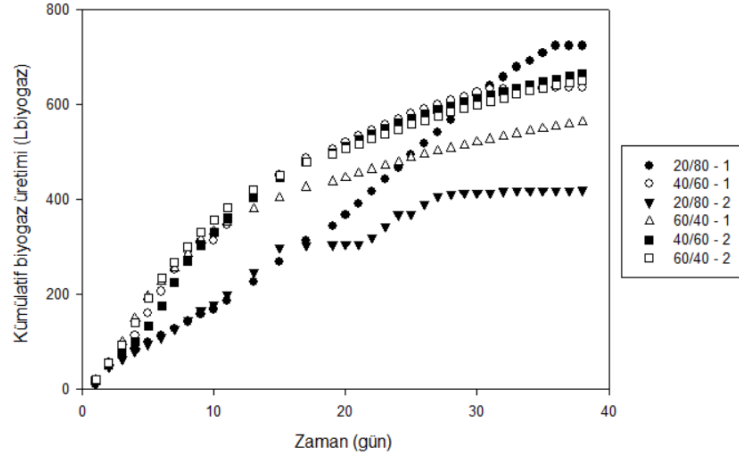
4.5.2 Pilot Ölçek Kuru Fermentasyon Besleme Sonuçları

➤ *Anaerobik Çürütme Proseslerinde Optimum İnokulum/Substrat Oranının Belirlenmesi*

Bu amaçla kurulan ilk deneme setinde reaktör düzenekleri içerisindeki sepet sistemlerine maksimum 15 kg taze materyal yüklenebildiğinden substrat olarak kullanılan kentsel atıklardan her bir reaktörde 3 kg kuru madde içeriği olacak şekilde beslenmesine karar verilmiştir.

Optimum inokulum/substrat oranının bulunmasıyla amacıyla literatür verilerinden yararlanarak sırasıyla inokulum ve substrat oranı 20/80, 40/60 ve 60/40 olacak şekilde 3 oran belirlenmiştir. Gereç ve yöntem kısmında anlatıldığı şekilde hesaplanan miktarlarda 50 litrelik 6 “leachate-bed” tipi reaktör düzeneğine bu 3 farklı oran ikişerli tekrar olacak şekilde eklenip mezofilik sıcaklık şartlarında işleme başlanmıştır. Katı inokulumun sirkülasyonu amacıyla eklenen çeşme suyuyla saatte 1 kere 2 dakika olmak üzere substrat ve inokulum karışmaktadır ve reaktörün alt kısmındaki substrattan da gelen sıvı fazla beraber inokulum devir ettirilmektedir. Böylelikle aşının substrattan maksimum oranda faydalanması sağlanmıştır.

Bu amaçla kentsel katı atık (% KM: 15.8; % UKM:75) ve katı inokulum (%KM: 32.7; % UKM: 69.6) Tablo 3.10’de verilen besleme oranlarında kullanılmıştır. Günlük olarak ölçülen biyogaz hacimleri işletim süresi boyunca (38 gün) kaydedilmiş olup sonucu kümülatif olarak Şekil 4.27’de verilmiştir.



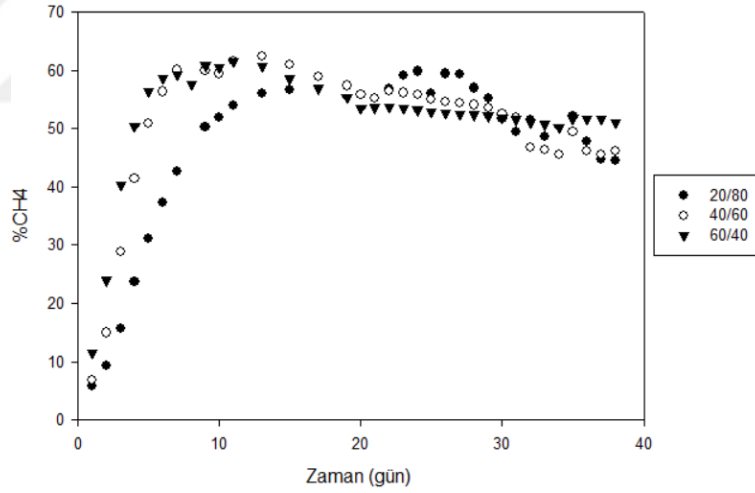
Şekil 4.27 Optimum inokulum/substrat oranının bulunmasıyla amacıyla işletilen deneme setinde kümülatif biyogaz değerleri

Şekil 4.27'de verilmekte olan grafik incelendiğinde 20/80 oranının 2 tekrarlı denemesinde denemelerden biri 724 L biyogaz üretimiyle en yüksek değere sahipken aynı oranın ikinci denemesinde ise 420 L biyogaz üretimi ile en düşük biyogaz üretimi gözlemlenmiştir. En yüksek ikinci biyogaz değerlerinin elde edildiği ve iki tekrarda da benzer sonuçların gözlemlendiği 40/60 oranında bir reaktörde 665 L biyogaz üretimi gözlemlenirken diğer reaktörde ise 635 L üretim gerçekleşmiştir. Diğer bir oran olan 60/40 oranında ise aynı şekilde tekrarlı reaktörlerden birinde 652 L biyogaz üretimi söz konusu iken öbür reaktörde 563 L biyogaz üretimiyle yaklaşık 90 L daha düşük bir üretim gerçekleşmiştir.

Sonuçlara göre 20/80 oranında çalıştırılan reaktörlerin ilk 10 günde daha düşük üretim gerçekleştirdiği görülmüştür. Bu oranın ikinci deneme reaktöründe 15. Günden itibaren yaklaşık bir hafta boyunca biyogaz üretimi yok denecek kadar az olup sadece 6 litre üretim gerçekleşmiştir. Sonraki bir haftalık süreçte üretim tekrar devam etmiş olup 27. Günden itibaren tekrar grafik yataya oturmuştur, bu günden itibaren yaklaşık sadece 13 litre üretim gerçekleşmiş olup üretimin sonlandığı gözlemlenmiştir.

Grafiklerde de görüldüğü üzere aynı koşullarda ve oranlarda gerçekleştirilen bu denemelerden birbirine en paralel sonuçların 40/60 oranında üretildiği gözlemlenmiştir. İlk iki hafta boyunca üretim hızla bir şekilde gerçekleşmiş olup 13. günde üretimler neredeyse eşittir (405 ve 406 L biyogaz). Sonrasında grafikteki eğimlerden de görüleceği üzere hızı yavaşlamış olsa da devam etmiştir.

60/40 oranıyla çalıştırılan reaktörlerde ilk altı gün boyunca paralel olarak biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Birinci deneme reaktöründe 226 L, ikinci deneme reaktöründe ise 233 L üretim gerçekleşmiştir. Sonrasında ise birinci reaktörde üretim hızı yavaşlamış olup ikinci reaktörde daha hızlı bir şekilde devam etmiştir. 35. günden itibaren üretimler tamamen grafiklerin yataya oturmasından anlaşılacağı üzere durmuştur.



Şekil 4.28 Optimum inokulum/substrat oranının bulunmasıyla amacıyla işletilen deneme setinde %CH₄ oranları ölçüm sonuçları

Şekil 4.28'deki metan içeriği grafiği günlük olarak kaydedilen metan yüzdelerinin aynı inokulum/substrat oranları için oluşturulan iki tekrarın ortalaması alınarak oluşturulmuştur. Grafik incelendiğinde 60/40 oranının daha hızlı ve yüzdece daha fazla metan üretimi gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. 20/80 ve 40/60 oranlarının ise metan yüzdeleri daha düşüktür. Fakat metan üretim

hacimleri hesaplandığında ise kümülatif biyogaz üretimiyle paralel sonuçların olduğu görülmüştür çünkü biyogaz hacimleri diğer oranlarda 60/40 oranına göre daha fazladır.

Tablo 4.25'te ise bu denemeye ait çalışma sonuçları günlük biyogaz üretimleri (L biyogaz), toplam biyogaz üretimi (L biyogaz ve m³/ıslak ton), birim üretim (L biyogaz/ kg oKM) ve spesifik metan verimi (L CH₄/ kg oKM) cinsinden verilmiştir.

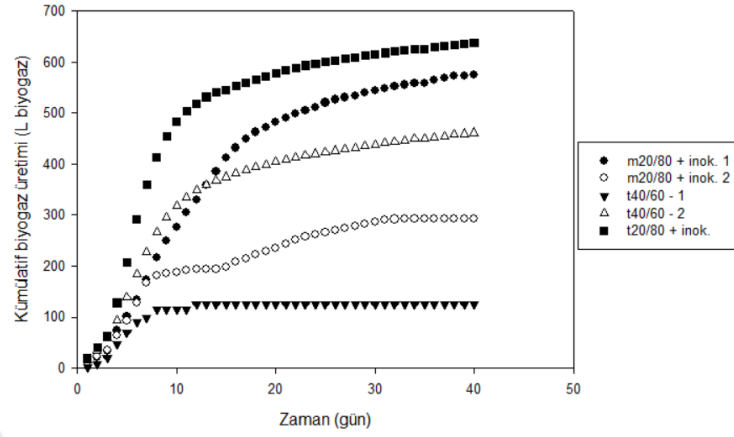
Tablo 4.25 Optimum inokulum/substrat oranının bulunmasıyla amacıyla işletilen deneme setinin çalışma sonuçları

Zaman (gün)	20/80-1	40/60-1	20/80-2	60/40-1	40/60-2	60/40-2
1	9.09	18.27	11.01	18.99	18.82	19.21
2	48.29	34.21	36.17	37	32.45	37.18
3	13.72	27.67	17.03	43.11	23.34	36.73
4	13.67	34.10	15.35	49.66	26.96	46.51
5	14.29	46.18	15.40	46.51	31.59	52.65
6	13.06	45.89	14.24	31.06	42.58	41.01
7	14.41	46.01	17.10	29.44	49.29	34.53
8	16.04	38.17	18.97	30.34	44.08	31.82
9	14.70	19.36	21.02	28.93	34.94	31.77
10	11.42	3.85	12	18.87	26.33	25.54
11	18.34	32	21.91	17.64	30.29	26.06
13	39.23	60.14	46.12	27.72	44.56	37.41
15	42.84	45.26	52.91	24.39	40.68	31.27
17	45.20	36.06	3.81	22.39	34.09	27.89
19	29.56	19.15	1.26	11.76	19.07	15.78
20	24.10	14.31	1.09	8.68	13.97	11.39
21	24.23	13.72	0.45	8.36	13.07	10.55
22	24.59	12.46	13.83	8.50	12.88	10.86
23	25.98	11.98	23.59	8.24	11.56	10.37
24	24.95	11.09	25.04	7.88	10.42	9.95
25	26.26	11.15	1.99	8.02	10.36	10.01
26	24.61	9.43	19.29	6.85	8.99	8.65
27	22.36	9.29	17.21	7.08	8.91	8.62

28	27.62	9.15	5.01	6.82	8.54	8.44
29	24.77	8.21	2.43	6.44	7.96	7.99
30	25.01	7.98	0.25	6.59	7.95	8.02
31	20.78	7.50	0.46	5.82	7.15	7.20
32	18.96	0.07	2.56	5.69	7.15	7.18
33	20.99	0.54	0.43	6.05	7.34	7.29
34	13.44	1.42	0.55	5.56	6.69	6.86
35	15.28	-	0.21	4.65	5.82	5.89
36	15.99	0.54	0.44	4.98	6.06	6.03
37	-	0.20	0.41	4.82	5.86	5.98
38	-	0.11	0.27	4.21	5.23	5.23
Toplam Biyogaz Üretimi (L biyogaz)	723.77	635.48	419.79	563.08	664.95	651.85
Birim Üretim (L /kg oKM)	341.32	197.97	295.17	308.86	257.66	298.28
Biyogaz (m³/ıslak ton)	64.45	47.74	37.62	37.07	50.64	43.05
Spesifik metan verimi (L CH₄/ kg oKM)	172.57	155.71	89.18	136.67	157.15	150.79

➤ ***Anaerobik Çürütme Proseslerinde Optimum Sıcaklık Koşulunun Belirlenmesi***

İlk deneme setinde amaç optimum inokulum/substrat oranının bulunması, optimum karışım oranının bulunmasından sonraki hedef bu oranla beraber termofilik sıcaklık şartlarında reaktörlerin işletim altına alınmasıydı. İlk denemede 20/80 oranında tekrarlardan birinde üretim oldukça fazla olmasına rağmen diğer tekrarda paralel sonuç gözlemlenmeyip daha düşük sonuç elde edilmesinden dolayı en iyi ve stabil sonuç olarak optimum karışım olarak 40/60 oranı seçilmiştir. Bu nedenle ikinci denemede bu oran termofilik sıcaklık koşullarında ve sıvı inokulumle beraber iki tekrarlı olarak işleme alınmıştır ama yukarıda açıklanan sebeplerden dolayı 20/80 oranında bu sonuçların elde edilmesinde inokulum kaynaklı bir sorun olabileceği düşünüldüğünden bu oranının ek olarak sıvı inokulumle hem iki tekrarlı olarak mezofilik sıcaklık şartlarında hem de tek reaktörde termofilik sıcaklık şartlarında çalıştırılmasına karar verilmiştir. Ayrıca ilk deneme setinden farklı olarak her bir reaktöre 20/80 ve 40/60 oranları için 3 kg kuru madde beslemesi yerine Tablo 3.12’de gösterilen miktarlarda ilk deneme ile aynı inokulum ve substrat kullanılarak 2 kg kuru madde beslemesi yapılmıştır. Günlük olarak ölçülen biyogaz hacimleri işletim süresi boyunca (40 gün) kaydedilmiş olup sonucu kümülatif olarak Şekil 4.29’da verilmiştir.



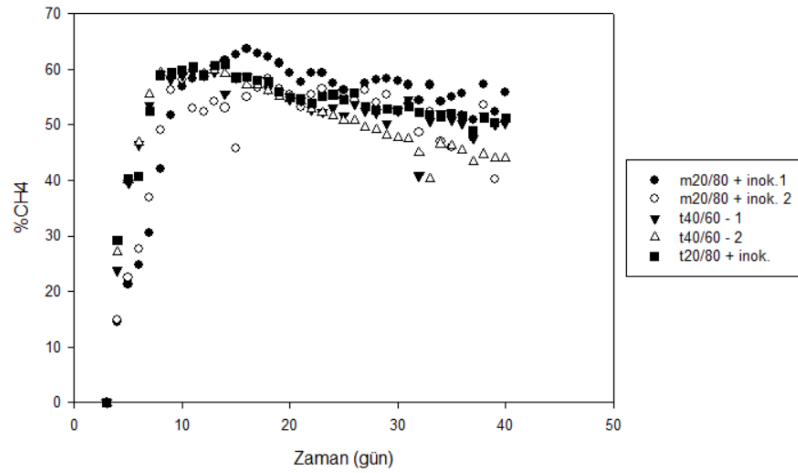
Şekil 4.29 Optimum sıcaklık koşulunun belirlenmesi amacıyla işletilen deneme setinde kümülatif biyogaz değerleri

Şekil 4.29'da verilmekte olan grafik incelendiğinde en yüksek biyogaz üretiminin termofilik sıcaklık koşulları altında çalıştırılan ve sıvı inokulumun da kullanılan reaktörde olduğu görülmüştür. Mezofilik sıcaklık koşullarında işleme alınmış 20/80 oranının ikili tekrarlarından birinde en yüksek ikinci biyogaz üretimi (575 L biyogaz) gözlemlenirken, diğer tekrarında ise üretim sadece 293 litredir. İlk denemede en iyi oran olarak seçilen 40/60 oranı ise termofilik şartlarda işleme alındığında reaktörlerden biri yaklaşık olarak 461 litre biyogaz üretirken diğer reaktörde ise üretim paralel bir şekilde olmayıp sadece 125 litre biyogaz üretimi gerçekleşmiştir.

Sonuçlara bakıldığında inokulum/substrat oranı olarak 20/80 oranının işletildiği reaktörler kendi arasında kıyaslandığında en yüksek üretiminin termofilik şartlarda sıvı inokulumun eklendiği reaktörde gerçekleştiği görülmüştür. Grafikte de görüldüğü üzere ilk iki haftada da 541 litre üretim gerçekleşmiş olup kalan 26 günde ise sadece yaklaşık 95 litre üretim söz konusudur. Mezofilik şartlarda çalıştırılan ve sıvı inokulumun kullanıldığı reaktörlerden birinde termofilik şartlardakine benzer bir üretim eğrisi gözlemlenmiş olup ilk üç hafta 490 litre biyogaz üretimi gerçekleşmiştir fakat eğri benzerlik gösterse de bu sette üretim hızı daha yavaş olup kalan 20 günde ise toplam sadece 85 litre daha biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Bu oranın tekrar edildiği diğer reaktörde ise ilk bir hafta paralellik göstermiş olup benzer değerlere ulaştıktan sonra diğer günlerde ise sadece 125 litre biyogaz üretimi gözlemlenmiştir. Birinci ve ikinci hafta arasında üretim

duraksamış olup sadece 30 litre üretim gerçekleşirken ikinci hafta sonrası tekrar üretim devam etmiş olsa da 15. İle 30. Günler arasında ise sadece 90 litre üretim gerçekleşmiştir. Grafikte üretim çizgilerine bakıldığında bu oranının bu tekrarında 30. Günden itibaren yataya oturduğu görülmektedir yani üretimin durduğu yorumu yapılabilir çünkü sadece kalan 10 günde 9 litre daha biyogaz üretimi gerçekleşmiştir.

Diğer bir oran olan 40/60 oranıyla çalıştırılan reaktörlerden ikincisinde ise ilk 12 gün 20/80 oranından daha hızlı bir üretim göstermişken ikinci haftadan itibaren üretim hızı yavaşlamış ve hatta 18. Günden itibaren ise sadece 67 litre biyogaz üretilmiştir. Aynı oranın diğer tekrarı olan reaktörde ise ilk bir hafta 114 litre biyogaz üretimi gerçekleşmişken daha sonra özellikle ikinci haftadan itibaren ise üretim tamamen durmuş olup şekildeki grafiğin tamamen yataya oturduğu görülmüştür.



Şekil 4.30 Optimum sıcaklık koşulunun belirlenmesi amacıyla işletilen deneme setinde %CH4 oranları ölçüm sonuçları

Şekil 4.30'da metan içeriği oranları grafiği günlük olarak kaydedilen metan yüzdelerinin inokulum/substrat oranlarının iki tekrarı için de verilmiştir. Şekilde grafiğe bakıldığında ilk bir hafta içinde tüm denemelerde metan içeriklerinin %50 oranının üzerine çıktığı görülmüştür. Sonrasında ise işletimin sonuna kadar metan içeriğinin %40'ın altına indiği görülmemiştir. En fazla

metan üretim yüzdesi mezofilik koşullarda işletilen 20/80 oranında gözlemlenmişken en düşük oran ise termofilik şartlarda işletilen 40/60 oranında görülmüştür fakat genel olarak metan üretim yüzdeleri birbirine yakın seyretmiştir. Fakat metan üretim hacimlerine bakıldığında ise kümülatif biyogaz üretimiyle paralel sonuçların olduğu görülmüştür çünkü biyogaz hacimleri diğer oranlarda termofilik şartlardaki 20/80 oranında en fazladır ve bu sonuçlardan yola çıkılarak en düşük metan hacmi 40/60 oranından elde edilmiştir.

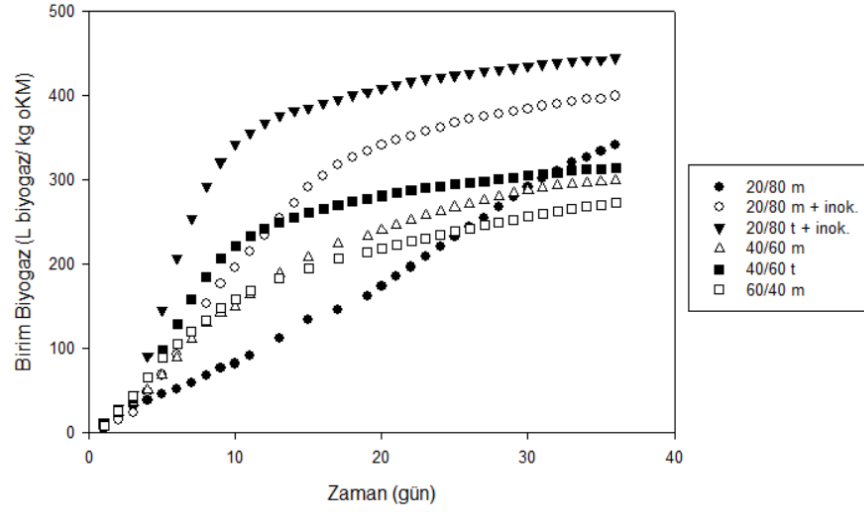
Tablo 4.26’da ise ikinci denemeye ait çalışma sonuçları günlük biyogaz üretimleri (L biyogaz), toplam biyogaz üretimi (L biyogaz ve m³/ıslak ton), birim üretim (L biyogaz/ kg oKM) ve spesifik metan verimi (L CH₄/ kg oKM) cinsinden verilmiştir.

Tablo 4.26 Optimum sıcaklık koşulunun bulunmasıyla amacıyla işletilen deneme setinin çalışma sonuçları

Zaman (gün)	m20/80+i n 1	m20/80+ in 2	t40/60- 1	t40/60-2	t20/80+ in
1	12.06	10.97	2.42	15.27	19.05
2	9.30	12	6.39	19.67	21.88
3	11.15	11.70	11.81	22.86	22.37
4	40.96	29.03	26.93	35.81	64.85
5	28.30	28.58	22.47	45.99	78.17
6	31.76	35.82	19.79	45.24	85.92
7	39.32	38.09	8.46	42.50	66.77
8	43.70	14.54	15.97	38.35	54.08
9	32.78	4.02	-	30.37	40.81
10	26.94	3.28	-	21.65	29.93
11	28.05	3.28	-	16.75	19.42
12	26.40	2.81	10.96	14.04	15.89
13	28.29	0.11	-	10.33	12.43
14	26.43	-	-	8.10	9.46
15	26.91	3.52	-	7.74	3.78
16	19.22	10.92	-	6.83	7.73
17	17.61	6.46	-	6.52	7.16
18	13.16	7.05	-	6.02	6.70

19	10.43	6.79	-	4.93	5.59
20	9.04	6.66	-	4.79	5.69
21	8.70	8.29	-	4.73	5.77
22	7.50	7.27	-	4.56	5.51
23	7.48	5.54	-	3.72	4.37
24	5.96	4.38	-	3.22	3.47
25	8.72	4.50	-	2.83	3.03
26	6.04	4.60	-	3.29	3.56
27	4.11	3.82	-	2.71	2.72
28	4.08	4.45	-	2.90	2.92
29	5.15	3.99	-	3.05	3.12
30	4.28	4.34	0.15	3.02	2.85
31	4.47	3.65	-	3.10	3.10
32	3.09	1.34	-	2.42	2.32
33	3.96	0.82	-	2.84	2.76
34	3.70	-	-	2.79	2.68
35	-	-	-	1.66	1.25
36	5.86	-	-	2.90	2.87
37	3.01	0.19	-	2.53	2.53
38	3.91	-	-	3.04	3.06
39	-	-	-	1.74	1.23
40	3.12	-	-	2.18	1.86
Toplam Biyogaz Üretimi (L biyogaz)	574.92	292.79	125.34	461.32	637.37
Birim Üretim (L biyogaz/kg oKM)	406.70	207.12	87.33	321.41	450.87
Biyogaz (m³/ıslak ton)	78.65	44.36	14.36	52.96	86.48
Spesifik metan verimi (L CH₄/ kg oKM)	208.99	93.10	43.79	167.10	236.83

Birinci ve ikinci setin sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi amacıyla oluşturulan birim biyogaz (L biyogaz/ kg oKM) ve spesifik metan verimleri (L CH₄/ kg oKM) nin grafikleri beraber oluşturulup incelenmiştir. Fakat ikinci sette mezofilik olarak çalıştırılan 20/80 ve termofilik olarak işletilen 40/60 oranları için tekrarlardan üretim gerçekleşmeyen reaktörlerin değerleri alınmayarak sadece üretim gerçekleşen reaktör sistemlerinin üretimlerinin değerleriyle karşılaştırma yapılmasına karar verilmiştir çünkü üretim olmayan reaktörler ortalamayı değiştirmektedir.



Şekil 4.31 Hohenheim Üniversitesinde gerçekleştirilen pilot ölçek kuru fermentasyon denemelerinde birim biyogaz üretimi sonuçları

Birinci ve ikinci deneme setlerinde çalışılan mezofilik sıcaklık koşulları altında işletilen ve katı inokulum kullanılan 20/80, 40/60, 60/40 oranları, mezofilik sıcaklık koşullarında ve sıvı inokulumun da kullanıldığı 20/80 oranı, termofilik sıcaklık şartlar altında katı inokulumun kullanıldığı 40/60 oranı ve sıvı inokulumun da kullanıldığı 20/80 oranı beraber kıyaslanması için ilk 36 gündeki üretim verileri değerlendirilmiştir. Şekil 4.31'de uçucu kuru madde başına düşen biyogaz üretim değerleri incelendiğinde en yüksek üç üretim değerinin 20/80 inokulum/substrat değerlerine ait olduğu görülmüştür. Grafik incelendiğinde beklenildiği gibi termofilik sıcaklıkta ilk 10 günde reaksiyon daha hızlı gerçekleştiği için biyogaz üretimi de ona paralel olarak oldukça hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. 40/60 oranı için ise termofilik ve mezofilik sıcaklık şartları altında işletimde biyogaz üretimi karşılaştırılması yapıldığında ise termofilik koşullarda üretimin daha hızlı ve daha yüksek olduğu görülmüştür.

Tablo 4.27 Hohenheim Üniversitesinde gerçekleştirilen pilot ölçek kuru fermentasyon denemelerinin çalışma sonuçları

Deneme	Biyogaz, L/kg oKM	SMV, L/kg oKM	%CH ₄
20/80 mezofilik	333.8	168.1	50.4
20/80 mezofilik + sıvı inokulum	384.7	196.8	51.2
20/80 termofilik + sıvı inokulum	435.0	228.3	52.5
40/60 mezofilik	297.8	154.4	51.8
40/60 termofilik	305.0	159.4	52.2
60/40 mezofilik	270.8	140.1	51.7

Tablo 4.27’de tüm deneme setlerinin ve oranlarının farklı inokulum kullanımı ve sıcaklık koşulları altındaki üretim değerleri verilmiştir. Buna göre spesifik metan verimleri karşılaştırıldığında da birim biyogaz üretimleri ile paralel sonuçlar olduğu görülmüştür. Denemeler sonucunda her bir denemenin ortalama metan yüzdeleri de verilmiştir. Genellikle ortalamalar %50-52 civarında olup en yüksek ortalama termofilik sıcaklıkta işletilen sıvı inokulumun da kullanıldığı 20/80 oranındadır.

5. TARTIŞMA

Anaerobik çürütücülerde biyogaz üretimi ve metan veriminin artırılması amacıyla pek çok yaklaşım geliştirilmiştir. Kullanılan organik atıkların karakteristik özellikleri üretimde oldukça önemli bir parametre olup istenilen özelliklerin sağlanması adına içerikçe karım optimizasyonu gerçekleştirilebilir. Sıcaklık gibi işletim koşulları da verimi ve çürütme süresini etkilerken, kesikli veya sürekli olarak işletilebilen bu sistemlerde bu proses kontrolünde etkili olan parametreler de kontrol altına alınabilir. Temelde mikroorganizmaların temel besin desteğinin sağlanması adına makro ve mikro besinler arasında dengenin sağlanması için yapılan substrat karakterizasyonu çalışmaları ve gerekli ise iz element gibi çeşitli katkı maddeleri de işletim koşulları ve proses konfigürasyonu parametrelerine uygun olacak şekilde eklenmektedir.

Bu çalışmada kuru fermentasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş olup yüksek KM içerikli anaerobik çürütme, daha küçük reaktör boyutları ve daha düşük ısıtma ihtiyaçları nedeniyle özellikle son yıllarda dikkate değer miktarda ilgi görmektedir. Özellikle son 10 yılda Almanya ve Avrupa'da garaj tipi kuru fermentasyon sistemleri yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır.

Bi vd. (2019), tavuk atığı (KM: %43, UKM: %29) ile mezofilik koşullarda 100 rpm karıştırılmalı CSTR tipi toplam hacmi 16 L, çalışma hacmi ise 12 L olan reaktörlerde farklı kuru madde içerikleriyle ve OLR değerleriyle çalışmışlardır. %5, 7.5 ve 10 KM içerikli ıslak sistemler, %15 ve 20 KM içerikleri ile kuru fermentasyon sistemlerinde çalışarak kıyaslama yapmışlardır. Bu çalışmada inokulum olarak domuz atığı kullanılmış ve sistemlerin toplam kuru madde içerikleri çeşme suyu kullanılarak elde edilmiştir. Islak sistemlerde ortalama işletme süresi 90 gün, %15 KM'lik sistemde 193, %20 KM'lik sistemde ise 97 gündür. %5 KM ve 1.8 g oKM / (Lgün) OLR'ye sahip ıslak fermentasyon sistemi için metan verimi 0.35 m³/kg oKM değeri ile %15 KM ve 5.3 8 g oKM / (Lgün) OLR'ye sahip kuru fermentasyon sistemi için ise metan 0.18 m³/kg oKM değerinden daha yüksektir. %20 KM içerikli kuru fermentasyon sisteminde 7.1 g oKM / (Lgün) OLR değeriyle çalışılmıştır. Bu sistemde metan içeriği %42 iken %5 KM içerikli sistemde %68'dir. Sonuç olarak OLR değeri 3 g oKM / (Lgün) üstüne çıktığında nitrojen içeriğinin fazla olması sebebi ile artan VFA ile beraber metan veriminin düştüğü görülmüştür (Bi vd., 2019).

Brown vd. (2012) ise lignoselülozik substratları kullanarak mezofilik koşullarda ıslak ve katı hal anaerobik çürütme performanslarını kıyaslamışlardır. K-AÇ sistemlerinde KM içerikleri %18-19 arasında tutulmuş ve 1 L'lik reaktörlerde çalışılmıştır, ıslak fermentasyon için ise KM içeriği %5 ve 150 rpm karıştırılmalı reaktör hacimleri 2 L'dir. İki sistemde de HRT 30 gündür. Substratlardan mısır koçanı için kuru ve ıslak sistemlerde metan verimi birbirine yakın ve sırasıyla 0.13 ve 0.12 m³/kg oKM'dir. Buğday sapında da birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir fakat burada katı hal sistemde 0.12 m³/kg oKM metan verimi ile ıslak sistemden (0.14 m³/kg oKM) daha düşük değer gözlemlenmiştir (Brown vd., 2012). Di Maria vd. (2017), KKAOF'nin substrat olarak kullanıldığı 100 L reaktörlerde mezofilik koşullarda karşılaştırma yapmışlardır. Islak sistemlerde KM içeriği %4, kuru sistemlerde ise %37 olup her iki sistemde de HRT 30 gündür. 30 günü sonunda ıslak sistemde biyogaz üretimi 537 L/kg oKM, kuru fermentasyon sisteminde ise 438 L/kg oKM, metan verimleri ise sırasıyla 0.20 ve 0.14 m³/kg oKM'dir. Kuru sistemde ilk hafta pH 6.5'dan 8'e kadar yükselmiş ve proses sonuna kadar sabit kalmıştır. Amonyak azotu değeri ise aynı süreçte 850 mg/L'den 1200 mg/L'ye yükselmiştir. Islak sistemde ise pH değeri yaklaşık 7.5'de sabit kalmışken, COD 11000 mg/L'dir. Metan ve biyogaz üretim grafikleri incelendiğinde ise katı hal anaerobik çürütücüde dalgalanmalar daha yüksek, ıslak anaerobik çürütücüde üretim daha stabil olduğu görülmüştür (Di Maria vd., 2017).

Yapılan çalışmalara göre kuru fermentasyon sistemleri için kullanılabilir maksimum KM içeriği %40 olmalıdır. Türkiye'de gerçekleştirilen kurutma işleminin incelendiği BMP düzeneklerinin sonuçları incelendiğinde kurutma işlemi ile %KM değerlerinin %89-99 değerinde olması sebebi ile biyogaz üretimleri üretimleri daha düşüktür bunun sebebi VFA'nın uçmuş olması olabilir. Sonuçlara göre kurutma işlemi sırasıyla büyükbaş hayvan atığında %23, kentsel katı atıkta %85, ekmekte %14 ve ZKS'de %3 azalmaya sebep olmuştur. Kuru fermentasyon çalışmalarında ise %33 KM içeriğine sahip KF1 ve KF2 sistemlerinde bu çalışmalara kıyasla 0.32 m³/kg oKM değer ile daha yüksek metan verimi elde edilmiştir. Biyogaz üretimleri ise KF1 ve KF2'de sırasıyla 636.9 ve 609 L/kg oKM' değeri ile ıslak fermentasyon sistemlerinden de yüksektir. Almanya'daki %32 KM değerine sahip çalışmalara kıyaslandığında kuru fermentasyon sistemleri daha düşük biyogaz üretirken metan verimleri benzerdir.

Genel olarak K-AÇ sistemlerinde mezofilik ve termofilik sıcaklık koşullarında çalışılmaktadır. Bu iki koşulun da kullanılan substrat içeriğine de bağlı olarak endüstride ve üretimde artıları ve eksileri bulunmaktadır. Avrupa'da da termofilik koşullarda K-AÇ tesisleri kurulumunda artış söz konusudur.

Shi vd. (2013), hayvansal atıklar (domuz, mandıra ve tavuk) ve saman atıklarının çalışma hacminin 0.5 L olduğu kuru fermantasyon sisteminde %20 KM oranında termofilik ve mezofilik koşullarda yaptıkları çalışmada katı madde başına biyogaz verimi 237 L/kg KM ve 208 L/kg KM, hacimsel biyogaz verimi 0.401 m³/m³/gün ve 0.393 m³/m³/gün olarak raporlamışlardır. Bu çalışmada sistemlere 25 g atık, 150 ml inokulum ve 200 ml su eklenmiştir. 111 gün süren işletimde üretim grafikleri incelendiğinde termofilik sistemde daha yüksek dalgalanmalar gözlenmiş olup kümülatif biyogaz değerleri mezofilik ve termofilik sistemde sırasıyla 23673 ml ve 20849.5 ml'dir (Shi vd., 2012). Rodriguez vd. (2013), KKAOF'nin substrat olarak kullanıldığı %20 KM içerikli 2 L'lik reaktör sistemlerinde termofilik ve mezofilik koşulları kıyaslamışlardır. 70 gün süren işleme bakıldığında termofilik reaktörde metan üretimi 2-3 günde başlamışken, mezofilikte 10.günde başlamıştır. Metanogenik fazın termofilikte daha hızlı olmasının sebebi aktivasyon işlemi olabilir. Toplam metan üretimlerine bakıldığında termofilikte (9.26 m³/m³) mezofiliğe göre (7.31 m³/m³) olduğu görülmüştür fakat mezofilik sistemde metan üretimi yaklaşık 25 gün maksimumdayken, termofilikte bu süre daha kısadır (yaklaşık 12 gün). Biyogaz üretimleri kıyaslandığında ise 45.günde mezofilik sistemde 25. Günde ise termofilik sistemde bitmiştir. Bunun sebebi COD tüketiminin mezofilik sistemde 10 ile 40.günler arasındayken termofilik sistemde 8 ve 22.günler arasında gerçekleşerek daha hızlı olması olabilir yorumunu yapmışlardır (Fernández-Rodríguez vd., 2013).

Suksong vd. (2019), meyve dallarını substrat olarak kullandıkları çalışmada katı hal fermentasyon sisteminde hem mezofilik hem termofilik koşulları kıyaslamış hem de inokulum olarak kuru ve ıslak fermentasyon sistemlerinden alınmış nihai ürünün performansı incelemiştir. %16 KM içerikli bu sistenlerde çalışma hacmi 5 L'dir ve substrat:inokulum oranı UKM bazında 2'dir. Kesikli sistemde gerçekleştirilen bu çalışmada termofilik sistemlerin işletim süresi 35 gün iken mezofilik sistemlerde 70 gündür. Termofilik sistemlerde metan aktivitesinin 34-96 kat daha

yüksek olduğu görülmüştür. İnokulum tipi ile ilgili çalışmada ise katı inokulum için su kullanılarak resirkülasyon sağlanan sistemde 1.36 L CH₄/ (Lgün) iken, sıvı inokulum kullanılan reaktörlerde ise 2.98-3.27 L CH₄/ (Lgün) değeri ile 1-2 kat daha yüksek olduğu görülmüştür.

Almanya'da gerçekleştirilen çalışmalara bakıldığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür; buna göre en yüksek üretim termofilik koşullarda ve sıvı inokulumün kullanıldığı sistemde görülmüştür. Günlük biyogaz üretim grafikleri incelendiğinde de termofilik sistemde dalgalanmalar daha yüksek, üretim daha hızlıdır ve mezofilik sistemde üretim daha stabildir.

Entegre atık arıtımı kapsamında değerlendirilen ve üretimi arttırdığı bilinen yaklaşım olan birlikte çürütme ile ilgili yapılan çalışmalardan Li vd. kesikli sistemlerde 1 L'lik reaktörlerde mezofilik koşullarda yalnız mutfak atıklarının ve UKM bazında 1:1 oranında büyükbaş hayvan atığı ile karıştırıldığında artan yağ içeriği sayesinde metan veriminin %44 arttığını gözlemlemişlerdir (R. Li vd., 2009).

Callaghan vd., yaptıkları çalışmada büyükbaş hayvan atığının (BBHA) meyve-sebze atıkları (MSA) ve tavuk atığı (TA) eklenmesinin etkisini araştırmak için sürekli karıştırmalı biyoreaktörü (18 L) mezofilik şartlarda işleme almışlardır. Sebze ve meyve atıklarının karışımdaki oranı %20'den %50 ye çıkarılması durumunda metan verimi 0,23'den 0,45 m³ CH₄/ kg oKM, ancak uçucu katı madde giderimi bir miktar düşmüştür. Beslemenin içinde tavuk atığının oranının artırılması amonyak inhibisyonuna bağlı olarak reaktör performansında sürekli bir bozulmaya neden olmuştur (Callaghan vd., 2002).

Pavi vd., kentsel katı atık ve sebze meyve atıklarının organik fraksiyonlarının birlikte anaerobik çürütülmesini biyogaz ve metan verimini, uçucu katı giderim oranı ve prosesin stabilitesi açısından değerlendirmişlerdir. Kesikli çalışmalar kentsel katı atık ve sebze-meyve atıklarının UKM bazında 4 farklı karışım oranında (1/0, 1/1, 1/3 ve 0/1) mezofilik şartlarda gerçekleştirilmiştir. Kentsel katı atık ve sebze-meyve atıklarının birlikte çürütme prosesi sonucunda elde edilen metan verimliğinin tek başına substrat olarak kullanıldığı şartlara göre daha yüksek olduğu raporlanmıştır. Bu çalışmada kentsel katı atık ve sebze-meyve atıklarının optimum

karışım oranı 1/3 olarak tespit edilmiştir. Ortalama kümülatif biyogaz ve metan üretimi bu şartlar altında sırasıyla 493,8 N mL/g oKM ve 396,6 N mL/g oKM ve UKM giderimi ise %54,6 olarak belirtilmiştir. Tek başına kentsel katı atık ve sebze-meyve atıklarının substrat olarak kullanıldığı şartlarda elde edilen veriler karşılaştırıldığında ortalama metan veriminin sırasıyla %14,1 ve %43,8 arttığını belirtmişlerdir (Pavi vd., 2017).

Zarkadas vd., anaerobik çürütücüler için substrat olarak sığır gübresi içeren karışımlarda pastörize edilmiş gıda atıklarının potansiyeli, termofilik koşullar altında kesikli ve 12 L'lik reaktörlerde değerlendirmişlerdir. Gıda atıkları anaerobik sindirim tesisleri için çekici bir substrat olsa da, özellikleri, özellikle yüksek azot içeriği, işlemlerini sorunlu hale getirir. Bu çalışma sırasında, farklı sığır gübresi ve gıda atık karışımları için, KM içerikleri %15.7'ye kadar çıkarken, 281-385 m³ CH₄/ ton oKM metan verimi elde edilmiştir. Tek başına sığır gübresi çürütmesine göre %25 (a/a) gıda atıklarının eklenmesi güvenli kabul edilebilir ve spesifik metan verimi %86, hacimsel metan üretiminin %430 ve UKM giderimi %35.2 azalmasıyla sonuçlanmıştır (Zarkadas vd., 2015).

Türkiye'de gerçekleştirilen çalışmalarda Zarkadas vd. çalışmasına benzer olarak reaktöre yapılan beslemenin ağırlıkça %21'i kentsel atıktan oluştuğunda metan verimi ortalama 317 L/kg oKM olarak elde edilmiştir. Bu farklılık %KM içeriğinin daha fazla olması, kullanılan diğer substratlar ve pilot ölçekle çalışması ile açıklanabilir.

Bununla birlikte, KF SET3'deki üretimin SET1 ve SET2'ye göre daha yavaş ve az gerçekleşmesinin sebebi Hallaji vd., çok yüksek SCOD'nin uçucu yağ asitlerinin birikmesine, biyogaz üretiminde gecikmeye veya biyoreaktörlerin pH'ının düşürülmesine yol açabileceği belirtmesi ile açıklanabilir (Hallaji vd., 2019). Çünkü SET1 ve SET2'de kullanılan substratın SCOD değeri yaklaşık 16000 m/L iken SET3'te bu değer 24000 mg/L'dir. SET3'de pH değerlerinin daha düşük olması bu çalışmayı desteklemektedir. Ek olarak iz element takviyesiz denemeler olan KF SET2'de (70 günde 609 L/kg oKM biyogaz ve 316 L/kg oKM metan) SET1'e (42 günde 637 L/kg oKM biyogaz ve 319 L/kg oKM metan) göre proses süresinin artması aşının

aktivitesini kaybetmesi ile ilgili olabileceğinden perkolasyon tankında aktifleştirme çalışması yapılması düşünülmüştür.

Substrat optimizasyonu sonrası en önemli etkenlerden biri de makro ve mikro nutrient dengesidir. Çürütücü içerisinde iz elementler genelde kullanılan substratlarla beslenir bu da iz element konsantrasyonunun optimizasyonunda kullanılan substratın önemini vurgulamaktadır. Anaerobik çürütme performansının düşüklüğünün bazen sebebi substrat içeriğindeki nutrient eksikliği olduğu düşünülmektedir fakat bunların yüksek konsantrasyonları AÇ prosesinde inhibisyona sebep olur.

Panigrahi ve Dubey, Ni, Fe ve Co mikro element konsantrasyonu belirlenmesi için termofilik ve mezofilik koşullarda yaptığı çalışmada termofilik şartlarda konsantrasyonun daha yüksek olması gerektiğini (Ni:Co:Fe = 0.2:3.5:869 mg/L) ve metan veriminde en önemli mineralin Ni olduğunu bulmuşlardır (Panigrahi ve Dubey, 2019). Menon vd. substrat olarak gıda atıklarını kullanarak termofilik koşullarda kesikli üretim sürecinde RSM kullanarak Ca: 303 mg/L, Mg:777 mg/L, Co: 7 mg/L, Ni: 3 mg/L olduğunda biyogaz veriminin %50 arttığını bulmuşlardır (Menon vd., 2017). Cho ve Park (1995) ise KKAOF kullanarak termofilik koşullarda mikronutrientlerin uyarıcı konsantrasyonlarını bulmuşlardır. Bu çalışmada makro nutrientlerin dışında Ca:0.05-0.19 mg/kg, Fe:0-0.39 mg/kg, Mo:0.16-0.3 mg/kg, Ni:0.11-0.25 mg/kg ve Se:0.062 mg/kg konsantrasyonlarında mikro elementler eklendiğinde gaz üretiminin %30 ve proses stabilitesinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Evranos vd. mısır silajının substrat olarak kullanıldığı S:I oranının 1:3 olduğu mezofilik koşullarda farklı konsantrasyonlarda Mo, Co ve Ni etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlara göre 30-45 günlük işletim süresinde en yüksek verim 0.429 L CH₄/ g oKM değeri ile Mo:0.25 mg/L, Co ve Ni:0.5 mg/L konsantrasyonları eklendiğinde olduğunu bulmuşlardır. Zhang vd. (2015) gıda atıklarının işlendiği kesikli sistemde mikronutrient solüsyonu eklendiğinde metan veriminin %35.3 arttığını gözlemlemişlerdir. Wei vd. laboratuvar ölçeğinde yemek atıkları ile yaptıkları çalışmada Fe, Co ve Ni etkisini incelediklerinde VFA kaynaklı inhibisyonun bu elementlerin eklenmesiyle

azaldığını ve biyogaz veriminin 3 kat arttığını bulmuşlardır, ayrıca Fe'nin stabiliteyi arttıran en önemli metal olduğunu sonucunu elde etmişlerdir (Wei vd., 2014).

Zielinski vd. %25.4 KM içerikli 1:4 oranında sığır gübresi ve mısır silajının mezofilik koşullarda 20 günlük işletiminde Zn, Se, Cu, Fe ve Mg gibi elementlerin farklı konsantrasyonları ile denemeler yapmışlardır. Buna göre 5 mg/g konsantrasyonlu çözelti eklenmesi ile biyogaz üretimi 8 ml/mg daha artmıştır. Fakat besin takviyesi miktarı ile metan içeriğinin bağlantısı olmadığı görülmüştür çünkü her konsantrasyonda metan içeriği %52-54 arasındadır (Zieliński vd., 2019). Pavan vd. mezofilik koşullarda yiyecek atıkları ile kesikli sistemde iz element etkisini araştırdıkları çalışmada birlikte çürütme veya aktif çürütme gibi metal içeriğinin yüksek olduğu substrat kullanımlarında iz element takviyesinin nötr veya olumsuz etkisi olduğunu bulmuşlardır. Fakat bu durumların dışında Co, Mo, Ni, Se ve W gibi mikro nutrientler %45-65 arasında verim arttırmaktadır (Pavan vd., 2012).

Birlikte çürütme proseslerinde iz element etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada Moestedt vd. KKAOF ile mezbaha atıklarının mezofilik koşullarda 8.5 L'lik CSTR'da 0.5 mg/L Co ve 400 mg/L Fe eklendiğinde sadece Fe eklenmesine göre VFA birikiminin 2 g/L'den 7 g/L'ye çıkmasıyla biyogaz üretiminin azaldığı sonucuna varmışlardır (Moestedt vd., 2016). Nordell vd. ise endüstri atıkları ve büyükbaş atığı ile 8 L'lik CSTR'da mezofilik koşullarda Fe, Co, Ni, Se ve W içeren solüsyonunun eklenmesi ile VFA giderimi %76.5, biyogaz üretimi %24 ve metan verimi %10 artmıştır (Moestedt vd., 2016).

Türkiye'deki çalışmalarda BMP düzeneklerinde büyükbaş atığı, kentsel katı atık, ekme ve ZKS'nin birlikte çürütmesi ile gerçekleştirilen optimum iz element bileşiminin belirlenmesi çalışmalarında belirlenen Al:5.99 mg/L, Fe:73.16 mg/L, Co: 4.57 mg/L, Ni: 2.02 mg/L, Se: 0.16 mg/L, Zn: 0.1 mg/L ve W: 0.02 mg/L konsantrasyonları ile literatürdeki Co, Se, Zn ve W değerleri ile benzer fakat Ni ve Fe fazla çıkmıştır. Ayrıca bu çalışmada da literatürdeki verilerle uyumlu olarak etkisi en yüksek elementler Al, Ni ve Se ve pozitif etkili element Fe olarak bulunmuştur. Birlikte çürütme çalışmaları ile beraber değerlendirildiğinde ise iz element takviyesi ile biyogaz

üretimi yaklaşık %12 azalmış ve işletim süresi 2 katına çıkmıştır, metan verimi ise yaklaşık %60 oranında azalarak olumsuz etkiyi göstermiştir.

Proses konfigürasyonlarında kesikli ve sürekli sistemlerin avantajlarına bakıldığında beslenebilecek substratın KM içeriğinin yüksek olma sebebi ile ön işlemlerin az olması kesikli sistemlerin avantajlarında olup Türkiye’de ve Almanya’da çalıştırılan sistemler de kesiklidir. Kullanılan substratlar genelde KKAOF olup benzer atıklar kullanılmaktadır. Türkiye’deki perkolasyonlu kuru fermentasyon sistemi kesikili sistemlerden BEKON ve GICON’a benzer biyogaz (ortalama 140 m³/ton) ve benzer metan yüzdeleri (yaklaşık %50) sağlanmıştır. Sürekli proseslerden termofilik koşullarda işletilen DRANCO ve KOMPOGAS ile kıyaslandığında ise yine aynı şekilde benzer sonuçlar alındığı görülmüştür.

Anaerobik çürütme prosesinin gerçekleşmesini sağlayan mikroorganizmalar inokulum ile reaktöre eklenir, bu inokulumun kaynağı ve miktarı kesikli sistemlerde nemi sağlaması, reaktörde yer sağlaması ve prosesinin gerçekleşmesi açısından önemli olduğu için bu konu ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Dixon vd., mezofilik koşullarda BMP düzeneklerinde gıda atıklarını substrat olarak kullanarak kuru madde bazında en iyi S:I oranını 1:1 olarak bularak 2:1 ve 3:1’den daha iyi sonuç elde etmişlerdir (Dixon, 2018). Pastor-Poquet vd., KKAOF’nin kullanıldığı termofilik sistemde en iyi oranı I:S = 1.5 g oKM / g oKM olarak bulmuşlardır (V. Pastor-Poquet vd., 2019). Ma vd., pirinç sapı ve büyükbaş atığının birlikte çürütüldüğü %15 KM içerikli sistemde mezofilik koşullarda 60 gün işleme almışlardır ve I:S oranının en düşük olduğu 1:4’te düşük pH kaynaklı (5.9) en düşük verim elde edilmiştir (Ma vd., 2019).

Di Maria vd., mezofilik koşullarda 100 L’lik reaktörlerde gıda atıklarını substrat olarak kullandığında en iyi I:S oranının toplam ağırlığın %61-72’si, Kusch vd. ise leachate-bed reaktörde at gübresinin kullanıldığı sistemde ise bu oranı kuru madde bazında ağırlıkça %20-50 arasında bulmuşlardır (Di Maria vd., 2012; Kusch vd., 2008).

Reaktör düzeneklerinde perkolasyon sistemi ile anaerobik inokulumun reaktör içerisindeki kütle transferini arttırıp karıştırmayı sağlayarak organik maddelerin çürütülmesini sağlarken,

gerekli olan inokulum miktarı da azaltılarak reaktörün hacimsel kullanılabilirliği artmaktadır. Bu amaçla reaktörden sızıntı suyu toplanarak aynı substrat üzerine uygulanmaktadır. Bu sebeple Almanya'da gerçekleştirilen çalışmalarda ilk basamak mezofilik koşullarda optimum inokulum/substrat oranının belirlenmesi idi. İlk basamakta katı inokulum ve biyoatıkların kullanıldığı sistemler için kuru madde bazında inokulum ve substrat olmak üzere sırasıyla %20-80, %40-60 ve %60-40 oranları denenmiştir. İlk basamaktaki çalışmanın sonucuna göre optimum sonuç 650 L biyogaz üretimi ve paralel sonuçlar sebebi ile 40/60 oranı bulunmuştur. 20/80 oranın daha iyi çıksaydı kullanılan inokulum miktarının azaltılması açısından bir avantaj sağlayabilecekken bu oranda substrat oranının daha yüksek olması asitleşme sebebi ile VFA birikimine yol açmış ve bu da üretimin azalmasına sebep olmuştur. 60/40 oranı ise reaktör içerisindeki zaten çürütülmüş olan katı inokulum oranının fazla olması olabilir.

20/80 oranında çalıştırılan iki tekrarlı reaktörlerde bir reaktörde biyogaz üretimi 724 L iken diğerinde 420 L'dir. Hem burada inokulum kaynaklı bir sorun olabileceği düşünülmüş hem de Türkiye'deki çalışmalarla daha iyi kıyaslanabilmesi adına 20/80 oranı sirkülasyon sağlaması amacıyla su yerine sıvı inokulum kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mezofilik koşullarda 20/80 oranı sadece katı inokulum ve sıvı+katı kombinasyonu ile gerçekleştirildiğinde ortalama sonuçlara bakıldığında katı inokulum ek olarak sıvı inokulumde daha fazla bulunan mikroorganizma sayısı ve suya göre inokulum içerisinde homojen bulunan mikroorganizmaların substrat yararlanımını yani kütle transferini artırması ile üretim artmıştır. Sıvı inokulum desteği ile reaktör içerisinde aşırı etkinliği artırılmış ve artan mikroorganizma miktarı ile asidifikasyon da azaltılarak 385 L/kg oKM biyogaz üretilmişken, sadece katı inokulum kullanıldığında ise üretim 334 L'dir. Almanya'daki katı inokulumun kullanıldığı optimum substrat/inokulum oranının bulunması amacıyla gerçekleştirilen kuru fermentasyon denemelerinde mezofilik şartlarda kuru ağırlıkça %40 inokulum ve %60 substratın kullanıldığı sistem optimum oran seçilerek literatüre benzer veriler gözlenmiştir. %20 inokulum ve %80 substratın kullanıldığı sistemlerde ise pH seviyesi beklenildiği gibi başlangıçta düşük seviyelerde idi (yaklaşık 6.3), bu da üretimin daha az olmasına sebebiyet vermiştir. 20/80 oranında çıkan farklı sonuçlardan ötürü katı inokulum ek olarak sıvı inokulum kullanıldığında hem mezofilik hem termofilik koşullarda katı inokulumün sıvı inokulumle desteklenerek mikroorganizma içeriğinin artması ile daha yüksek verim elde edilmiştir.

Sıvı inokulum ilu beraber konsorsiyomun daha rahat resirküle edilebilmesi de avantajdır böyle kütle transferi etkili hale getirilir.

Almanya’da gerçekleştirilen denemelerde substrat olarak kullanılmakta olan kentsel atıkların kuru madde ve uçucu kuru madde içeriği Ege Üniversitesinde gerçekleştirilmiş olan KF denemelerinde optimum atık karışımında kullanılan kentsel atıktan düşük olup bunun sebebi Almanya’da mutfak atıkları olarak organik atıkların kabuklarının ve posalarının ayrı olarak toplanıp kullanılması olabilir. Yine benzer şekilde Ege Üniversitesindeki kuru fermentasyon denemelerinin iz elementsiz (SET1 ve SET2) ve iz elementli (SET3) denemelerinde kullanılan optimum atık karışımının kuru madde ve uçucu kuru madde içerikleri değerler ile karşılaştırıldığında daha düşüktür bu da atık karışımında yine kuru madde içeriği düşük zeytin karasuyu kullanılması kaynaklı olabilir. Fakat Tablo 4.7’de verilen KF reaktörlerine beslenen optimum atık ve çam kabuklarının karışımının KM ve UKM içeriklerine bakıldığında ise reaktöre beslenen içeriklerinin değerleri birbirine oldukça yakındır.

Türkiye’deki çalışmalarda kuru fermentasyon düzeneklerinde Almanyada’ki çalışmalara göre daha yüksek sonuç elde edilmesinin sebebi KF reaktör düzeneğinde atıklardan kaynaklı tıkanmayı önlemek ve sıvı fazın akışını kolaylaştıran tabakalar yaratmak (poroziteyi sağlamak) için tabaka halinde çam kabuğu eklenmesi ile de açıklanabilir. Böylece yatak geçirgenliği homojenizasyon ve sıvı-katı teması arttırılmıştır.

6. SONUÇ

Bu tez çalışmasında Türkiye'deki kuru fermentasyon çalışmalarında kullanılmak üzere geliştirilen özgün biyoreaktör düzeneğinde kullanılan substrat bileşiminin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonraki aşama olan iz element etkisinin gözlemlenmesi adına bileşim belirlenmiş ve pilot ölçekte çürütücüler iz element takviyesiz ve iz element takviyeli olarak işleme alınmıştır.

Box-Behnken İstatiksel Metodu ile BMP düzeneklerinde gerçekleştirilen çalışmada optimum substrat bileşiminin ıslak ağırlıkça %78'nin büyükbaş hayvan atığından, %21'nin kentsel katı atıktan, %0.7'sinin ZKS ve kalanın ekmeke atıklarından oluşması gerektiği bulunmuştur. Bu reçete ile optimizasyon programından 923.7 L/kg oKM biyogaz üretimi hesaplanmışken pilot ölçekte reaktör çalışmalarında büyük ölçekte kontrolün zor olması ve küçük ölçeğe göre homojenizasyonun daha zor sağlanması sebepleri ile yaklaşık 625 L/kg oKM biyogaz üretimi gerçekleşmiştir.

Anaerobik çürütmede proses stabilitesinin artırılması amacıyla birlikte çürütme C/N oranının dengelenmesi, gelişmiş makro ve mikro besin dengesi farklı atıklardaki bakteriyel çeşitlilikler, mikroorganizmalar arasında oluşturulan pozitif sinerjiler gibi yararları sayesinde oldukça önemli bir stratejidir. Farklı atıkların bir arada kullanılmasının biyogaz üretimini arttırdığını Almanya'da sadece mutfak atıklarının substrat olarak kullanıldığı 40 süren işletimde en yüksek biyogaz üretimi 435 L/ kg oKM iken Türkiye'deki KF SET1 denemesinde 42 gün süren işletimde 100 L'lik perkolasyonlu reaktörde yaklaşık 637 L/ kg oKM'dir. Metan içeriği olarak ko-substrat kullanımı ile metan içeriği ortalama %58'e kadar çıkmıştır.

Ayrıca Türkiye'deki çalışmaya bakıldığında perkolasyon sisteminin reaktördeki organik madde çürütülmesini artırmasının yanı sıra açığa çıkan ara maddeler reaktörden yıkanarak, buradan perkolasyon tankına besleme gerçekleştirilmektedir böylece perkolasyon tankında da biyogaz üretimi söz konusu olmuştur. Kuru fermentasyon sisteminde reaktör ve perkolasyon tankından alınan örneklerin pH değerlerine bakıldığında ve biyogaz üretim grafikleri ayrı ayrı

incelendiğinde KF reaktörlerinde daha asidik pH değerlerinin gözlemlenmesi ve grafiklerde perkolasyon tankındaki üretimin daha yavaş başlarken reaktördeki üretimin daha hızlı sonlanması bu sistemin iki fazlı sistemler gibi çalıştığını göstermektedir. Buna göre çürütmenin hidroliz ve asidifikasyon basamakları KF reaktöründe gerçekleşirken metanogenez basamağı perkolasyon tankında gerçekleşmektedir. Ayrıca metan içeriğinin perkolasyon tankında daha yüksek değerlerde olması bu sonucu doğrular niteliktedir.

Kuru anaerobik çürütme prosesinde sıcaklığın proses performansına etkisinin incelenmesi amacıyla Almanya'da gerçekleştirilen pilot ölçekli çalışmalarda optimum inokulum/substrat oranının belirlenmesinin ardından mezofilik koşullarda en iyi sonuçları veren iki oran termofilik koşullarda da işleme alınarak sonuçlar incelenmiştir. Bu sonuçlara göre 20/80 oranında mezofilik koşullarda biyogaz üretimi 385 L/ kg oKM iken termofilik koşullarda 435 L/ kg oKM'ye kadar çıkmıştır. 40/60 oranında mezofilik koşullarda 298 L/ kg oKM, termofilik koşullarda ise 305 L/ kg oKM biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Metan yüzdeleri de incelendiği zaman her iki oran için de termofilik koşullarda metan içeriği daha yüksektir. Üretim grafikleri incelendiği zaman ise termofilik koşullarda artan sıcaklık ile birlikte reaksiyon hızının artması sayesinde biyogaz üretiminin ilk 10 gün içerisinde, mezofilik koşullarda ise 15-20 gün arasında yani daha yavaş gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

İz elementler çürütücülere genellikle kullanılan substratlarla beraber eklenmektedir, bu nedenle substrat türü reaktör içerisindeki iz element konsantrasyonunu belirlemektedir. Substrat içeriğindeki bazı nutrientlerin eksikliği prosesde bazı sorunlara yol açmaktadır fakat makro ve mikro nutrientlerin aşırı dozu AÇ prosesinin inhibisyonuna sebep verir. Son yıllarda bu iz elementlerin optimum konsantrasyonları ile birçok çalışma raporlanmıştır. Türkiye'de BMP düzeneklerinde daha önceki basamakta belirlenen optimum atık bileşimi için Box-Behnken Programından elde edilen optimizasyon iz element reçetesi Al:5.99 mg/L, Fe:73.16 mg/L, Co:4.57 mg/L, Ni:2.02 mg/L, Se:0.16 mg/L, Zn:0.1 mg/L ve W: 0.02 mg/L olarak belirlenmiştir. Fakat KF SET3 düzeneğinde iz element takviyeli işletimde biyogaz üretim hızı ve metan verimi iz element takviyesiz diğer 2 sete göre oldukça düşüktür. Bu sette 140 günde kümülatif olarak 1545 L biyogaz üretilirken, biyogaz verimi 641 L/kg oKM iken spesifik metan verimi ise yalnızca 123 L/kg

oKM'dir. Mezofilik koşullara göre termofilik koşullarda biyoyararlanımın daha düşük olması sebebi ile gerekli konsantrasyon miktarı daha yüksektir. Bu çalışmaya göre termofilik sıcaklıklarla beraber iz element takviyesi artan konsantrasyon içeriği ile beraber toksik etki meydana geldiği için metanojenlerin inhibisyonuna sebep olarak metan verimini düşürmüştür.

Tüm sonuçlara bakıldığında ek olarak kuru fermentasyon sistemlerinin yüksek KM içerikli organik atıkların su ilave edilmeden rtlmesi ile ortaya çıkan nihai üründe su içeriği düşüktür bu da ıslak A proseslerinde uygulanması gereken ileri arıtma sistemine olan ihtiyaı kaldırır ve ekonomik katkı sağlamaktadır.

7. ÖNERİLER

Anaerobik çürütme prosesi özellikle Avrupa ülkelerinde olmak üzere tüm dünyada kullanılan en önemli ve gelişmeye açık atık arıtım sistemi olup bu prosesinin üretimi olan yenilenebilir enerji kaynağı biyogaz çevre dostu enerji sağlamaktadır. Bu prosesinin geliştirilmesi ve daha da verimli hale getirilip geniş kitlelere ulaşabilmesini sağlayan pek çok yeni araştırma ve teknoloji bulunmaktadır. AÇ'lerde daha iyi performanslara ulaşabilmek için çeşitli ön işlem uygulamaları, ko-substrat uygulamaları, katkı maddeleri eklenmesi ve reaktör modifikasyonları ile ilgili yaklaşımlar söz konusudur.

Bu yaklaşımlardan anaerobik konsorsiyumun metabolik faaliyetlerinin etkili bir şekilde sürdürülebilmesi adına ihtiyaç duyulan makro nutrientlere ek olarak çeşitli kimyasal reaksiyonlarla biyoyararlanım kısıtına uğrayan mikro nutrientlerin türleri ve optimum oranının belirlenmesidir. Fakat bu oldukça zor bir araştırma konusudur çünkü reaktör içerisindeki organik atıkların farklı karakteristik özellikleri bu içeri etkilerken sıcaklık gibi işletim koşulları sebebiyle de biyoyararlanım oranları farklıdır bu sebeple her bir koşul için iz element reçetesi optimize edilmeli ve biyoyararlanımları belirlenmelidir. Reaktördeki inhibisyonun yanı sıra AÇ prosesinin nihai ürünün toprak şartlandırıcı olarak kullanılabilmesi için iz element içerikleri optimize edilip test edilmelidir çünkü aşırı dozaj bu amaçla kullanıma engel olmaktadır. Özellikle tek atık türünün işlendiği sistemlerde düşük metan verimlerinin ve proses sürelerinin kısaltılabilmesinde iz element takviyesinin kullanılmasının gerekliliği vurgulanmalıdır. Bu çalışmada tek substratla çalışılan Almanyada'da da iz element takviyesi ile performanslar izlenebilir ayrıca bu tek tip atıklar ile ko-substratlar için iki farklı sıcaklık koşulunda da öncelikli BMP düzeneklerinde optimum reçete sağlanmalı ve performans değerlendirilmesi pilot ölçekli çalışmalar ile sürdürülebilir.

Kuru fermentasyon sistemlerinde yüksek KM içeriklerinden kaynaklı inhibisyon problemleri ve uzun reaksiyon süreleridir. Bu sorunları aşılabilmesi için perkolasyon sistemine sahip garaj tipi çürütücü matığındaki özgün biyoproses konfigürasyonları geliştirilmektedir. Fakat bu sistemde perkolasyonu sağlayan spreyleme ve sirkülasyon hatlarının tıkanması, reaktörlerde gaz

sızdırmazlığının sağlanması ve de açığa çıkan gaz hacminin ölçülmesi ve toplanması ile sıkıntılar yaşanmıştır bu da sonuçların paralellliğini etkilemiştir.

Anaerobik inokulumun ayrı bir perkolasyon tankında olduğu ve olmadığı bu iki tip reaktör sisteminde perkolasyon sıklığı ve süresi optimize edilmelidir. Özellikle Türkiye'deki KF denemelerinde perkolasyon sıklığı artırılarak artan KM içeriği ile mikroorganizmaların substrata zor ulaşmasının önüne geçilerek artan nem içeriği ile metanojenik arkeaların metabolik faaliyetlerini daha rahat gerçekleştirmesi sağlanabilir bu da daha verimli sonuçlar elde etmede etkili bir yöntemdir. Buna benzer olarak Almanya'da gerçekleştirilen pilot ölçekli çalışmalarda kullanılan "*leachate-bed*" tipindeki reaktör tipinde optimum inokulum/substrat oranının sağlanması perkolasyon sisteminin sağlanması ile hem gerekli inokulum miktarını azaltabilir hem de substrat içeriğinin fazla olması reaksiyonun hidrojen üretimine kayması önlenebilir.

Katı hal AÇ sistemlerinin artışı özellikle garaj tipi fermentörlere benzeyen sistemlerin kurulması bu fermentasyon düzeneklerinin geliştirilmesi gerektiğini ve termofilik koşullarla bu kuru AÇ sistemlerindeki çalışmaların ve kurulumlarının artması çevreyi korumak amacıyla tek tip veya birden fazla atık tipinin organik artımını sağlayarak önemli bir enerji kaynağı olan biyogaz üretimini en verimli şekilde sağlamaktadır.



KAYNAKLAR DİZİNİ

Abdoun, E., Weiland, P., Plöchl, M., Heiermann, M., Schattauer, A., 2010, Abundance of trace elements in demonstration biogas plants, *Biosystems Engineering*, *108*(1), 57–65.

Ajay, K. J., Jianzheng, L., Loring, N., Liguó, Z., 2016, Research advances in dry anaerobic digestion process of solid organic wastes, *African Journal of Biotechnology*, *10*(65), 14242–14253.

Angelonidi, E., Smith, S. R., 2015, A comparison of wet and dry anaerobic digestion processes for the treatment of municipal solid waste and food waste, *Water and Environment Journal*, *29*(4), 549–557.

Aragaw, T., Andargie, M., Gessesse, A., 2013, Co-digestion of cattle manure with organic kitchen waste to increase biogas production using rumen fluid as inoculums, *International Journal of Physical Sciences*, *8*(11), 443–450.

Arelli, V., Begum, S., Anupoju, G. R., Kuruti, K., Shailaja, S., 2018, Dry anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure: Impact of total solids, substrate ratio and thermal pre treatment on methane yield and quality of biomanure, *Bioresource Technology*, *253*(January), 273–280.

Astals, S., Chimenos, J. M., Vila, J., Romero-Güiza, M. S., Mata-Alvarez, J., 2016, The role of additives on anaerobic digestion: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *58*, 1486–1499.

Bernet, N., Dumas, C., Escudié, R., Motte, J.-C., Delgenes, J.-P., Steyer, J.-P., 2013, Dynamic effect of total solid content, low substrate/inoculum ratio and particle size on solid-state anaerobic digestion, *Bioresource Technology*, *144*, 141–148.

Bi, S., Westerholm, M., Qiao, W., Xiong, L., Mahdy, A., Yin, D., Dong, R., 2019, Metabolic performance of anaerobic digestion of chicken manure under wet, high solid, and dry conditions, *Bioresource Technology*, 122342.

Brown, D., Shi, J., Li, Y., 2012, Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production, *Bioresource Technology*, 124, 379–386.

Bryant, M. P., 1979, Microbial Methane PRODUCTION - THEORETICAL Aspects 1, 2, *Journal of Animal Science*, 48(1), 193–201.

Callaghan, F. J., Wase, D. A. J., Thayanithy, K., Forster, C. F., 2002, Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure, *Biomass and Bioenergy*, 22(1), 71–77.

Carlos-Pinedo, S., Wang, Z., Eriksson, O., 2019, Methane yield from SS-AD: Experiences to learn by a full spectrum analysis at laboratory-, pilot- and full-scale, *Biomass and Bioenergy*, 127(May 2018), 105270.

Choong, Y. Y., Norli, I., Abdullah, A. Z., Yhaya, M. F., 2016, Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review, *Bioresource Technology*, 209, 369–379.

Das, A., Mondal, C., 2016, Biogas Production from Co-digestion of Substrates: A Review, *International Research Journal of Environment Sciences*, 5(1), 49–57.

Di Maria, F., Barratta, M., Bianconi, F., Placidi, P., Passeri, D., 2017, Solid anaerobic digestion batch with liquid digestate recirculation and wet anaerobic digestion of organic waste: Comparison of system performances and identification of microbial guilds, *Waste Management*, 59, 172–180.

Di Maria, F., Sordi, A., Micale, C., 2012, Optimization of Solid State Anaerobic Digestion by inoculum recirculation: The case of an existing Mechanical Biological Treatment plant, *Applied Energy*, 97, 462–469.

Dixon, P. J., 2018, Impact of Substrate to Inoculum Ratio on Methane Production in High Solids Anaerobic Digestion (HS-AD) of Food Waste , Yard Waste , and Biosolids, (March).

Du, B., Wang, Q., Li, Q., Bian, Y., Hu, Q., Ma, Y., 2018, Study on the correlation between volatile fatty acids and gas production in dry fermentation of kitchen waste, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 121, 032044.

Elango, D., Pulikesi, M., Baskaralingam, P., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2007, Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage, *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 301–304.

Evranos, B., Demirel, B., 2015, The impact of Ni, Co and Mo supplementation on methane yield from anaerobic mono-digestion of maize silage, *Environmental Technology (United Kingdom)*, 36(12), 1556–1562.

Fagbohungebe, M. O., Dodd, I. C., Herbert, B. M. J., Li, H., Ricketts, L., Semple, K. T., 2015, High solid anaerobic digestion: Operational challenges and possibilities, *Environmental Technology and Innovation*, 4, 268–284.

Farrow, C., 2016, Anaerobic Digestion of Poultry Manure: Implementation of Ammonia Control to Optimize Biogas Yield, (May), 135.

Fernández-Rodríguez, J., Pérez, M., Romero, L. I., 2013, Comparison of mesophilic and thermophilic dry anaerobic digestion of OFMSW: Kinetic analysis, *Chemical Engineering Journal*, 232, 59–64.

Fu, Y., Luo, T., Mei, Z., Li, J., Qiu, K., Ge, Y., 2018, Dry anaerobic digestion technologies for agricultural straw and acceptability in China, *Sustainability (Switzerland)*, *10*(12).

Merlin G., Boileau, H., 2013, Anaerobic Digestion of Agricultural Waste: State of the Art and Future Trends". *Anaerobic Digestion: Types, Processes and Environmental Impact*, (October 2013), 37–66.

Hallaji, S. M., Kuroshkarim, M., Moussavi, S. P., 2019, Enhancing methane production using anaerobic co-digestion of waste activated sludge with combined fruit waste and cheese whey, *BMC Biotechnology*, *19*(1), 1–10.

Issah, A. A., Kabera, T., Kemausuor, F., 2020, Biogas optimisation processes and effluent quality: A review, *Biomass and Bioenergy*, *133*(June 2019), 105449.

Jiao, J., Li, Z., Wang, S., Du, J., Huang, X., 2018, Influence of dry anaerobic fermentation manure-straw ratio on volumetric biogas yield, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *397*, 012102.

Jl, S. U., Komplek, A., Medan, U. S. U., 2015, Effect of Ni and Co as Trace Metals on Digestion Performance and Biogas Produced from The Fermentation of Palm Oil Mill Effluent, *International Journal of Waste Resources*, *02*(02), 16–19.

Karthikeyan, O. P., Visvanathan, C., 2013, Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: A review, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, *12*(3), 257–284.

Kothari, R., Pandey, A. K., Kumar, S., Tyagi, V. V., Tyagi, S. K., 2014, Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *39*, 174–195.

Kuramochi, H., Wu, L.-J., Li, Y.-Y., Xu, K.-Q., Kobayashi, T., 2015, Effects of Potassium, Magnesium, Zinc, and Manganese Addition on the Anaerobic Digestion of De-oiled Grease Trap Waste, *Arabian Journal for Science and Engineering*, *41*(7), 2417–2427.

Kusch, S., Oechsner, H., Jungbluth, T., 2008, Biogas production with horse dung in solid-phase digestion systems, *Bioresource Technology*, *99*(5), 1280–1292.

Li, C., 2015, Wet and Dry Anaerobic Digestion of Biowaste and of Co- substrates, 144.

Li, J., Jha, A. K., Bajracharya, T. R., 2014, Dry anaerobic co-digestion of cow dung with pig manure for methane production, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *173*(6), 1537–1552.

Li, R., Chen, S., Li, X., 2009, Anaerobic co-digestion of kitchen waste and cattle manure for methane production, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, *31*(20), 1848–1856.

Li, Yangyang, Jin, Y., Borrion, A., Li, H., Li, J., 2017, Effects of organic composition on mesophilic anaerobic digestion of food waste, *Bioresource Technology*, *244*, 213–224.

Li, Yebo, Park, S. Y., Zhu, J., 2011, Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(1), 821–826.

Ling, Z., Jian, W., Mengmeng, T., Qingyu, L., Haiyan, L., 2012, Study on Technology for Biogas Production by Straw Dry Anaerobic Fermentation, *World Automation Congress 2012*, 1–5.

Ma, X., Jiang, T., Chang, J., Tang, Q., Luo, T., Cui, Z., 2019, Effect of Substrate to Inoculum Ratio on Biogas Production and Microbial Community During Hemi-Solid-State Batch Anaerobic Co-digestion of Rape Straw and Dairy Manure, *Applied Biochemistry and Biotechnology*.

Marcovecchio, J., Blanca, C. C. B., Freije, H., 2007, Heavy metals, major metals, trace elements, *Handbook of Water Analysis* (ss. 380–408).

Matheri, A. N., Member, IAENG, Belaid, M., Member, IAENG, Ngila, J. C., 2016, The Role of Trace Elements on Anaerobic Co-digestion in Biogas Production, *Proceedings of the World Congress on Engineering, II*, 1–6.

Matheri, A. N., Sethunya, V. L., Belaid, M., Muzenda, E., 2018, Analysis of the biogas productivity from dry anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(May 2017), 2328–2334.

McVoitte, W. P. A., Clark, O. G., 2019, The effects of temperature and duration of thermal pretreatment on the solid-state anaerobic digestion of dairy cow manure, *Heliyon*, 5(7), e02140.

Meegoda, J. N., Li, B., Patel, K., Wang, L. B., 2018, A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(10).

Menon, A., Wang, J. Y., Giannis, A., 2017, Optimization of micronutrient supplement for enhancing biogas production from food waste in two-phase thermophilic anaerobic digestion, *Waste Management*, 59, 465–475.

Moestedt, J., Nordell, E., Yekta, S. S., Lundgren, J., Martí, M., Sundberg, C., 2016, Effects of trace element addition on process stability during anaerobic co-digestion of OFMSW and slaughterhouse waste, *Waste Management*, 47, 11–20.

Molinuevo-Salces, B., Gómez, X., Morán, A., García-González, M. C., 2013, Anaerobic co-digestion of livestock and vegetable processing wastes: Fibre degradation and digestate stability, *Waste Management*, 33(6), 1332–1338.

Mudhoo, A., Kumar, S., 2013, Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass, *International Journal of Environmental Science and Technology*, *10*(6), 1383–1398.

Myszograj, S., Stadnik, A., Pluciennik-Koropczuk, E., 2019, The Influence of Trace Elements on Anaerobic Digestion Process, *Civil and Environmental Engineering Reports*, *28*(4), 105–115.

Öztürk, P. M., 2018, ATIKSULARIN HAVASIZ ŞARTLARDA ARITIMI ESASLARI.

Panigrahi, S., Dubey, B. K., 2019, A critical review on operating parameters and strategies to improve the biogas yield from anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste, *Renewable Energy*, *143*, 779–797.

Pastor-Poquet, V., Papirio, S., Trably, E., Rintala, J., Escudié, R., Esposito, G., 2019, High-solids anaerobic digestion requires a trade-off between total solids, inoculum-to-substrate ratio and ammonia inhibition, *International Journal of Environmental Science and Technology*, *16*(11), 7011–7024.

Pastor-Poquet, Vicente, Papirio, S., Steyer, J. P., Trably, E., Escudié, R., Esposito, G., 2018, High-solids anaerobic digestion model for homogenized reactors, *Water Research*, *142*(1), 501–511.

Pavan, P., Cavinato, C., Bolzonella, D., Cecchi, F., Facchin, V., Fatone, F., 2012, Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of foodwaste in batch trials: The influence of inoculum origin, *Biochemical Engineering Journal*, *70*, 71–77.

Pavi, S., Kramer, L. E., Gomes, L. P., Miranda, L. A. S., 2017, Biogas production from co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and fruit and vegetable waste, *Bioresource Technology*, *228*, 362–367.

Pezzolla, D., Di Maria, F., Zadra, C., Massaccesi, L., Sordi, A., Gigliotti, G., 2017, Optimization of solid-state anaerobic digestion through the percolate recirculation, *Biomass and Bioenergy*, *96*, 112–118.

Qian, M., Zhang, Y., Li, R., Nelles, M., Stinner, W., Li, Y., 2017, Effects of Percolate Recirculation on Dry Anaerobic Co-digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste and Corn Straw, *Energy and Fuels*, *31*(11), 12183–12191.

Rocamora, I., Wagland, S. T., Villa, R., Simpson, E. W., Fernández, O., Bajón-Fernández, Y., 2020, Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance, *Bioresource Technology*, (September).

Schmidt, T., Nelles, M., Scholwin, F., Pröter, J., 2014, Trace element supplementation in the biogas production from wheat stillage - Optimization of metal dosing, *Bioresource Technology*, *168*, 80–85.

Shi, L. J., Li, J. B., Zhang, W. Y., Liu, H. F., 2012, Effect of Temperature on Dry Anaerobic Fermentation of Animal Manure and Straw, *Advanced Materials Research*, *608–609*, 236–241.

Speece, R.E., 1996, *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Nashville, TN, U.S.A : Archae Press.

Suksong, W., Mamimin, C., Prasertsan, P., Kongjan, P., O-Thong, S., 2019, Effect of inoculum types and microbial community on thermophilic and mesophilic solid-state anaerobic digestion of empty fruit bunches for biogas production, *Industrial Crops and Products*, *133*(February), 193–202.

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, 2010, *Biyogaz Kılavuzu - Üretimden Kullanıma*, 1–257.

Taherzadeh, Mohammad J., Bolton, K., Wong, J., Pandey, A., 2019, *Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches*, Elsevier (C. 1).

Tampio, E. A., Blasco, L., Vainio, M. M., Kahala, M. M., Rasi, S. E., 2019, Volatile fatty acids (VFAs) and methane from food waste and cow slurry: Comparison of biogas and VFA fermentation processes, *GCB Bioenergy*, *11*(1), 72–84.

Wei, Q., Zhang, W., Guo, J., Wu, S., Tan, T., Wang, F., Dong, R., 2014, Performance and kinetic evaluation of a semi-continuously fed anaerobic digester treating food waste: Effect of trace elements on the digester recovery and stability, *Chemosphere*, *117*(1), 477–485.

Weiland, P., 2010, Biogas production: Current state and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, *85*(4), 849–860.

Wu, D., Lü, F., Shao, L., He, P., 2017, Effect of cycle digestion time and solid-liquid separation on digestate recirculated one-stage dry anaerobic digestion: Use of intact polar lipid analysis for microbes monitoring to enhance process evaluation, *Renewable Energy*, *103*, 38–48.

Yıldız, Ş., Saltabaş, F., Balahorli, V., Sezer, K., Yağmur A., 2009, Organik Atıklardan Biyogaz Üretimi (Biyometanizasyon) Projesi – İstanbul Örneği Biogas Production from Organic Wastes (Biomethanization) Project Istanbul Case Study, 1–8.

Yuan, T., Huang, W., Lei, Z., Zhao, Z., Zhang, Z., 2017, Effects of different alkalis on hydrolysis of swine manure during dry anaerobic digestion and resultant nutrients availability, *International Biodeterioration and Biodegradation*, *123*, 138–145.

Zarkadas, I. S., Sofikiti, A. S., Voudrias, E. A., Pilidis, G. A., 2015, Thermophilic anaerobic digestion of pasteurised food wastes and dairy cattle manure in batch and large volume laboratory digesters: Focussing on mixing ratios, *Renewable Energy*, *80*, 432–440.

Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., Tan, T., 2014, Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 383–392.

Zhang, E., Li, J., Zhang, K., Wang, F., Yang, H., Zhi, S., Liu, G., 2018, Anaerobic digestion performance of sweet potato vine and animal manure under wet, semi-dry, and dry conditions, *AMB Express*, 8(1).

Zieliński, M., Kisielewska, M., Dębowski, M., Elbruda, K., 2019, Effects of Nutrients Supplementation on Enhanced Biogas Production from Maize Silage and Cattle Slurry Mixture, *Water, Air, and Soil Pollution*, 230(6).

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans çalışmam boyunca kendisiyle çalışma fırsatı bulduğum ve bana destek veren çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Nuri AZBAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan ve bildiklerini benimle paylaşan başta Dr. Duygu KARAALP ve Alpcan ARINÇ olmak üzere Çevre Biyoteknolojisi ve Biyoenerji Laboratuvarı'na manevi desteği için çok teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemi sağlayan ve her zaman yanımda olup bana maddi manevi destek sağlayan sevgili AİLEME sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımı eğlenceli hale getiren ve her zaman her durumda benim yanımda olan yeri geldiğinde beraber çalıştığımız Yunus Emre ÖZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasına 117Y220 no'lu TÜBİTAK projesi ile finansal destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

Seda Uslu, 1995 yılında İzmir’de doğmuştur. İlkokuldan beri İzmir’de okumuş olup lise öğrenimi Bornova Anadolu Lisesi’nde gerçekleştirmiştir. Buradan sonra 2013 yılında Ege Üniversitesi Biyomühendislik Bölümüne başlamıştır. Lisans eğitiminden yüksek onur derecesi ile mezun olmuş ve ardından 2018 yılında Ege Üniversitesi Biyomühendislik Anabilim Dalı’nda Çevre Biyoteknolojisi ve Biyoenerji Laboratuvarı’nda Prof.Dr. Nuri AZBAR danışmanlığında yüksek lisans eğitime başlamıştır. Çalışma alanları anaerobik biyoteknoloji ile organik atıklardan farklı reaktör konfigürasyonlarında biyogaz üretimi üzerine yoğunlaşmıştır. Avrupa Birliği projesi kapsamında yer alarak burslu sürdürdüm. Bu süreçte AB projesi kapsamında 3 aylığına Almanya’da Hohenheim Üniversitesi- State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy’de ziyaretçi araştırmacı olarak bulunmuş ve pilot ölçekli kuru fermentasyon çalışmalarında yer almıştır.