

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**GAZOMETRE ARITMA SUYUNUN
BİYOGAZ ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİ**

Ali Rıza ŞENYÜZ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ahmet ERYAŞAR

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 625.05.01

Sunuş Tarihi : 22.07.2014

Bornova-İZMİR

2014

Ali Rıza ŞENYÜZ tarafından **yüksek lisans** tezi olarak sunulan “**Gazometre Arıtma Suyunun Biyogaz Üretiminde Kullanılabilirliği**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 22.07.2014 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Yrd.Doç.Dr. Ahmet ERYAŞAR

Raportör Üye : Prof. Dr. Günnur KOÇAR

Üye : Prof. Dr. Güven ÖZDEMİR

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi / Doktora Tezi olarak sunduğum “**Gazometre Arıtma Suyunun Biyogaz Üretiminde Kullanılabilirliği**” 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.

25/07/ 2014

İmzası

Adı-Soyadı

ÖZET**GAZOMETRE ARITMA SUYUNUN
BİYOGAZ ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİ**

ŞENYÜZ, Ali Rıza

Yüksek Lisans Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ahmet ERYAŞAR

Temmuz 2014, 108 sayfa

Biyogaz arıtım sistemi, bir biyogaz tesisinin kurulum ve işletim maliyetlerinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Su ile gerçekleştirilen biyogaz arıtım yöntemi, kompleks olmaması ile birlikte yatırım ve işletim maliyetinin düşük olması açısından da önem teşkil etmektedir. Biyogaz içeriğindeki H₂S ve CO₂'nin uzaklaştırılması ve arıtım suyunun H₂S ve CO₂ kontaminasyonuna uğramaması için bu suyun sürekli olarak yenilenmesi sistem için avantaj sağlar. Bu yöntemin dezavantajı ise; arıtımda kullanılacak olan şebeke suyu miktarının artması nedeniyle işletim maliyetinin yükselmesidir. Bu durum özellikle kırsal kesim biyogaz sistemlerinin yaygınlaştırılmasında, ek işletim maliyeti yükü oluşturarak negatif etkiye neden olmaktadır.

Bu çalışmada, bahsi geçen dezavantajı ortadan kaldırmak için arıtım suyunun biyogaz üretiminde ve tarımsal sulamada kullanılabilirliğine odaklanılmıştır. Gazometre arıtım suyunun besleme materyali sulandırmada kullanımının; biyogaz ve metan gazı verimine etkisi incelenmiş, değer bazında herhangi bir düşüşe rastlanmamıştır. Ayrıca arıtım suyunun, 'Tarımsal Sulama Suyu' analizleri yapılmış, bu yönde kullanılmasında da bir sakınca olmadığı tespit edilmiştir. Gazometre suyu değişim sıklığının artırılmasıyla, biyogaz arıtım performansında artış gözlemlenmiştir. Böylece H₂S gideriminin artırılmasına paralel olarak, biyogazlı jeneratörün bozulmasından kaynaklanabilecek ek işletim maliyetleri ortadan kaldırılabilir. Ayrıca, artan CO₂ giderimi, gazometre tankının boyutunun küçültülmesine imkan sağlayarak, biyogaz tesislerinin kurulum maliyetlerini düşürecek, bu da kırsal kesim biyogaz sistemlerinin yaygınlaştırılmasında pozitif etki yaratacaktır.

Anahtar sözcükler: Biyogaz, biyogaz arıtımı, gazometre, tarımsal sulama

ABSTRACT**USABILITY OF GASOMETER PURIFICATION WATER
INTO THE BIOGAS PRODUCTION**

SENYUZ, Ali Riza

Master, Solar Energy Institute

Supervisor: Assist. Prof. Ahmet ERYASAR

July 2014, 108 pages

The biogas purification system comprises substantial portion of installation and operating costs of an forthcoming biogas plant. The biogas purification method with executed water constitutes significance in terms of low-investment and operating costs in conjunction with incomplex system. To increase of H₂S and CO₂ from the content of biogas and prevent H₂S and CO₂ contamination of the purification water, continually replacement of the water provides advantage for the system. Disadvantage of the method is that, owing to increment of the municipal water increases the operating cost executed water in the purification process. This situation causes negative effect constituting extra operating cost in the spread of the rural area biogas systems, especially.

The study focuses on usability of the purification water in the agricultural irrigation and the biogas production to eliminate aforementioned drawback. The usage of gasometer purification water are investigated the effect in efficiency of CH₄ and biogas, any decrements occur in value terms. To define gasometer purification water whether it is up to standard of agricultural irrigation, performing the analyses of 'Agricultural Irrigation Water' along with taken water samples in particular period, it is seen that the gasometer water is compatible with agricultural irrigation. With enlargement of frequency in the gasometer water Exchange, increment in the biogas purification performance can be seen. In parallel with increment of H₂S purification, extra operating costs can be endured due to breaking down of generator with biogas. Moreover, increment of CO₂ purification decrease the installation costs of the biogas plant minimizing of gasometer tank size and this one brings about positive effect on the rural area biogas systems.

Keywords: Biogas, biogas purification, gasometer, agricultural irrigation.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, gerek maddi gerekse manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet ERYAŞAR' a ve hayatımın her aşamasında beni yüreklendiren kıymetli hocam Prof. Dr. Günnur KOÇAR' a, tüm deneysel çalışmamda yanımda bulunan Ar. Gör. Şefik ARICI' ya, çalışmalarımda büyük yardımlarını gördüğüm Ar. Gör. Özben ERSÖZ'e ve Uzm. Asiye Gül BAYRAKÇI' ya son olarak da, bana her zaman güvenen sevgili aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	viii
TEŞEKKÜR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1.GİRİŞ	1
2.LİTERATÜR ÖZETLERİ	3
2.1 Biyokütle Enerjisi	3
2.1.1 Biyokütle dönüşüm yöntemleri	4
2.2 Biyogaz	7
2.2.1 Biyogazın tarihçesi ve gelişimi	10
2.2.2 Biyogazın Dünya'daki ve Türkiye'deki durumu	11
2.2.3 Biyogazın kullanım alanları	14
2.2.4 Biyogaz üretiminde kullanılabilen materyaller	14
2.2.5 Biyogaz ve çevre	15
2.2.6 Biyogaz sistemleri	18

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.7 Anaerobik fermentasyonla biyogaz üretimi	19
2.2.8 Anaerobik fermentasyona etki eden parametreler	27
2.3 Biyogazın Arıtılması	40
2.3.1 CO ₂ giderimi	42
2.3.2 H ₂ S giderimi.....	51
2.4 Tarımsal Sulama	61
3. MATERYAL VE METOT	66
3.1 Materyal	66
3.2 Metot	68
3.2.1 Analitik metotlar	68
3.2.2 Deney düzeneği.....	68
3.2.3 Biyogaz üretim denemeleri	72
3.2.4 Biyogaz arıtım denemeleri	72
3.2.5 Gazometre suyunun biyogaz üretiminde kullanılması.....	73
3.2.6 Gazometre suyunun tarımsal sulama suyu olarak kullanılması	73
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	74
4.1 Biyogaz Üretim Denemeleri	74

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2 Biyogaz Arıtım Denemeleri.....	79
4.3 Gazometre Suyunun Biyogaz Üretiminde Kullanılması	85
4.4 Gazometre Suyunun Tarımsal Sulama Suyu Olarak Kullanılması	89
5. SONUÇ.....	96
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	98

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Biyokütle dönüşüm yöntemleri.....	5
2.2 Biyogaz üretim aşamaları	21
3.1 Biyogaz sisteminin genel görünümü.....	69
3.2 Gazometre tankının görünümü	70
3.3 Biyogaz sisteminin akış şeması	71
4.1 Günlük biyogaz üretimi	74
4.2 Kesikli beslemede biyogaz reaktöründe üretilen biyogazdaki CH ₄ ve CO ₂ oranları	75
4.3 Kesikli beslemede üretilen biyogazdaki H ₂ S miktarı	76
4.4 Sürekli beslemede üretilen biyogazdaki CH ₄ ve CO ₂ oranları.....	77
4.5 Sürekli beslemede üretilen biyogazdaki H ₂ S miktarı	77
4.6 186. ve 245. günler arasında üretilen biyogazın CH ₄ ve CO ₂ oranları	78
4.7 186. ve 245. günler arasında üretilen biyogazdaki H ₂ S miktarı	78
4.8 Gazometre suyunun pH değişimi.....	80
4.9 Gazometre suyunun pH'ının CO ₂ ve CH ₄ oranına göre değişimi	81
4.10 Gazometre suyunun pH'ı ve sıcaklığı arasındaki ilişki	82

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

4.11	Biyogaz reaktörü ve gazometredeki biyogaz içeriğindeki CO ₂ ile CH ₄ gazlarının oranlarının karşılaştırılması.....	84
4.12	Biyogaz reaktörü ve gazometredeki biyogaz içeriğindeki H ₂ S gazının karşılaştırılması.....	84
4.13	136. ve 187. günler arası günlük biyogaz üretimi	88
4.14	187. ve 245. günler arası günlük biyogaz üretimi	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Organik maddelerden biyogaz üretimi ve metan içeriği.....	8
2.2 Biyogazın bileşen oranları	8
2.3 Biyogazdaki iz gazların konsantrasyonları	9
2.4 Biyogazın teknik özellikleri	9
2.5 Doğalgaz ve biyogazın özelliklerinin karşılaştırılması.....	10
2.6 Ülkemizde faaliyette olan biyogaz tesisleri	13
2.7 Tek fazlı ve iki fazlı anaerobik arıtma sisteminin avantajları ve dezavantajları	19
2.8 Asit oluşturan mikroorganizmalar ve oluşturdukları asitler	24
2.9 Metanojenik bakterilerin meydana getirdiği kimyasal reaksiyonlar.....	26
2.10 Anaerobik fermentasyon çevresel gereklilikleri	27
2.11 Metanojenik bakteri türleri için sıcaklık bölgeleri.....	28
2.12 Metanojenik bakteri cinsler için optimum büyüme sıcak aralıkları.....	29
2.13 Çeşitli gübrelerin C/N oranı.....	31
2.14 Çeşitli materyallerin TK, UK oranları ve biyogaz verimleri	33
2.15 Bazı kimyasal ve elementlerin anaerobik fermentasyon için inhibisyon ve toksik sınır değerleri.....	38

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

2.16	Bazı elementlerin kaynakları ve bakterilerdeki işlevleri	39
2.17	Çeşitli ülke standartlarında gaz şebekesi içerisindeki izin verilen maksimum nem miktarları	41
2.18	Biyogaz kirleticileri ve arıtım yöntemleri	42
2.19	Biyogaz içerisindeki gazların sudaki çözünürlükleri.....	43
2.20	1 kg suda çözülmüş CO ₂ ' in kg cinsinden değeri	46
2.21	Üç farklı biyogaz arıtım metodunun kurulum, işletim ve bakım maliyetlerinin karşılaştırılması	47
2.22	Membran yöntemi ile suda çözme ve polietilen glikol yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	49
2.23	Doğal ve sentetik zeolitlerin CO ₂ ve H ₂ S absorblama değerleri	50
2.24	Biyogaz arıtma yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları	51
2.25	Biyogaz uygulamalarında izin verilen maksimum H ₂ S konsantrasyonları.....	53
2.26	H ₂ S arıtım tekniklerinin etkinlikleri ve maliyetleri	53
2.27	Biyogazın içerdiği H ₂ S miktarına göre verilmesi gereken hava veya oksijen miktarları	54
2.28	H ₂ S temizleme proseslerinin karakteristik özellikleri	59

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

2.29 Bazı ülkelerdeki biyogaz üretimi yapan tesislerin CO ₂ ve H ₂ S temizleme teknikleri	60
2.30 Sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan sulama suyu kalite parametreleri	61
2.31 Ağır metal ve toksik elementlerin sulama sularında bulunmasına izin verilen en yüksek miktarları.....	65
3.1 Çalışmada kullanılan sığır atıklarının bazı özellikleri	66
3.2 Denemelerde kullanılan şebeke suyunun 4 farklı tarihteki analiz sonuçları.....	67
4.1 Denemelerde kullanılan gübrelerin ICP-OES ile yapılan analiz sonuçları .	85
4.2 Şebeke suyu ve gazometre suyu örnekleri	86
4.3 106. gündeki şebeke suyu ve arıtım sonrası su örneklerinin tarımsal sulama suyu kalite kriterleri	90
4.4 106. gündeki şebeke suyunun ve arıtım sonrası bu suyun içeriğindeki toksik element ve ağır metallerin değerleri.....	92
4.5 121. gündeki şebeke suyu ve arıtım sonrası su örneklerinin tarımsal sulama suyu kalite kriterleri	93

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

4.6 121. gündeki şebeke suyunun ve arıtım sonrası bu suyun içeriğindeki toksik element ve ağır metallerin değerleri	95
---	-----------

KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
<i>NADPH</i>	Nikotinamid adenin dinükleotit.
<i>ATP</i>	Adenozintrifosfat.
<i>kWh</i>	Kilo watt saat.
<i>OKM</i>	Organik kuru madde.
<i>MWe</i>	Mega watt elektrik.
<i>CHP</i>	Combine heat power.
<i>TK</i>	Toplam katı.
<i>UK</i>	Uçucu katı.
<i>ICP-OES</i>	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
<i>CO₂</i>	Karbondioksit
<i>CO</i>	Karbonmonoksit
<i>H</i>	Hidrojen
<i>°C</i>	Celsius

1.GİRİŞ

Biyogaz sistemleri, hem Dünya’da hızla gelişen teknoloji ile artan enerji gereksinimi karşılamak için hem de organik materyallerin dezenfeksiyonu uygulamaları ile çevre dostu olan bir teknolojidir. Organik atıkların anaerobik fermentasyonu sırasında çeşitli mikroorganizma grupları faaliyet göstermekte ve biyogaz meydana gelmektedir. Anaerobik fermentasyon sonucu meydana gelen biyogazın içeriğinde ağırlıklı olarak CH_4 ve CO_2 ile az miktarda H_2S , NH_3 , H_2 , N_2 , CO , O_2 , aromatikler, halojenli bileşikler, siloksanlar ve su buharı vardır. Biyogaz içeriğinde metandan sonra en fazla oranda bulunan gaz CO_2 ’dir. CO_2 biyogazın enerji seviyesini düşürdüğü için enerji seyreltici gaz olarak da adlandırılır ve biyogaz içeriğindeki CO_2 ’nin temizlenmesi gerekmektedir. Biyogaz içeriğindeki temizlenmesi gereken diğer bir gaz da H_2S ’dir. H_2S , hem insan sağlığı için tehlikelidir hem de biyogaz uygulamalarında korozif bir etkiye sahiptir. Biyogazın içeriğindeki istenmeyen gazların gideriminde çeşitli biyogaz arıtma teknikleri vardır. Su ile arıtım tekniğinin, diğer arıtım teknikleri gibi kimyasal madde kullanılmadığı için, hem maliyet hem de çevreye olan etkiler açısından daha uygun olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, biyogaz üretimi, arıtımı ve gazometre suyunun biyogaz üretiminde kullanılmasına yönelik denemelerle gazometre suyunun tarımsal sulama suyu olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Biyokütle Enerji Teknolojileri Araştırma Laboratuvarında bulunan 2 m^3 çalışma hacmine sahip pilot ölçekli biyogaz sisteminde yapılmıştır. Besleme materyali olarak sığır gübresi kullanılarak biyogaz üretimi gerçekleştirilmiştir.

Oluşan biyogazın depolanması ve temizlenmesi su ile yer değiştirme prensibine sahip gazometrede sağlanmıştır. Gazometre ünitesi çalışma prensibi doğrultusunda su ile doldurularak, su ile biyogaz arıtımı yapılmıştır. Sürekli besleme rejiminde gerçekleştirilen biyogaz arıtım denemelerinde CO_2 giderimi %20-25 iken ve H_2S giderimi %85-90 oranlarında gerçekleşmiştir.

Gazometre suyunun biyogaz üretiminde kullanılması denemelerinde gazometre suyunun sistemde toksik bir etki yapıp yapmayacağı araştırılmıştır.

Biyogaz üretiminde kullanılacak olan gazometre suyundan belirli dönemlerde örnekler alınarak içeriğindeki kimyasal kompozisyonunu ICP-OES ile belirlenmiş, üretilen biyogaz ve metan gazının verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Denemelerde kullanılan biyogaz sistemi, kırsal kesime yönelik bir sistem olduğu için, gazometre suyunun tarımsal sulamada kullanımı büyük avantaj getirecektir. Biyogaz arıtımı için gazometrede kullanılan şebeke suyunun, biyogaz arıtımından sonra kullanımı, gazometre suyunun maliyetsiz bir şekilde değişmesini sağlayacaktır. Gerçekleştirilen denemelerde ve yapılan analizlerde, söz konusu gazometre suyunun tarımsal sulamada kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.1. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal atıklar, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren, biyolojik kökenli fosil olmayan tüm organik madde kitlesi olarak tanımlanmaktadır (Eryaşar, 2007).

Diğer bir tanım olarak, biyolojik olarak üretilen her türlü maddeye biyokütle denilmektedir. Fotosentez, bitkilerin güneşten gelen foton enerjisini biyokimyasal çevrimler sonucunda organik madde şeklinde depolamasıdır. Fotosentez, bitkilerin ortamdan suyu, atmosferden karbondioksit (CO_2) ve güneşten enerjiyi sağlayarak gerçekleştikleri farklı süreçlerden oluşmuştur.

Fotosentezde sentezlenen organik moleküller, bitkiler tarafından yeni dokuların oluşturulmasında, metabolik süreçlerin düzenlenmesinde ve bu metabolik süreçlere enerji sağlanmasında kullanılır. Fotosentez süreci iki basamakta gerçekleşir. Bu basamaklardan ilki ışık enerjisinin yakalanması, ikinci basamağı ise bu enerjinin karbondioksit ile birlikte organik bileşiklere dönüşmesidir.

Biyokütle oluşurken atmosferden alınan CO_2 , yandığında tekrar atmosfere verilir. Böylece kapalı bir karbon çevrimi sağlanır. Böylece biyokütle kullanımı sırasında atmosferdeki CO_2 düzeyi ve sera etkisi artmaz (Haykırı, 2003).

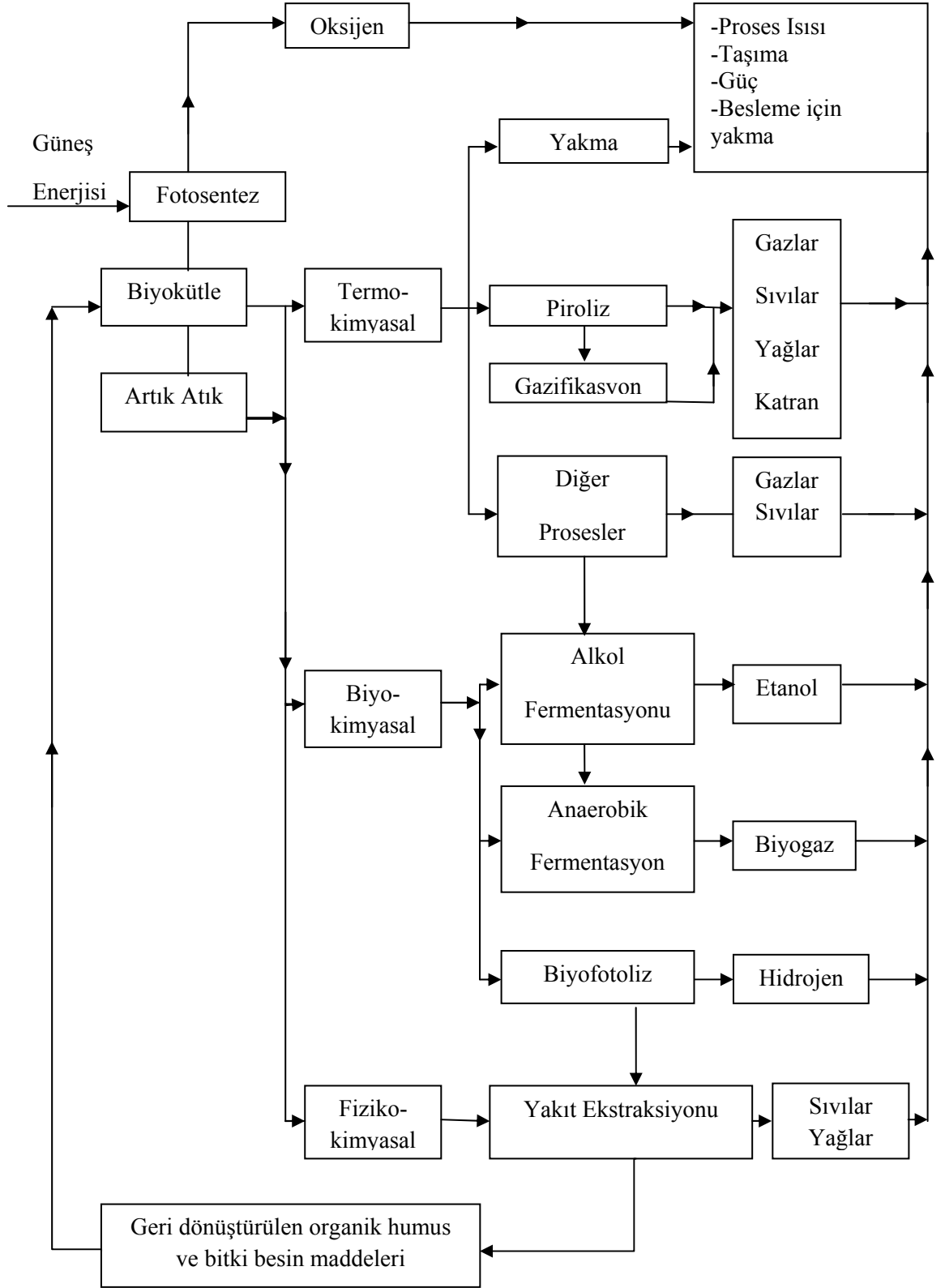
Bitkisel kökenli biyokütle kaynaklarında genel olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarı; hayvansal kökenli biyokütle kaynaklarında ise protein ve yağ miktarı yüksek oranda bulunmaktadır. Karbonhidrat, protein ve yağları oluşturan temel elementlerden C, H ve O'nin yanında, biyokütle kaynakları azot, sülfür ve bazı inorganik elementlerin bileşiklerini de içermektedir (Kutlu, 2009).

Biyokütle enerjisi kullanımı, geleneksel ve modern kullanım olarak iki grupta ele alınmaktadır. Geleneksel kullanımda, odun ve tezek direk yakılırken,

modern biyokütle enerjisi kullanımında ise, biyokütle kaynağı özel proseslerde işlenir. 19. yüzyıl sonuna doğru, odunun yerini kömürün almasıyla geleneksel biyokütle kullanımında düşüş olmuştur. 1950'lerin sonunda ise doğal gaz ve petrolün kullanımı artmış ve geleneksel biyokütle kullanımındaki düşüş hızlanmıştır (Deublein and Steinhauser, 2008). Ülkemizde ise, odun, hayvan ve bitki atıkları uzun yıllardır ısınma ve pişirme amaçlı kullanılmış fakat biyokütle teknolojileri düşük verimli klasik kullanımın yerini almaya başlamıştır (Demirbaş, 2006).

2.1.1. Biyokütle dönüşüm yöntemleri

Biyokütle dönüşüm yöntemleri kullanılarak biyokütle enerjisi ısı, elektrik veya yakıt enerjisine dönüşebilmektedir. Biyokütle bütün dönüşüm yöntemleriyle farklı enerji türlerine çevrilebilmektedir. Fakat biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özelliğine göre proses verimi için en uygun yöntemin belirlenmesi gerekir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi biyokütle dönüşüm yöntemleri 3'e ayrılmaktadır. Bu yöntemler termokimyasal dönüşüm yöntemleri, fizikokimyasal dönüşüm yöntemleri ve biyokimyasal dönüşüm yöntemleridir (Twidell and Weir, 2006).



Şekil 2.1 Biyokütle dönüşüm yöntemleri

2.1.1.1. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri

Yakma yöntemi, biyokütlenin içindeki yanabilen maddelerin oksijen ile tepkime verme olayıdır. Kimyasal tepkimenin bir sonucu olarak ortamdaki oksijen varlığı tükenerek ısı, karbondioksit, su buharı ve bazı metal oksitler oluşmaktadır.

Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden olan piroliz, organik maddelerin oksijensiz bir ortamda 500 °C' ye kadar ısıtılması ile oluşan kimyasal ve fiziksel olaylar sonucu gaz elde edilmesi işlemidir. Piroliz sonucu, gazlar, katran, organik bileşikler, su ve odun kömürü gibi maddeler elde edilir.

Organik maddelerin gazlaştırılmasında ise, yaklaşık 500 °C sıcaklığa kadar olan süreç piroliz safhası olup burada; karbon, gazlar ve katran elde edilir. Gazlaştırma yönteminde 1000 °C'ye kadar çıktığında karbon da su buharıyla tepkimeye girerek karbonmonoksit (CO) ve hidrojen (H₂) üretilir (Olgun vd.. 1999). Bu gazlar proses ısısı ve buhar üretimi için yakılabilir. Ayrıca elektrik üretimi için gaz türbinlerinde kullanılabilir.

Katalitik bir işlemle biyokütlenin sıvılaştırılması mümkündür. İşlem yüksek basınç ve belirli sıcaklıkta, H₂ veya H₂-CO karışımı içeren bir reaksiyon gerektirir. Bu sistemlerde katalizör olarak alkali hidroksitler ve karbonatları kullanmak mümkündür.

2.1.1.2. Fizikokimyasal dönüşüm yöntemleri

Fizikokimyasal dönüşüm yöntemi olan transesterifikasyon yöntemiyle sodyum veya potasyum hidroksit gibi basit bir katalizörle, yağ asitlerinin alkol (etanol veya metanol) ile esterleşmesiyle ana ürün olarak yağ asidi esterleri yani biyodizel oluşurken ara ürün olarak ise gliserin oluşur.

2.1.1.3. Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri

Yeşil alg ve mavi-yeşil algler, su moleküllerini hidrojen iyonuna ve oksijene direkt ve indirekt biyofotoliz ile parçalarlar. Direkt biyofotolizde güneş enerjisi

direkt olarak fotosentetik reaksiyonlar ile suyu hidrojen iyonu ve oksijene ayırır. Üretilen hidrojen iyonları, hidrojenaz enzimi ile hidrojen gazına dönüşür. Endirekt biyofotolizdeki fark ise direkt biyofotolizde gözlenen O_2 'nin engelleyici etkisinden kaçınılmış olunmasıdır (Genç, 2009).

Alkol fermentasyonunda ise biyokütle içeriğindeki bulunan karbonhidrat kaynaklarının etanole dönüştürülmesinden faydalanılır. Bu dönüşümde en çok kullanılan yöntem mayalanma yöntemidir. Mayalanma işlemi mikroorganizmalardan yararlanılarak yapılan bir işlemdir. Alkol fermentasyonu yönteminde en çok kullanılan karbonhidrat içerikli hammaddeler mısır, arpa, şeker pancarı ve şeker kamışıdır.

Anaerobik fermentasyon ise, oksijensiz ortamda yaşayan çeşitli mikroorganizma grupları tarafından organik maddelerden, metan içeriği yüksek ve yanıcı bir gaz olan biyogaz oluşumudur.

2.2. Biyogaz

En basit tanımıyla, oksijensiz ortamda organik maddelerden, mikroorganizmalar tarafından üretilen gaza biyogaz denilmektedir (Lantz et al., 2006). Anaerobik fermentasyon ile elde edilen enerjinin %10-12'si yeni üretilen hücreler için kullanılmaktadır. Biyolojik olarak çözünebilen organik maddelerin %85-90'ı biyogaz ve son ürünlere dönüşebilmektedir. Organik atıkların biyogaz teknolojileri kullanılarak yaşam ve üretim döngüsü içinde olmaları sürdürülebilir bir çözümdür (Deublein and Steinhauser, 2008).

Biyogaz üretiminde kullanılan organik maddeler karbonhidratlar, yağlar ve proteinlerdir (Deublein and Steinhauser, 2008). Yağ içerikli atıklar biyogaz üretiminde en fazla gaz elde edilebilen atıklardır. Bunun nedeni yağın, enerji içeriğinin ve organik kuru madde oranının çok yüksek olmasıdır. Karbonhidratlardan, proteinlerden ve yağlardan elde edilebilecek ortalama gaz üretim miktarları ve metan içerikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir. Buna göre organik kuru madde (OKM) başına üretilen ortalama biyogaz; karbonhidratlardan

800 l/kgOKM, yağlardan 1.250 l/kgOKM ve proteinlerden ise 700 l/kgOKM civarındadır (Werner et al.. 1989).

Çizelge 2.1 Organik maddelerden biyogaz üretimi ve metan içeriği

Materyal	Biyogaz Üretimi (l/kgOKM)	CH₄ İçeriği (%)	CO₂ İçeriği (%)
Karbonhidratlar	790	50	50
Yağlar	1250	68	32
Proteinler	700	71	29

Anaerobik fermentasyon sonucu oluşan biyogaz renksiz ve kokusuz, havadan hafif, parlak mavi bir alevle yanan ve içeriğinde organik maddelerin içeriğine bağlı olarak yaklaşık; %50-75 metan, %25-50 karbondioksit, % 0-3 hidrojen sülfür ile çok az miktarda azot, hidrojen bulunan bir gaz karışımıdır. Tipik bir biyogaz bileşim oranları Çizelge 2.2’de verilmiştir (Ter Maat et al.. 2005). Ayrıca biyogaz içeriğinde iz gazlar bulunmaktadır. Biyogaz içeriğindeki iz gazlar ve konsantrasyonları ise Çizelge 2.3’de verilmiştir (Gönüllü, 1993).

Çizelge 2.2 Biyogazın bileşen oranları

Bileşen	Kimyasal Formül	(%)
Metan	CH ₄	52-95
Karbondioksit	CO ₂	9-45
karbon monoksit	CO	0,001-2
Nitrojen	N ₂	0,1-4
Hidrojen	H ₂	0,01-2
Hidrojen sülfür	H ₂ S	0,001-2

Çizelge 2.3 Biyogazdaki iz gazların konsantrasyonları

İz Gaz	Konsantrasyon mg/m ³
Benzen	0,03–7
Kloroetilen	0–264
Propan	1,4–13
Bütan	0,3–23
Pentan	0–12
Sikloheksan	0,03–11
Heksan	3–18
Sikloheptan	2–6
Heptan	3–8
Oktan	0,05–75
Cumol	0–32
Etilbenzol	0,5–236
Toluen	0,2–615
Ksilol	0–376
Diklorometan	0–6
Triklorometan	0–2
Tetrakloroetan	0–0,6
1,1,1 – Trikloroetan	0,5–4
Dikloroetilen	0–294
Trikloroetilen	0–182
Perkloroetilen	0,1–142
Klorobenzol	0–0,2
Hidrojen sülfür	0–600

Biyogaz, sanayi ve endüstride kullanılan diğer gazlar gibi kendine özgü bir takım özelliklere sahiptir. Bu özellikler Çizelge 2.4’de verilmiştir (Buğutekin, 2007).

Çizelge 2.4 Biyogazın teknik özellikleri

Özellik	Açıklama
Yanma	Yüksek derece
Kullanım alanları	Elektrik enerjisi, Pişirme, Isıtma, Soğutma, Kurutma vb.
Yoğunluk	1,2 kg/ m ³ (Havanın yoğunluğu 1,3 kg/ m ³)
Tutuşma sıcaklığı	700 °C
Tutuşabilir sıcaklık	CO ₂ içerdiğinden düşüktür
Tutuşma oranı	Hava-gaz karışımını 6/12 biyogaz
Yanma için gerekli hava	Teorik olarak 5,7 m ³ hava/ m ³ biyogaz
Patlama	Biyogaz tek başına yanmaz, çok dikkatli bir şekilde depolanmalıdır, hava ile teması veya gaz depolama kısmında sızma yoksa tehlikesi yoktur.
Rengi	Renksiz
Ortalama ısı değeri	23000 kJ/ m ³ (4700 – 6000 kcal/m ³)
Kokusu	Metan kokusuzdur fakat diğer gazların içeriğinden dolayı sarımsak kokusuna benzer bir kokusu vardır.

1 m³ biyogazın ısı değeri; 0,63 litre gaz yağına, 3,47 kg oduna, 0,43 kg bütan gazına, 4,7 kWh elektriğe ve 0,8 litre benzine eş değerdir (Altıkat ve Çelik, 2012).

Biyogaz içerisindeki metan bileşiminden dolayı doğalgaz ile benzerlikler gösterir. Doğalgaza göre daha düşük enerji içeriğine sahip olmasına rağmen temiz bir gazdır. Doğalgaz ve biyogazın karşılaştırılması Çizelge 2.5’de verilmiştir (Aktaş, 2008).

Çizelge 2.5 Doğalgaz ve biyogazın özelliklerinin karşılaştırılması

Özellikler	Doğalgaz	Biyogaz
Bileşim, hac. (%)	95-98	55-65
Mol ağırlığı, kg/molkg	16,04	26,18
Yoğunluk, kg/m ³	0,82	1,21
Isıl değeri, MJ/m ³	36,14	21,48
Maksimum tutuşma hız, m/sn	0,39	0,25

2.2.1. Biyogazın tarihçesi ve gelişimi

Biyogaz kullanımının tarihçesi Asurlulara kadar uzanmaktadır. Asurluların banyo amaçlı sıcak su hazırlamada biyogaz kullandıkları çeşitli kaynaklarda belirtilmektedir. Biyogazla ilgili ilk araştırmalar ise 17. Yüzyılda Jan Baptida van Helmont tarafından, organik maddelerin oksijensiz ortamda parçalanmasıyla yanabilen bir gazın ortaya çıktığının belirlenmesiyle başlamıştır (Lusk, 1998). Daha sonra bu yanıcı gazın miktarının, parçalanmış organik madde miktarının artmasıyla artabileceği 1776’da Alessandro Volta tarafından kanıtlanmıştır. Volta göl sedimentinden gaz kabarcıklarının çıktığını gözlemiş ve sedimentten aldığı örneklerde yaptığı deneylerde ürettiği gaza 1787 yılında Lavoisier ve diğer araştırmacılar tarafından ‘Karbonlu Hidrojen’ adı verilmiştir. Bu terim 1865 yılında Uluslararası Kimya Kongresinde ‘metan’ olarak kabul edilmiştir (Lusk, 1997). 1884’de tanınmış bilim adamı bakteriyolog Pastör at gübresinden biyogaz elde etmiş ve bu gazı Paris caddelerinin aydınlatmasında kullanmıştır. Daha sonra dünyanın pek çok yerinde biyogaz ısıtma, aydınlatma ve pişirme amaçlı kullanılmıştır (Buğutekin, 2007).

İlk biyogaz tesisi, Hindistan'ın Bombay kentinde 1859 yılında kurulmuştur. 1906'da Almanya lağım sularını ilk defa biyogaz üretiminde kullanmış ve anaerobik işlemin mikrobiyolojisi ile ilgili çalışmalar ise 1930'larda Buswell tarafından anaerobik bakterinin tanımlanması ve anaerobik fermentasyon için optimum koşulların belirlenmesi ile başlamıştır (Lusk, 1997).

1940-1970 yılları arasında Kuzey Amerika ve Avrupa'da, çamur stabilizasyon tekniklerinin ve anaerobik reaktörlerin kullanımının gelişmekte olduğu görülmektedir. Yine aynı yıllarda Çin, Hindistan ve Güneydoğu Asya da küçük çiftlik tipi anaerobik reaktörler çoğalmıştır. 1960'larda gündeme gelen endüstriyel atıklardan kaynaklanan çevre kirliliği nedeniyle anaerobik sistemler, hem enerji üretimi için hem de çevre kirliliğinin önlenmesi için geliştirilerek kullanılmıştır (Lusk and Moser, 1996). 1973-1975 yılında başlayan petrol sıkıntısı ve dünyada enerji fiyatlarının yükselmesi, biyogaz konusunu tekrar gündeme getirmiştir. Gelişmiş ülkelerde ve onların önderliğindeki güney ülkeleri ve Doğu Asya ülkelerinde araştırma, demonstrasyon ve üretim amaçlı, ülkelerin kendi koşullarına uygun biyogaz üreteçleri kurulmaya başlanmıştır. Belirtilen yıllarda Almanya' da 58 adet tesis kurulurken, Avrupa Topluluğu ülkelerindeki tesis sayısı da 300'ü bulmuştur. 1985-1990 yılları arasında biyogaz tesisi yapımı yavaşlamıştır. 1990 yılından itibaren özellikle Almanya'da enerji yasasındaki değişiklikler, kofermentasyon teknolojisindeki gelişmeler, gaz motoru ve jeneratör ikilisinin kolay kullanımı, hidrojen sülfürün (H_2S) gaz içerisinden temizlenebilmesi, biyogaz teknolojisinin tekrar kullanılmaya başlamasına yardımcı olmuştur (Buğutekin, 2007).

2.2.2. Dünya'da ve Türkiye'de biyogazın durumu

Gelişmiş ülkeler, teknolojik gelişmelerle birlikte biyokütleden enerji üretim sistemlerini araştırıp, hayvansal, evsel, tarımsal ve endüstriyel atıklardan biyogaz üretim sistemleri kurmuşlar ve bu sistemleri merkezi sistemlerde uygulayıp yüksek nem oranına sahip hayvansal atıklardan biyogaz elde etme yoluna gitmişlerdir. Merkezi sistemler özellikle; Almanya, Danimarka, İsveç, İsviçre, İtalya ve Amerika gibi gelişmiş ülkelerde uygulanmaktadır (Maeng et al.. 1999).

Biyogaz teknolojisini en etkin kullanan ülkelerden birisi Almanya'dır. 1999 yılında 850 adet olan biyogaz tesisi, hükümet teşvikleri sayesinde, artmış ve 2006 yılında 3500'e, 2008 yılında ise 4000 civarına çıkmıştır. Almanya, 2020 yılında biyogaz tesisi sayısını 43000'e çıkarmayı planlamaktadır. Bu tesislerde üretilen biyogazın çoğu arıtıldıktan sonra elektrik üretiminde kullanılmaktadır (Deublein and Steinhauser, 2008).

Biyogaz tesisi sayısına gelişmekte olan ülkelerde bakılacak olursa %80'i Çin'de, %10'u Hindistan, Nepal ve Tayvan'da ve geri kalanı diğer ülkelerde kuruludur. Çin'de konut tipi biyoreaktörlerde yılda 2 milyar m³ biyogaz üretilmektedir. Yani bir aile yılda 200–300 m³ biyogaz üretmektedir. Yine Çin'de 25 milyon insan biyogaz tesislerinden elde edilen gazları 8–10 ay yemek pişirme amacı ile kullanmaktadırlar. Ucuz biyogaz sobaları ve lambaları geliştirilmiştir. Bunlar her eve dağıtılmıştır. Lambalar ve yakıcılar 2 cm su basıncı gibi düşük basınçta çalışabilme özelliğine sahiptir (Öztürk, 2005).

Türkiye'de biyogaz ile ilgili ilk çalışmalar 1957 yılında Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsünde başlatılmıştır. Daha sonra 1980-86 yılları arasında Merkez TOPRAKSU Araştırma Enstitüsünde (Köy Hizmetleri Ankara Araştırma Enstitüsü) yürütülmüş ve biyogaz üretimi ile ilgili birçok temel bulgular elde edilmiştir. Aynı zamanda, yapılan araştırma, uygulama, eğitim ve yayın çalışmaları başarılı sonuçlar vermiş, kamuoyunun ilgisi çekilmiş ve önemli düzeyde bilgi birikimi sağlanmıştır.

Biyogaz üretimi konusunda yine 1980-1986 yılları arasındaki dönemde; TOPRAKSU Genel Müdürlüğü tarafından her il merkezinde 3 adet, bölge merkezlerinde ise 5 adet biyogaz tesisinin yapılması planlanmış ve bu tesislerin çoğu işletmeye açılmıştır. Diğer taraftan, kendi olanakları ile biyogaz tesisi kurmak isteyen kişi ve kuruluşlara kredi ve teknik yardım olanağı sağlanmıştır.

Ülkemizde 2010 yılında, çalışmakta olan 20 tane biyogaz tesis varken biyogaz üretimi yıllık 180 milyon m³ civarındadır (IEA Bioenergy, 2010). Bu sayı 2014 yılında 30'a yaklaşmıştır. Bir o kadar da yapım aşamasında olan biyogaz tesisi vardır. Ülkemizde faaliyette olan bu tesisler Çizelge 2.6 verilmiştir.

Çizelge 2.6 Ülkemizde faaliyette olan biyogaz tesisleri

Biyogaz Tesis Adı	Tesis Tipi	Yıllık Biyogaz Üretimi (milyon m ³)	Kurulu Güç (MWe)
ITC Enerji Üretim Şirketi (Mamak) ^a	Çöp Gazı	55	5,660
Belka Şirketi ^a	Çöp Gazı	-	3,200
ITC Enerji Üretim Şirketi (Karatay) ^a	Çöp Gazı	-	5,804
Ortadoğu Enerji Şirketi (Şile) ^e	Çöp Gazı	2,2	5,804
Ortadoğu Enerji Şirketi (Odayeri) ^e	Çöp Gazı	40	33,807
Ortadoğu Enerji Şirketi(Kömürcüoda) ^e	Çöp Gazı	25	14,015
Kadirtepe Çöplüğü ^b	Çöp Gazı	14	-
Gaziantep Evsel Atık Arıtma Tesisi ^{a,b}	Organik Atık/Çöp Gazı	3	5,664
Sütaş Süt Fabrikası ^a	Organik Atık/A.A.T.	3	-
Ekolojik Enerji Şirketi ^{a,b}	Çöp Gazı	2,2	0,980
İzaydaş ^d	Organik Atık	-	0,774
Adana Evsel Atık Arıtma Tesisi ^a	Organik Atık/Çöp Gazı	1,9	-
Fritolay Şirketi (Sapanca) ^{a,b}	Organik Atık/ A.A.T.	1,7	0,400
Fritolay Şirketi (Tarsus) ^a	Organik Atık/ A.A.T.	-	0,660
Kırşehir Şeker Fabrikası ^b	A.A.T.	1,4	-
Yozgat ve Afyon Şeker Fabrikası ^b	A.A.T.	1,4	-
Eskişehir Şeker Fabrikası ^b	A.A.T.	1,3	-
Burdur Şeker Fabrikası ^b	A.A.T.	1,3	-
Bolpat Patates Fabrikası ^b	A.A.T.	1,2	-
Pakmaya Fabrikası ^{a,b}	A.A.T.	1,1	2,096
Ereğli Şeker Fabrikası ^b	A.A.T.	1	-
Efes Bira Fabrikası ^b	A.A.T.	0,8	-
Cargill Şirketi ^{a,b}	Organik Atık/ A.A.T.	0,7	0,120
Mauri Fabrikası ^{a,b}	A.A.T.	0,65	1,200
Teksüt Süt Fabrikası ^b	A.A.T.	0,2	-
İlci Çiçekdağı Tarım İşletmesi ^a	Organik Atık	-	0,249
Tokat Atık su Arıtma Tesisi ^a	A.A.T.	-	0,330
Sezer Biyogaz (Manavgat) ^f	Organik Atık	0,88	-
Sütaş Çiftliği ^c	Organik Atık	-	0,350
Samsun Avdan Enerji ve Üretim A.Ş. ^g	Çöp Gazı	-	2,400

Kaynak: Anonim a,b,c,d,e,f,g, A.A.T : Atık su Arıtım Tesisi, MWe: Mega watt elektrik

Günümüzde Türkiye’de Üniversitelerin Teknik Eğitim, Fen Edebiyat, Mühendislik Fakülteleri’nde ve Fen Bilimleri Enstitülerinde birçok çalışma yapılmaktadır.

2.2.3. Biyogazın kullanım alanları

Biyogazdan ısınmada, aydınlanmada ve pişirmede geniş ölçüde yararlanılır. Diğer taraftan biyogaz üretiminde kullanılan atıklar, tarımda gübre olarak kullanılabilir. Biyogaz, tüm dünyada enerji kaynağı haline gelmekte ve biyogaz tesisleri enerji üretim santrali olarak da değerlendirilmektedir. Biyogaz,

ham veya arıtılmış şekilde kullanılabilir. Biyogazın başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Holm-Nielsen at al.. 2009).

- Birleşik ısı ve güç sistemleri (CHP) ile elektrik üretimi
- Isı, buhar, elektrik ve soğutma için endüstriyel enerji kaynağı üretimi,
- Biyogazın temizlenerek motorlu taşıt yakıtı olarak kullanımı,
- Biyogaz arıtılarak doğalgaz şebekesine verilmesi,
- Yakıt pilleri için yakıt olarak kullanımı,
- Kimyasal üretimi.

2.2.4. Biyogaz üretiminde kullanılabilen materyaller

Biyogaz üretiminde birçok atık maddenin kullanımı söz konusu olabilmektedir. Atıklar tek başına kullanılabilceği gibi uygun oranda karıştırılarak da kullanılabilir.

Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygın bir yöntemdir. Fakat verim olarak biyogaz sistemlerinin verimine göre düşüktür. Biyogaz üretiminde kullanılan hayvansal atıklar; sığır, at, koyun, tavuk, domuz gibi hayvanların dışkıları, mezbahana atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklardır. Tarımsal alanlardaki tesisler çoğunlukla hayvan dışkısını ana hammadde olarak kullanmaktadır. Biyogaz üretimi için hayvan gübresi yanında yonca, mısır, silaj ve tahıl gibi hammaddeler de kullanılabilir.

Kanalizasyon ve dip çamurları, kâğıt sanayi ve gıda sanayi atıkları, çözülmüş organik madde derişimi yüksek, endüstriyel ve evsel atık sular biyogaz üretiminde kullanılmaktadır. Bu atıklar özellikle belediyeler ve büyük sanayi tesisleri tarafından yüksek teknoloji kullanılarak tesis edilen biyogaz üretim merkezlerinde kullanılan atıklardır.

2.2.5. Biyogaz ve çevre

Son 50 yılda çevre kirliliğinin hızlı artışında, sanayi devrimi sırasında özellikle Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa devletlerinin fosil yakıtlardan aşırı derecede yararlanması önemli bir yere sahiptir. Kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtların aşırı kullanımı sera etkisi ve asit yağmurları olarak bilinen çevre sorunlarıyla birlikte insan sağlığı üzerinde çok olumsuz etkilere sahip olmaktadır.

Tüm dünyanın geleceğini etkileyen küresel ısınma adıyla bilinen sorunun ortaya çıkmasına sera gazları neden olmaktadır. Sera gazlarının açığa çıkışı ise kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtların aşırı kullanımından kaynaklanmaktadır. Doğalgaz, kömür ve petrole göre daha az kirlitici etkiye sahiptir. Karbondioksit emisyonu diğerlerinden daha düşüktür. Su buharı yanında küresel ısınmaya neden olan sera gazlarının başında karbondioksit ve karbon monoksit gelmektedir. Azot oksitler, kükürt oksitler, ozon, oksidantlar, hidrokarbonlar ve partiküller de küresel ısınmaya neden olmaktadır. Sera gazlarının yeryüzüne yakın atmosferde birikimi insan sağlığı üzerine doğrudan olumsuz etkilere de sahiptir. Başta solunum yolu hastalıkları, akciğer ve kalp hastalıkları olmak üzere çeşitli sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır.

Fosil yakıtların çevre ve sağlık açısından olumsuz sonuçlarını aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür (İlbaş, 2000).

- Küresel ısınma, iklim değişikliği, bazı türlerin yok oluşu,
- Asit yağmurları, bitki gelişimine olumsuz etki, bina ve tarihi yapıların yıpranması,
- Solunum yolu, akciğer ve kalp hastalıklarında artış,
- Radyasyon ve partikül kirliliği,
- Kül için alan gereksinimi ve görüntü kirliliği,
- Ağır metal atıkları,
- Taşıma sorunları,
- İşletmelerdeki kaza ve ölümler,
- Termik santrallerde ısınan suyun alıcı ortamda balık ve diğer canlıları

öldürmesi,

- Açık kömür işletmeciliğinin doğayı tahrip etmesi ve görüntü kirliliği.

Biyogaz teknolojisi enerji potansiyelinin yanında çevre ile uyumlu olması nedeniyle yani çevresel sorunlar yaratan atıkların işlenerek zararsız hale getirilmesiyle, yenilenebilir enerjiler arasında önemli bir yere sahiptir.

Organik atıkların biyogaz tesislerinde fermente edilmesinden sonra üretilen biyogaz çok farklı alanlarda verimli olarak kullanılmaktadır. Biyogaz tesislerinde kullanılan atıklar, fermente edilerek çevreye zararlı faktörlerden arındırıldıktan sonra, tarımda verimli gübre olarak kullanılmaktadır. Gübrenin doğru kullanımının gerek çevre gerekse insan sağlığı üzerinde birçok faydası vardır.

Ham gübrenin herhangi bir önlem alınmadan, açıkta biriktirilmesi sonucunda bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Bunlardan birisi açıkta biriktirilen gübreden oluşan akıntı içerisindeki koliform bakterileri ve azot bileşiklerinin yer üstü ve yeraltı su kaynaklarına geçmesi ve patojen mikroorganizmaların insan sağlığını tehdit etmesidir. Fakat anaerobik bozunma hayvansal atıkların içerdiği patojenleri büyük ölçüde yok ederek, daha güvenli bir gübre elde edilmesine yol açar. Ayrıca haşerelerde önemli oranda azalma olur.

Hastalık yapıcı patojen mikroorganizmalar, taze hayvan gübresi ile daha geniş tarım arazisine yayılabilir. Taze hayvan gübresi kullanılan bahçelerde ve tarlalarda üretilen köklü ve yeşil yapraklı sebzelerin, salatalıkların, domateslerin ve biberlerin hastalık taşıyıcı mikroorganizmalarla kirlenme olasılığı yüksektir. Bu tür hastalık yapıcı bakterilerin yıkanarak giderilmesi mümkün olmayabilir, dolayısıyla bu tür patojen bakterileri bulunduran yeşil yapraklı sebzelerin, domateslerin, biberlerin ve salatalıkların çiğ olarak yenmesi ciddi sağlık riski oluşturur.

2006 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde 26 farklı eyalette ortaya çıkan *Escherichia coli* O157:H7 salgını sonucunda 205 kişi hastalandı 3 kişi hayatını kaybetti. Bu salgının sebebi; hayvan dışkısı ve arıtılmış atık suyun karıştığı yüzey

suları ile ıspanakların sulanması ve tüketilmesi olarak belirtilmiştir (Jay at al. 2007).

Açıkta biriktirilen ham gübrenin hastalık dışındaki başka bir ekolojik etkisi ise ham gübreden sızan fosforun, su kaynaklarına karışarak alg oluşumuna sebep olmasıdır. Bu durumda, su habitatlarında oksijen miktarı azalır ve balık popülasyonlarında ölüm oranı artar.

Biyogaz üreteçlerinden çıkan fermente gübre organik madde yönünden değerli bir gübre özelliğindedir. Organik artıkların çeşitli mikroorganizma grupları tarafından parçalanması sonucunda, gübre içindeki azot ve fosfor içeriğinin bitkiler tarafından daha kolay kullanılabilir hale gelmesi de önemli bir avantajdır. Bunun da ötesinde ham gübre mikroorganizmalar tarafından parçalanıp küçük yapıli moleküllere dönüştüğü için, bitkiler tarafından daha kolay kullanılabilir. Ede edilen gübrenin en önemli özelliği, sentetik gübrelerin tam tersine, azot-fosfor çevrimiyle elde edilmesi ve doğaya bir yük getirmemesidir.

Gübre içerisinde bulunan ve sindirim esnasında hazmedilmeyen yabancı ot tohumlarının, biyogaz üreteçlerinde metan arkelerince tohum üzerindeki selüloz maddesinin parçalanması yoluyla çimlenme kabiliyeti düşmektedir. Böylece gübre içinde bulunan yabancı ot tohumları %95 oranında bozunur. Bu nedenle bitkilerinin ihtiyaç duyduğu çapalama işlemleri de azalmış olmakta ve aynı zamanda tarlanın su kaybı büyük ölçüde önlenmektedir. Yabancı ot çıkışı büyük oranda azalacağından herbisit kullanımı azalacak, toprak zehirlenmekten, çiftçi ise masraf yapmaktan kurtulacaktır.

Açıkta biriktirilen gübredeki rahatsızlık verici olan koku da büyük bir problemdir. Ham gübre kokusu, normal koşullarda, 400 metre mesafeden hissedilebilmektedir. Tavuk gübresinde bu mesafe, daha da artmaktadır ve yaklaşık 2000 metre uzaklıktan insan tarafından algılanabilmektedir. Fakat fermente olmuş gübrede koku önemli oranda azalmaktadır.

2.2.6. Biyogaz sistemleri

Biyogaz sistemleri ölçeklerine göre; küçük ölçekli çiftlik tipi ve büyük ölçekli merkezi biyogaz sistemleri olarak ikiye ayrılır. Küçük ölçekli biyogaz sistemleri Hindistan gibi az gelişmiş ülkelerde, hayvanla uğraşan çiftçiler tarafından kullanılırken büyük ölçekli biyogaz tesisleri gelişmiş ülkelerde kullanılmaktadır.

Biyogaz reaktörleri besleme şekline göre kesikli beslemeli tip ve sürekli beslemeli tip olarak ikiye ayrılırlar. Kesikli beslemeli tip reaktörler dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaktörler hayvansal veya bitkisel atıklar ile doldurulmakta ve bekletme süresi kadar bekletilerek biyogazın oluşumu tamamlanmaktadır. Kullanılan organik maddeye ve sistem sıcaklığına bağlı olarak bekleme süresi değişmektedir. Bu süre sonunda biyogaz reaktörü tamamen boşaltılmakta ve yeniden doldurulmaktadır. Sürekli beslemeli tip reaktörlerde ise organik maddeler reaktöre sürekli veya belli aralıklarla verilir ve verilen hacimde atık reaktörden dışarı atılır. Ayrıca sürekli beslemeli reaktörler, atık su arıtma ünitelerinde genel olarak kullanılan biyogaz reaktörleridir.

Son yıllarda üzerinde sıklıkla durulan ve çalışma yapılan anaerobik sistemlerden biri de çift fazlı reaktörlerdir. Bu sistemler iki adet reaktörün seri bağlanmasıyla oluşan ve ilk reaktörün ikincisine göre daha kısa hidrolik bekletme sürelerinde tutulduğu sistemlerdir. Esasen iki faza ayrılmasının sebebi, asidojen ve metanojen gibi iki farklı mikrobiyal faaliyetin ayrı ayrı tanklarda yürütülmesinin istenmesidir. Bu uygulama, biyogaz üretim veriminin artırılmasına yöneliktir (Arıcı, 2009).

Teknik anlamda iki fazlı anaerobik reaktörler, asit bakterilerinin ve metan bakterilerinin yaşam koşullarının ayrı ayrı optimize edilmesini sağlar. Böylece bakterilerin farklı ortam ihtiyaçlarının karşılanması daha kolay olur. Bu prosesler daha zor kontrol edilebildikleri için şok yüklere karşı daha az hassastır. İki fazlı anaerobik arıtma sisteminin avantaj ve dezavantajları tek fazlı sistemlerle birlikte karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.7'de verilmiştir (Tuluk, 2007).

Çizelge 2.7 Tek fazlı ve iki fazlı anaerobik arıtma sisteminin avantajları ve dezavantajları

	Avantajlar	Dezavantajlar
Tek Fazlı Sistemler	-Yatırım maliyetinin düşük olması -İşletiminin daha kolay olması	-Optimize olmamış mikrobiyal şartlar -Yük değişimlerine daha hassas -Stabilite kontrolü daha zor
Çift Fazlı Sistemler	-Kısa sürede devreye alma -Yüksek sistem stabilitesi -Optimize olmuş mikrobiyal şartlar -Daha küçük reaktör hacimleri	-İşletiminin ve kontrolün zor olması

Metanojenik arkelerin özelliklerine bağlı olarak üç farklı çalışma sıcaklığı vardır. Psikrofilik reaktörlerde sıcaklık 5 ile 20 °C arasında değişir. Bu reaktörler çoğunlukla toprak altına gömülü olarak kullanılmaktadır. Hidrolik bekletme süreleri 100 günden fazladır. Mezofilik anaerobik reaktörler en çok kullanılan, evsel, tarımsal ve endüstriyel atıkların kullanıldığı sistemlerdir. Pratikte mezofilik reaktörlerin iki avantajı bulunmaktadır. Bunların birincisi metanojenik arkelerin büyük kısmının mezofilik oluşudur. İkincisiyse düşük işletme maliyetlerinin olmasıdır. Ayrıca mezofilik reaktörlerin sistem stabiliteyi daha iyidir. Termofilik reaktörler 50–60 °C arasında işletilen, çoğunlukla ısı ve buhar kaynağına sahip olan endüstriyel sistemlerde uygulanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çalıştırılmaları nedeniyle daha fazla atık ve patojen giderilmesinin yanında, mezofilik reaktörlerden daha fazla biyogaz üretimi sağlamaktadırlar.

2.2.7. Anaerobik fermentasyonla biyogaz üretimi

Organik bir bileşiğin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için elektronlarını verme ve okside edilme yeteneğine sahip olması gerekir ve her bir oksidasyon reaksiyonunun bir redüksiyon ile eşleşmiş olması gerektiğinden, enerji kaynağından gelen elektronları almak için bir elektron akseptörü bulunması gerekmektedir. En yaygın terminal elektron akseptörü, bir elektron transport zincirinde yer alan bir sitokrom sistemi vasıtasıyla aktive edilmiş olan oksijendir. Oksijen elektronları aldığı zaman suya indirgenmiş olur. Elektron akseptörü olarak oksijenin kullanımına solunum denilmektedir. Oksijenin yerini alabilen diğer elektron akseptörleri nitrat, ferik demir, sülfat ve CO₂ gibi inorganik bileşikler ve fumarat gibi organik bileşiklerdir. Oksijenin yerine bu akseptörlerin

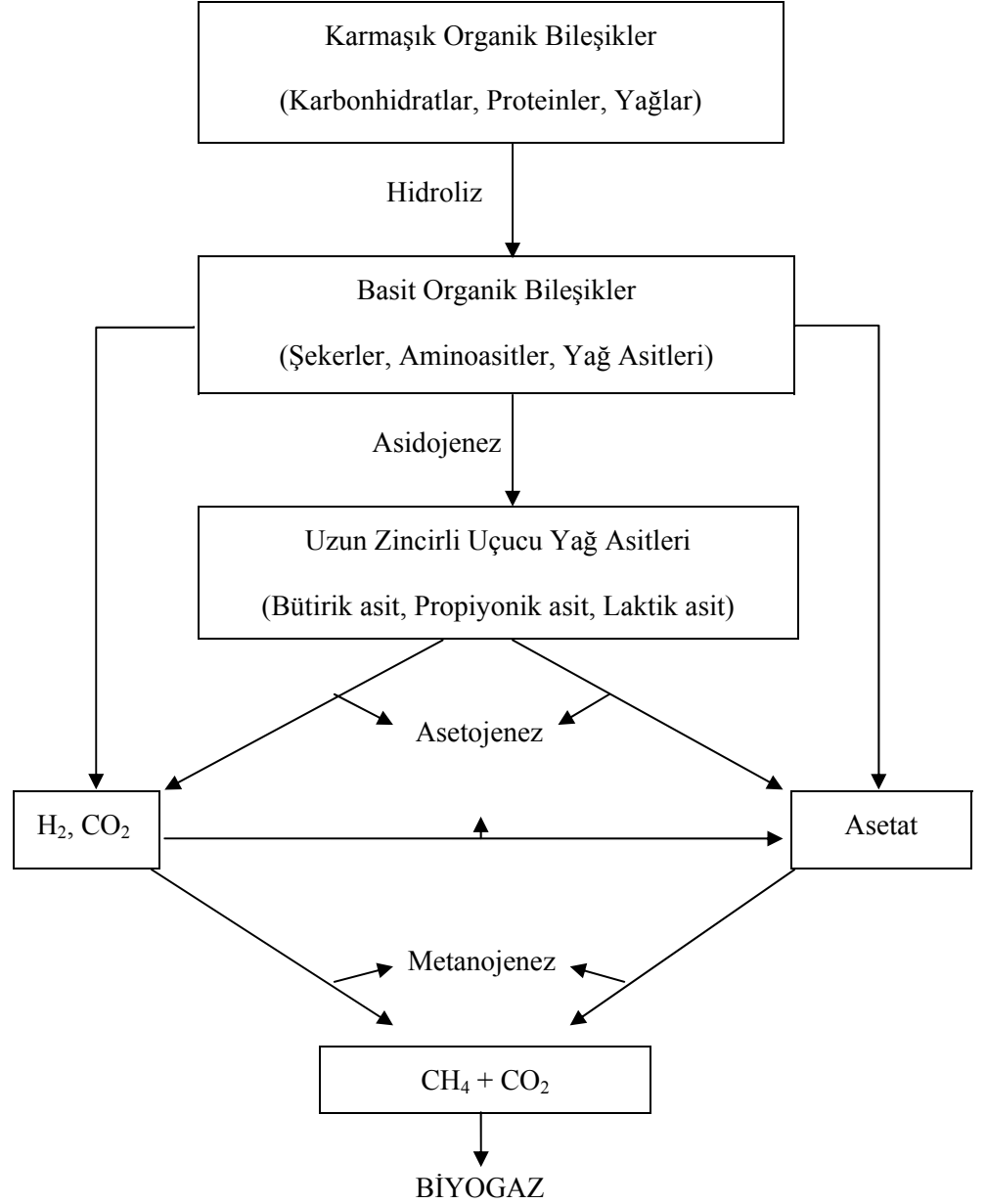
kullanımı ise ‘Anaerobik Fermentasyon’ olarak isimlendirilmektedir. Yani organik bileşikler, anaerobik fermentasyon olarak isimlendirilen proses ile elektron akseptörünün yokluğunda enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Anaerobik fermentasyon prosesinde organik bileşikler hem elektron dönörü hem de elektron akseptörü olarak iş görmektedir.

Kısaca anaerobik fermentasyon, organik maddelerin, anaerobik mikroorganizmalar tarafından oksijen yokluğunda daha küçük bileşenlerine ayrılması esasına dayanan ve bu sırada meydana gelen çok basamaklı biyokimyasal reaksiyonları içeren biyolojik bir süreçtir (Verma, 2002).

Metan fermentasyonu olarak da adlandırılan işlemde reaksiyon zinciri, aşağıda gösterildiği gibi 4 aşamadan oluşmaktadır (Deublein ve Steinhauser, 2008).

1. Hidroliz: Büyük moleküllü organik maddelerin, daha küçük moleküllü organik maddelere dönüşümü,
2. Asidojenez: Küçük moleküllü organik maddelerin asit bakterileri tarafından uçucu yağ asitlerine dönüşümü,
3. Asetojenez: Uçucu yağ asitlerinin asetik asit, hidrojen ve karbondioksit dönüşümü,
4. Metanojenez: H_2 , asetat ve CO_2 'nin metanojen arkeler tarafından metana dönüşümü.

Metan fermentasyonu aşamalarının şekilsel gösterimi ise Şekil 2.2’de belirtildiği gibidir (Gerrardi, 2003).



Şekil 2.2 Biyogaz üretim aşamaları

Bütün aşamalar birbirinden farklı mikroorganizma grupları tarafından, farklı çevresel ihtiyaçlarla gerçekleşir. Fakat bu aşamaların hepsi birbirine bağımlıdır. Bu bağımlılığın sebebi, bir mikroorganizma grubunun meydana getirdiği ürünleri bir başka mikroorganizma grubunun kullanmasıdır. Farklı mikroorganizma gruplarının bu ilişkileri sinerjizmdir. Sinerjizm Yunancada synergos: iş birliği, syn: ile trope: dönme kelimelerinin birleşimi ile sinerjik olma durumu anlamına gelen bir mutalistik ilişki çeşididir. Daha da açacak olursak iki farklı mikroorganizma grubu yalnız başlarına bir işi yapamıyor fakat bir arada olunca yapabiliyor ise bu, iki farklı mikroorganizma grubunun sinerjizmdir.

Sintrofi ise sinergizmin bir çeşididir. Trophé , “beslenme” anlamındadır ve kelime anlamı olarak ortak beslenme anlamına gelmektedir. Metanojenler asetik asit, formik asit, hidrojen gibi fermentasyon son ürünlerini metan ve CO₂'ye çevirirler. Metanojenler, etkin bir hidrojenaz enzim sistemine sahip olan asidojenlerin ürettikleri hidrojeni kullanabilme yeteneğindedir. Metanojenlerin oldukça düşük bir H₂ kısmi basıncında yaşayabilme yeteneğinde olmaları sebebiyle, fermentasyon reaksiyonlarının dengesi daha fazla okside olmuş son ürünlerin (format ve asetat) oluşumuna doğru kaymaktadır. Metanojenler tarafından, asidojenler ve diğer anaeroplardan ürettiği hidrojenin kullanımı interspecies hidrojen transferi olarak isimlendirilmektedir. Aslında metanojenik arkeler asidojenlerin büyümesini inhibe eden bileşikler üretilmektedir. Sonuç olarak metanojenler asidojenlerle sintrofik bir ilişki içindedirler (Doğan 1998).

2.2.7.1. Hidroliz

Hidroliz aşaması anaerobik fermentasyonun ilk aşamasıdır. Fermentatif bakteriler kompleks organik bileşikler direkt olarak hücrelerine absorbe edemedikleri için, fermentasyon öncesi hidrolitik enzimler aracılığıyla protein, yağ ve karbonhidrat gibi büyük moleküllü yapılar daha küçük yapı taşlarına parçalanırlar.

Genelde hidroliz hızı; organik materyalin boyutu, şekli, yüzey alanı, organik maddenin konsantrasyonu, enzim üretimi ve absorpsiyonuna bağlıdır (Chyi and Dague 1994). Büyük molekül yapısındaki maddeler, mikroorganizmaların bulunduğu ortamda biyokimyasal olarak daha zor ve daha uzun sürede parçalandığı için, anaerobik sistemlerde sistem verimini sınırlayan basamak hidroliz basamağıdır.

Besleme materyalindeki lignoselülozik maddelerin miktarı azaltılarak anaerobik fermentasyonun verimi arttırılabilir. Çünkü büyük moleküllü yapılar içerisinde selülozik yapıların hidrolizi, diğer karbonhidrat ve protein yapılarına göre daha uzun sürmektedir.

Yağlar çok yavaş hidrolize olduğundan, önemli miktarda yağ ve diğer yavaş hidrolize olan maddeler içeren atıkların anaerobik arıtımında hidroliz hız sınırlayıcı bir faktör olabilmektedir (Şen, 2010). Ayrıca lignin de oldukça kompleks bir maddedir ve rastgele moleküler yapısı nedeniyle anaerobik koşullarda hiç hidroliz olmaz veya tepkime hızı çok düşük olur.

Hidrolizin verimliliğini artırmak ve hidroliz basamağının süresini azaltmak için çeşitli önışlemlere başvurularak daha kısa zamanda ve daha verimli metan üretimi elde edilebilmektedir (Verma, 2002). Sistem verimini arttırmak için uygulanan önışlemleri 3 sınıfta toplayabiliriz. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve biyolojik önışlemlerdir. Fiziksel önışlem olarak öğütme ve ışın uygulamaları, kimyasal önışlem olarak da çeşitli asitler ve gaz uygulamaları yapılabilmektedir. Biyolojik önışlem olarak çeşitli mantar türlerinden yararlanarak önışlem yapılabilmektedir. Beyaz çürükçül mantar *Phanerochaete Chrysosporium* ve kahverengi çürükçül mantar türleri olan *Polyporus Ostreiformis* ve *Pleurotus Florida* mantarı, önışlemde kullanılabilir (Ghosh and Bhattacharyya, 1999).

2.2.7.2. Asidojenez

Hidroliz aşaması sonucu oluşan aminoasitler, şekerler ve yağ asitlerinin; organik asitlere, alkollere, CO₂ ve H₂'ye dönüştürülme evresine asidojenez adı verilmektedir (Juanga, 2005). Asidojenetik fermentasyon çoğunlukla zorunlu anaerobik olan bakteri gruplarıyla oluşur. Bazı fakültatifler oksidatif yolla organik maddeleri metabolize edebilirler (Arıkan, 2008). Asit oluşturan mikroorganizmalar ve oluşturdıkları asitler Çizelge 2.8'de verilmiştir (Yiğit, 2007).

Çizelge 2.8 Asit oluşturan mikroorganizmalar ve oluşturdıkları asitler

Mikroorganizma	Asit
<i>E.Coli, E.aerogenes</i>	Formik, asetik, bütandiol, asetoin, CO ₂ , H ₂
<i>Clostridia</i>	Valerik, bütirik, bütanol, aseton, CO ₂ , H ₂
<i>Propionibacteriae</i>	Propiyonik, CO ₂ , H ₂
<i>Lactobacillus, Streptococcus,</i>	Laktik, etanol, CO ₂
<i>Sacharomyces sp.</i>	Ethanol, CO ₂

Bu aşama sonucunda meydana gelen reaksiyonların bazıları standart koşullar altında endotermiktir ve asidojenik bakteriler düşük hidrojen kısmi basıncına ihtiyaç gösterirler. Hidrojen üreten asidojenik bakteriler, suda mevcut olan oksijenin kullanılmasında ve asetik asit üretiminde çok önemli bir rol oynarlar (Kalia, 2007). Burada meydana gelen uçucu yağ asitlerinin kompozisyonu; pH, sıcaklık, hidrolik bekletme süresi, organik yükleme hızı, karbonhidrat, protein ve yağların oranı, nutrientlerin uygunluğu ve kullanılan mikroorganizma tipine bağlı olarak değişmektedir (Pind et al.. 2003). Biyogaz sistemleri gibi karmaşık organik maddelerin anaerobik fermentasyonu sırasında, metan gazı üretiminde, asetat ara anahtar konumundadır (Schmidt et al 2000).

2.2.7.3. Asetojenez

Asetojenezde, asidojenik fazda oluşan ürünler, asetojenik faz bakterilerince substrat olarak kullanılır. Asetojenik bakteriler obligatör H₂ üreticileridir. Yaşamaları ve büyümeleri için gerekli olan enerjiyi, çok düşük H₂ konsantrasyonlarında alırlar (Deublein and Steinhauser, 2008). Bu fazda, asetojenik bakteri grupları uçucu yağ asitlerini; asetik asit, hidrojen ve karbondioksite dönüştürürler (Yu et al.. 2002). Diğer bir kısım asetojenik bakteri grubu ise karbondioksit ve hidrojeni kullanarak asetik asit oluşturmaktadır. Bu yolla oluşan asetik asit miktarı, diğer yola oranla daha azdır.

Asit oluşturan bakteriler anaerobiktirler ve asidik şartlarda büyürler. Asetik asit gibi uçucu yağ asit bakterilerinin büyümesi ve çoğalması için oksijene ve karbona ihtiyaçları vardır. Bakteriler çözeltide bağlı halde bulunan oksijeni kullanarak büyüme ve çoğalmalarını sağlarlar. Asit oluşturan bakteriler, metan oluşturan arkeler için anaerobik ortam oluştururlar (Sorensen, 2004).

Homoasetojenik bakteriler hem metan habercisi olan asetik asiti oluştururlar hem de H_2 'i kullanarak ortamda H_2 konsantrasyonunu dengede tutarlar. Bunlar metan üretim metabolizmasında rol oynarlar ve H_2 , CO_2 ve şekerler gibi çok karbonlu bileşikleri katabolize ederler (Arıkan, 2008).

Anaerobik fermentasyon sırasında reaktörde, asit üreten ve metan üreten arkelerin dışında sülfat indirgeyen bakteriler de bulunmaktadır. *Desulfovibrio* *Desulfuricans* gibi sülfat indirgeyici bakteriler, metan üreten arkeler gibi üremeleri ve gelişebilmeleri için aynı substrata ihtiyaç duyarlar. Asetojenez aşaması sonunda üretilen asetat için bu iki tür rekabet içine girerler. Sülfat indirgeyen bakteriler metan üreten arkelere göre ortamdaki düşük konsantrasyondaki asetatı kullanabilmektedirler (Gerrardi, 2003).

2.2.7.4. Metanojenez

Metan fermentasyonu anaerobik şartlar altında gerçekleşir. Metanojenez aşamasında, asetik asitin metanojen mikroorganizmalar tarafından parçalanması veya hidrojen ile karbondioksitin metanojen mikroorganizmalar tarafından CH_4 ve CO_2 'e dönüştürülmesiyle biyogaz üretilmektedir (Deublein and Steinhauser, 2008). Metan üreten arkelerin kullanılabilirleri besin maddeleri oldukça sınırlı olup bunlar asetik asit, hidrojen (H_2) ve tek karbonlu bileşiklerdir (Öztürk, 2005).

Genel olarak metanojenez safhası anaerobik fermentasyon için diğer bir hız sınırlayıcı safhadır. Bunun sebebi metan arkelerinin asit üreten bakterilere kıyasla daha uzun çoğalma süresine sahip olması ve metan arkelerinin ortam şartlarının değişikliğine karşı daha hassas olmasıdır. Bu yüzden bu aşamada tam olarak kontrol, sistem verimi açısından oldukça önemlidir. Ancak metan üretimi safhasının her zaman hız sınırlayıcı olması söz konusu değildir, bazen hidroliz safhası daha kritik olabilir (İleri, 2000).

İki grup metanojenik organizma metan üretiminde rol almaktadır. Birinci grup asetotrofik metanojenler olarak adlandırılır. Bu metanojenler asetatı, metan ve karbondioksit ayırırlar. Böylece asetotrofik metanojenler karmaşık moleküllerin biyogaza dönüştürülmesine bağlı olarak genellikle hız

sınırlayıcıdır (Arıkan, 2008). Methanosarcina ve Methanosaeta mikroorganizmaları asetatın metana direk dönüşümünde rol alırlar (Schmidt et al., 2000). Bu aşamada oluşan metanın %70'i asetatın dekarboksilasyonu, geriye kalanı ise hidrojen kullanan metan arkeleri tarafından CO₂'nin indirgenme reaksiyonları ile oluşmaktadır (Ardıç ve Taner, 2005).

İkinci grup metanojenler, hidrojenotrofik metanojenler olarak adlandırılır ve bunlar da hidrojeni elektron verici, karbondioksiti ise elektron alıcı gibi kullanarak metan üretirler. Anaerobik proseslerdeki asetojenler olarak adlandırılan bakteriler de karbondioksiti kullanarak hidrojen ve asetik asit formuna okside edebilirler. Anaerobik fermentasyonda üretilen metanın çoğu asetik asitten oluştuğu için hidrojen kullanan metanojenler ikincil öneme sahiptirler (Burton and Stensel, 2002). Ayrıca Hidrojen ve karbondioksitten metan üreten arkeler asetat kullananlardan daha hızlıdır (Arıkan, 2008). H₂ ve CO₂'den metan üreten arkeler, asetik asit kullanan arkelere oranla çok daha hızlı bir şekilde çoğalmaktadırlar. Dolayısıyla ortamda yeterli H₂ ve CO₂ olduğu ve H₂ kısmi basıncı da uygun olduğu sürece, bu yolla CH₄ üretimi devam eder (İleri, 2000).

Asetotrofik metanojenler ve hidrojenotrofik metanojenlerin meydana getirdiği kimyasal reaksiyonlar Çizelge 2.9'da verilmiştir (Popov, 2010).

Çizelge 2.9 Metanojenik arkelerin meydana getirdiği kimyasal reaksiyonlar

Fonksiyonel Basamak	Reaksiyon
Asetotrofik Metanojenez	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$
Hidrojenotrofik Metanojenez	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

2.2.8. Anaerobik fermentasyona etki eden parametreler

Anaerobik sistemlerde sistemin verimi hassas bir denge üstüne kuruludur. Bu dengenin sebebi anaerobik fermentasyonda birçok mikroorganizma grubunun görev almasındandır. Mikroorganizmalar üzerinde etkili olan faktörlerin en uygun olanları, konuyla ilgili yapılan çalışmalar ile belirlenmekte ve uygulanmaktadır. Fakat anaerobik sistemlerin işletimi ile ilgili faktörler, anaerobik fermentasyonda

kullanılan hammaddeye göre değişmekte ve anaerobik fermentasyonun veriminin artırılmasında bu faktörlerin optimum değerlerinin belirlenmesi daha da önem kazanmaktadır. Anaerobik fermentasyonu etkileyen bazı faktörler Çizelge 2.10'da verilmiştir (Deublein ve Steinhauser, 2008).

Çizelge 2.10 Anaerobik fermentasyon çevresel gereklilikleri

Parametre	Hidroliz / Asit Üretimi	Metan Oluşumu
Sıcaklık	25-35°C	Mezofilik: 32-42 °C Termofilik: 50-58 °C
pH	5,2-6,3	6,7-7,5
C/N oranı	10-45	20-30
Kuru madde oranı	< %40	< %30
Redoks potansiyeli	(+400) – (-300) mV	< -250 mV
Gerekli C:N:P:S oranı	500:15:5:3	600:15:5:3
İz elementler	Özel ihtiyaç yoktur	Gerekli: Ni, Co, Mo, Se
mV: Mili volt		

2.2.8.1. Sıcaklık

Anaerobik fermentasyon 3-70 °C sıcaklık aralığında gerçekleşebilmektedir (Kossmann and Pönitz, 1999). Anaerobik fermentasyonda ortam sıcaklığının yükselmesi biyokimyasal reaksiyonların hızını arttırır. Bunu sebebi, anaerobik fermentasyonda meydana gelen olayların enzimler tarafından kontrol edilmesi veya enzimlerin katalizatör görevi görmesidir. Enzimlerin etkilerinin ve enzim miktarının sıcaklığa bağımlı olması nedeniyle, anaerobik fermentasyon sıcaklığa bağımlıdır.

Büyük sıcaklık değişimleri anaerobik fermentasyon üzerinde toksik etkiye neden olmaktadır. Ani sıcaklık değişimleri metan arkelerini büyük oranda etkiler. Eğer günlük sıcaklık değişimleri 5°C'den fazlaysa, metan arkeleri faaliyetlerini durdurur ve asitleştirme evresi devam eder. Bu sebeple ortamın pH değeri düşer (Ahn and Forster, 2002). Yani ortam sıcaklığının yükselmesi, asit bakterilerinin metan arkelerinden daha hızlı asit üretmesine neden olur ve mikroorganizmaların arasındaki dengeyi bozarak ortamda asit birikmesine yol açabilir (Alvarez, 2003). Sıcaklığın değişimi ile anaerobik fermentasyondaki bakteri gruplarında değişme olabilir. Bu yüzden reaktörlerin sıcaklığı mümkün olduğu kadar sabit tutulmalıdır.

Mezofilik fermentasyon yapan bakteriler için ideal sıcaklık 32-42 °C arasındadır. Mezofilik fermentasyonda izin verilen saatlik sıcaklık dalgalanması ± 1 olmaktadır. Ayrıca mezofilik bakteriler, ani sıcaklık artışına ani sıcaklık düşüşünden daha çok tepki vermektedir (Ahn and Forster, 2002).

Metan arkeleri sıcaklık tercihlerine göre 4 sınıfa ayrılmışlardır. Bunlar psikrofilik, mezofilik, termofilik ve hipertermofiliktir. Metan arkeleri sıcaklık aralıkları Çizelge 2.11’de gösterilmiştir (Gerrardi, 2003). Metan arkelerinin cinslerine göre optimum büyüme sıcaklıkları ise Çizelge 2.12’de gösterildiği gibi farklılık göstermektedir (Gerrardi, 2003).

Çizelge 2.11 Metanojenik arke türleri için sıcaklık bölgeleri

Arke Grubu	Sıcaklık Aralığı (°C)
Psikrofilikler	5–25
Mezofilikler	30–37
Termofilikler	50–60
Hipertermofilikler	>65

Çizelge 2.12 Metanojenik arke cinsler için optimum büyüme sıcak aralıkları

Cins	Sıcaklık Aralığı (°C)
<i>Methanobacterium</i>	37–45
<i>Methanobacterium</i>	37–40
<i>Methanosphaera</i>	35–40
<i>Methanothermus</i>	83–88
<i>Methanococcus</i>	35–40
	65-91
<i>Methanocorpusculum</i>	30–40
<i>Methanoculleus</i>	35–40
<i>Methanogenium</i>	20–40
<i>Methanoplanus</i>	30–40
<i>Methanospirillum</i>	35–40
<i>Methanococcoides</i>	30–35
<i>Methanohalobium</i>	50–55
<i>Methanohalophilus</i>	35–45
<i>Methanolobus</i>	35–40
<i>Methanosarcina</i>	30–40
	50-55
<i>Methanotherix</i>	35–50

Termofilik fermentasyondaki bakteriler için ideal sıcaklık 50-58°C arasındadır. Termofilik reaktörlerde saatlik izin verilen maksimum sıcaklık dalgalanması ise 0,5 °C dir. Bu reaktörlerde 3°C'lik sapmalar sistemin inhibe olmasına neden olmaktadır (Marchaim, 1992). Bundan dolayı termofilik reaktörlerde daha hassas sıcaklık kontrol yöntemlerine ihtiyaç vardır ve bu gereksinim yatırım maliyetinin artmasına neden olmaktadır (Anonymous, 2002b).

Termofilik reaktörlerde, metan arkeleri için kısa süreli sıcaklık artışı kısa süreli sıcaklık düşüşünden daha fazla etki etmektedir. 50 °C reaktör sıcaklığında yapılan bir çalışmada, günlük 10 °C sıcaklık dalgalanması biyogaz üretiminde %12'lik bir düşüşe neden olduğu bildirilmiştir (El-Mashad et al., 2004).

2.2.8.2. pH değeri ve alkalinite

pH, çözeltinin asit veya baz olma özelliğinin şiddetini gösteren bir terimdir. Çözeltide bulunan H^+ iyonu konsantrasyonunu ve daha kesin bir ifade ile hidrojen iyonunun aktivitesini göstermektedir. Bütün canlı hücrelerin iç ortam pH'ı 7 civarındadır. Asit üreten bakterilerin 5,5 gibi düşük pH'da faaliyet göstermesine karşın pH değeri 6'nın altına düşerse metan arkeleri ölürler. pH değeri 8'in üstünde olursa proteinlerin bozunması sonucu oluşan amonyak, mikroorganizmalar üzerinde zehirlenmeye neden olur (Mutlu, 2003).

Anaerobik fermentasyonda tamponlama kapasitesi genellikle alkalinite olarak ölçülmekte ve en baskın tamponlama sistemi olarak bilinen bikarbonat alkalinitesi kullanılmaktadır.

Fermantörlerde pH düştüğü zaman iki yaklaşım uygulanır. Birinci yaklaşımda organik madde beslemesi kesilmelidir. Böylece ortamda metanojenik mikroorganizmaların konsantrasyonu artırılarak yağ asidi konsantrasyonu azaltılabilir. pH kabul edilebilir seviyeye yükseldikten sonra (6,8 civarı) atık beslemesine tekrar devam edilir. İkinci yaklaşım, pH'ı yükseltmek ve tamponlama kapasitesini artırmak için ortama kimyasal madde ilave edilmesidir. Kimyasal madde ilave etmenin en önemli avantajı, pH'ı derhal kararlı hale getirebilmesidir. pH'ı yükseltmek için kimyasal madde olarak genellikle kireç kullanılır. Ancak

kireç, kalsiyum karbonat oluşumuna neden olduğundan alternatif olarak sodyum bikarbonat da kullanılabilir (Öztürk, 2005).

2.2.8.3. C/N oranı

Organik maddelerdeki karbon, anaerobik bakterilerin enerji ihtiyacı için gereklidir. Karbondan başka en önemli besi maddeleri azot ve fosfordur. Azot bakterilerin büyümesi ve çoğalması için gereklidir (Öztürk, 2005).

Hayvan gübresinden biyogaz üreten atıklarda karbon/azot (C/N) oranı 15/1 ile 30/1 arasında değişir. Çoğu taze hayvan gübreleri bu oranı sağlar. C/N oranı 15/1 ile 30/1' i sağlıyorsa hayvan gübresini ayrıca ayarlamaya gerek yoktur. Bu oranlar hayvansal atıklarda istenilen aralıkta bulunurken bazı tarımsal atıklarda bu oran istenilen aralıkta değildir. Bu oranı sağlamak için diğer organik atıklarla karıştırma yapılabilir. Çeşitli hayvan gübrelerine ve evsel/tarımsal atıklara ait kuru bazda C, N, C/N oranı ve nem miktarları Çizelge 2.13'de verilmiştir (Öztürk, 2005).

Çizelge 2.13 Çeşitli gübrelerin C/N oranı

Gübre	C%	N%	C/N Oranı	Taze Gübre Nem Oranı(%)	Su ile Seyreltme
Sığır Gübresi	30	1,66	18	80–85	1:1
Koyun Gübresi	83,6	3,80	22	75–80	1:1
Kümes Hayvanı Gübresi	87,5	6,55	14	70–80	1:3
Domuz Gübresi	76	3,8	20	75–80	1:2
At Gübresi	33,4	2,3	15	80–85	2:3
Kaz Gübresi	54	2	27	70–80	2:3
Güvercin Gübresi	50	2	25	70–80	1:3
İdrar	15	15	1	90–95	-
Kan	36	12	3	90–95	-
Balık Atığı	56	7	8	55–75	-

Substrattaki çok düşük C/N oranı NH₃ üretimini yükseltir ve metan üretimini inhibe eder. Çok yüksek C/N oranı ise azot eksikliği anlamındadır, bu da protein üretimi için olumsuz etki yapar. Sığır gibi geviş getiren hayvanların

atığında azot daha az bulunmaktadır. Çünkü sindirim sırasında bakteriler azotun bir bölümünü kullanmaktadırlar (Fry, 1973).

2.2.8.4. Karıştırma

Biyogaz üretimi için kullanılan birçok atık, fiziksel özelliklerinden dolayı reaksiyon sırasında diğer atıklarla bire bir temas etmesi için karıştırılmalıdır. Reaktördeki atığın karıştırılmasının birçok avantajları vardır. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir;

- Metan arkeleri tarafından üretilen biyogazın çıkışını kolaylaştırmak,
- Bakteri popülasyonu ile taze atığın karışması ile reaksiyonu hızlandırmak,
- Fermentasyon sırasında atığın üst yüzeyindeki köpük oluşumunu ve atığın içindeki küçük partükülerin biyogaz reaktörünün taban kısmına çökmesini engellemek,
- Reaktördeki ölü alanı, en aza indirmek,
- Reaktördeki atığın sıcaklık dağılımını eşitlemek,
- Atığın içindeki bakteri popülasyon yoğunluklarını düzenlemek (Kossmann and Pönitz, 1999).

Yukarıda sıralanan işlevlerin verimliliğini artırmak için uygun bir karıştırma elemanının seçimi önem kazanmaktadır. Modern biyogaz tesislerinde, daldırmalı motorlara bağlı mekanik tip karıştırıcılar, hidrolik karıştırma sağlayan pompalama sistemleri veya gaz enjeksiyonu ile oluşan pnömatik karıştırma ve mekanik karıştırma sistemleri kullanılmaktadır.

2.2.8.5. Toplam katı ve uçucu katı madde içeriği

Biyogaz üretiminde kullanılan materyalin toplam katı madde içeriğindeki artış, metan arkelerinin aktivitesini kademeli olarak yavaşlatır ve üretilen biyogazın kalitesi düşer (Kossmann and Pönitz, 1999). Anaerobik fermentasyon ortamındaki atığın katı madde oranı çok yüksek olursa karıştırma işlemi zor olur ve karıştırma için harcanan enerji yükselir.

Katı madde oranının çok düşük olması ise mikroorganizmalar tarafından tüketilecek substrat miktarının az olması anlamına gelmektedir ve dolayısıyla bu durumda da biyogaz üretim miktarı düşer.

Uçucu katı madde ise biyogaz üretiminde biyogaz veriminin ölçümündeki en önemli parametredir. Çeşitli materyallerin toplam katı, uçucu katı oranları ve biyogaz verimleri aşağıdaki Çizelge 2.14’de verilmiştir (Koçar vd.. 2010).

Çizelge 2.14 Çeşitli materyallerin TK, UK oranları ve biyogaz verimleri

Materyal	TK (%)	UK/TK (%)	Biyogaz Verimi (L/kgUK)
Sığır Atığı	5–25	75–85	200–350
Tavuk Atığı (Yumurta)	10–35	70–75	310–620
Tavuk Atığı (Et)	50–90	60–80	550–650
Küçükbaş Hayvan Atığı	30	20	90–310
Domuz Atığı	3–16	70–80	250–550
Buğday Samanı	70–90	85–93	200–300
Mısır Artığı	80	91	350–480
Pirinç Artığı	89	93	170–280
Çim	20–25	89–90	280–550
Sebze Atıkları	5–20	75–86	300–400
İnsan Atığı	20–27	75	310–400
Süt Prosesi Atığı	8–12	90	350–800
Konsantre Süt Prosesi Atığı	20–25	90	800–950
Meyve Artıkları	15–20	75	250–500
Yemek Atıkları	10–18	80–95	500–600

2.2.8.6. Hidrolik bekletme süresi

Hidrolik bekletme süresi, biyogaz reaktöründeki organik maddelerin bakteriler tarafından fermente edilmesi sonucu biyogaz üretilmesi için gerekli olan süre olarak tarif edilir (Deublein and Steinhauser, 2008). Eğer bu süre çok kısa olursa atık reaktör içinde tamamen parçalanamadan atılır. Ayrıca metanojenik arkeler çoğalabilmeleri için yeterli zamanı ve gerekli substratı bulamaz ve biyogaz üretimi düşer (Gerrardi, 2003).

Fermentör sıcaklığı arttıkça hidrolik bekleme süresi düşer. Çünkü biyokimyasal reaksiyonlar yüksek sıcaklıkta daha kısa sürede gerçekleşir. Bu yüzden hidrolik bekleme süresini, fermentasyonda uygulanacak sıcaklığa göre belirlemek gerekir (Deublein and Steinhauser, 2008).

2.2.8.7. Organik yükleme hızı

Organik yükleme hızı, birim hacim fermentöre günlük olarak beslenen organik madde miktarı olarak tarif edilir. Organik yükleme hızı, sıcaklığa, atıktaki organik kuru madde miktarına ve bekleme süresine bağlıdır (Öztürk, 2005).

Yükleme oranı, fermentöre günlük olarak beslenen uçucu katıların miktarının belirlenmesini sağladığı için anaerobik fermentasyon için önemli bir parametredir (Igoni et al., 2008).

Yükleme miktarı kuru madde miktarının %30'unu geçmemelidir. Çünkü çok düşük su içeriğinde hücrelerin büyümesi gecikir ve atığın karışması zorlaşır. Çok düşük yükleme miktarlarında ise proses çalışır fakat çok fazla su geçişi olacağından ekonomik olmaz (Deublein and Steinhauser, 2008).

2.2.8.8. Köpüğün etkisi

Özellikle besleme materyalinin bir parçalayıcıdan geçirilmeden reaktöre verilmesinde köpük oluşumuyla karşılaşılır. Bu materyaller pompa ve borularda tıkanıklık ve sorun oluşmasına neden olurlar (Eryaşar, 2007).

Köpük oluşumu, sıcaklıkla veya atığın bekleme süresinin uzatılmasıyla azaltılabilir. Anaerobik reaktörde sıcaklık, köpük oluşumunu doğrudan çamur partiküllerine gaz kabarcıklarının adsorbsiyon etkisi ve dolaylı olarak ayrışma şeklinde etkileyebilir. Bununla birlikte yüksek köpüklü çamur, gaz üretiminin varlığında ortaya çıkar. Atığın bekleme süresinin aynı zamanda yağların konsantrasyonu üzerinde bir etkisi vardır. Çamur partiküllerini adsorblamaya ve yüzmeye meyillidir. Yağ gideriminin arttırılmasıyla beraber köpük oluşumu düşmektedir (Halalshah et al., 2005).

2.2.8.9. Basınç

Reaktör içerisinde oluşacak basıncın anaerobik bakterilere ve dolayısıyla biyogaz üretim verimine etkisi söz konusudur. Literatürde konuyla ilgili olarak 0,75-1,5 kPa mutlak basınç aralığının, biyogaz üretimi için ideal olduğu ve bunun üzerindeki basınçlarda üretimin zorlaşacağı belirtilmektedir. Fakat özellikle büyük reaktörlerin alt kısmında bulunan metan arkeleri oldukça büyük hidrolik basınç altında faaliyetlerini sürdürmektedir ve bir performans düşüklüğü rapor edilmemiştir. Özellikle reaktör içerisindeki basınç değişimlerinden, toksik etki yaratacağı için kaçınılması gerektiği vurgulanmaktadır. Basınç yükseldiğinde metana göre 40 kez daha fazla çözünebilirlik özelliğine sahip CO₂'nin sıvı içerisindeki konsantrasyonu artmaktadır. Bu yüzden biyogaz içerisindeki metan oranı da yükselmektedir (Eryaşar ve Koçar 2009).

2.2.8.10. Redoks potansiyeli

Redoks potansiyeli, indirgenen ve yükseltgenen organik maddelerin değişimini izlemeye yarayan basit bir analizdir. Anaerobik fermentasyonun aksamaması için redoks potansiyelinin -200 ile -400 Mili volt arasında olması gerekir. Ortamdaki çözülmüş oksijen miktarının yükselmesi, redoks potansiyelinin artmasına ve anaerobik aktivitenin yanı sıra asetojenin ve metanojenin sekteye uğramasına yol açmaktadır (Gerrardi, 2003).

2.2.8.11. Amonyak

Atıkların anaerobik fermentasyonu sırasında, hidroliz sonucu organik azot bileşeninin de dönüşümüyle toplam amonyak azotu kritik seviyelere ulaşabilir. Amonyak, anaerobik mikroorganizmalar için gerekli bir makro besin maddesi olmakla beraber, yüksek konsantrasyonlarda ortamın pH ve sıcaklığının da bir fonksiyonu olarak inhibisyona yol açabilir. Amonyak inhibisyonu, özellikle metanojenik mikroorganizmalar üzerinde inhibisyona neden olarak, biyogaz üretimini önemli oranda düşürebilmektedir. Biyogaz üretiminin düşmesi karbonlu organik madde giderimini olumsuz yönde etkileyerek sistemin verimini azaltır (McCarty, 1964).

Amonyak azotunun formu olan serbest amonyak (NH_3) ile amonyum iyonu (NH_4^+) anaerobik reaktörde denge halinde bulunmaktadır.

Toplam amonyak azotunun 50-200 mg/l seviyelerinde anaerobik mikroorganizmalar için yararlı bir makro besi maddesi, 1500-3000 mg/l seviyelerinde $\text{pH} > 7,4$ için inhibitör, 3000 mg/l'den yüksek konsantrasyonlarda ise pH 'dan bağımsız olarak toksik etki gösterdiğini belirlemişlerdir. Diğer taraftan bazı araştırmacılar ise $\text{pH} > 7,5$ seviyelerinde 1500 mg/l'den oldukça yüksek toplam amonyak azotu konsantrasyonlarında yeterli anaerobik arıtmanın sağlandığını rapor etmişlerdir (Özeldem ve Öztürk 2006).

Amonyak miktarı sığır atıklarında 3-5 g/kg iken tavuk atıklarında 15-20 g/kg'a çıkmaktadır. Tavuk atığında protein ve amino asitlerin fazla olmasından kaynaklanan yüksek azot oranı, amonyumun toksik etki yapmasına neden olmaktadır (Eldem et al.. 2004).

2.2.8.12. Toksisite

Anaerobik fermentasyonda her türlü madde, çeşitli konsantrasyonlarda mikroorganizmaların çoğalmalarını engelleyerek toksik etki gösterebilir. Ağır metaller, oksijen, sülfid, organik asitler mikroorganizmaların çoğalmalarını inhibe edebilir (Hwu and Lettinga, 1997). Anaerobik fermentasyonda; sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt gibi minerallerin az miktarda bulunması bakterilerin büyümeleri için gerekirken, fazla miktarlarda buldukları zaman toksik etkiye neden olurlar. Ağır metal zehirlenmesi birçok anaerobik proses için problemdir. Yine çinko, bakır, nikel, krom, kurşun gibi ağır metaller çok az miktarlarda mikrobiyal büyümeyi önemli ölçüde arttırırken, yüksek konsantrasyonlarda ise toksiktirler (Karri et al.. 2006).

Toksik maddeler, reaktör için kullanılan atıklardan gelebildiği gibi, reaktör içerisinde meydana gelen biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda da oluşabilmektedir. Ayrıca toksik olan bir madde çözünme sonucu zamanla toksik olmayan forma da dönüşebilmektedir.

Manganez, demir, bakır, çinko gibi bazı metaller mikroorganizmalar için gerekli mikronutrientler olmasına karşın cıva, kadmiyum ve kurşun gibi bazı metallere ise mikroorganizmalar hiç ihtiyaç duymazlar.

Aşırı uçucu yağ asiti birikimi metan arkelerini inhibe edebilir, çünkü yüksek hidrojen seviyeleri propiyonik ve butirik asit indirgeyen asetojen bakterileri inhibe edebilir (Angelidaki et al.. 2002).

Yüksek sülfürlü materyallerin beslenmesi durumunda, H₂S in oluşumu artar ve toksik etkiye neden olur. Yüksek katı ile çalışan reaktörlerde, amonyak ve H₂S konsantrasyonu da yüksek olacağı için toksik etki muhtemeldir. Bu yüzden sulandırmanın pozitif etkisi vardır (Eryaşar, 2007).

Reaktördeki mikroorganizmaların toksik maddeler tarafından inhibisyonu, toksik maddelerin konsantrasyonlarına göre anlaşılabilir. Eğer, hidrojen kısmi basıncı, alkalinite, pH'da meydana gelen azalma ve uçucu yağ asiti konsantrasyonundaki artma dışında hala biyogaz üretiminde azalma varsa, reaktördeki amonyak, ağır metal, iyonlar, antibiyotik, deterjan ve organik solvent içeriklerinin araştırılması gerekir (Gerrardi, 2003). Bazı kimyasal ve elementlerin anaerobik fermentasyon için inhibisyon ve toksik sınır değerleri Çizelgede 2.15'de verilmiştir (Koçar vd.. 2010). Ayrıca biyogaz besleme materyallerinden yaprak, saman ve bahçe atıklarındaki insektisit, fungusit, herbisit gibi pestisit kalıntıları da biyogaz üretimini azaltıcı faktörlerdendir (Mitchell and Gu, 2010).

Sığırlara verilen lasalocid ve salinomycin gibi antibiyotikler, termofilik şartlarda anaerobik fermentasyon üzerinde önemli bir etki yaratmamıştır. Fakat diğer bir antibiyotik olan monensin verildiğinde, mezofilik ve termofilik anaerobik fermentasyon tamamen durmakta ve metan üretiminin tekrar başlaması için yaklaşık 40 gün gerekmektedir. Reaktör malzemesi veya parçalarında galvaniz çelik kullanılırsa, metan arkeleriyle temasın kesilmesi gerekmektedir. Çünkü içerdiği çinko, metan arkelerinin ölmesine neden olabilmektedir (Eryaşar, 2007)

Çizelge 2.15 Bazı kimyasal ve elementlerin anaerobik fermentasyon için inhibisyon ve toksik sınır değerleri

Madde	İnhibisyona Başlama	Toksik Sınır
Amonyak	80 mg/l	150 mg/l
Amonyum	1500–10000 mg/l	30000 mg/l
Uzun Zincirli Yağ Asitleri	12mM (C12-C13)	-
H ₂ S	50 mg/l	1g/l
S	100 mg/l	-
Na ₂ S	150 mg/l	600 mg/l
Na	5000-30000 mg/l	60000 mg/l
K	2500-5000 mg/l	-
Mg	1000-2400 mg/l	-
Ca	2500-7000 mg/l	-
Fe (karbonat formu)	1750 mg/L	-
Cu	5-300 mg/L	170-300 mg/L
Zn	3-400 mg/L	250-600 mg/L
Ni	10-300 mg/L	30-1000 mg/L
Cr	28-300 mg/L	500 mg/L
Cd	70-600 mg/L	20-600 mg/L
Pb	8-340 mg/L	340 mg/L
Mn	1500 mg/L	-
Kloroform	40 mg/L	-
Formaldehit	100 mg/L	1200 mg/L
Eten ve Terpenler	1-50 mg/L	-

2.2.8.13. Nutrientler

Karbon mikroorganizmaların temel yapı taşı olduğu için protein, yağ ve karbonhidratların temel yapı taşıdır. Mikroorganizmalar azotu protein, enzim ve nükleotid yapısında kullanırlarken, fosfor ise nükleik asitlerin yapısında kullanılır. Kükürt bakterinin sahip olduğu protein ve enzimlerin yapısında bulunmaktadır.

Anaerobik reaktörlerde mikroorganizmaların biyokütle sentezi yapabilmesi için ortamda besin maddelerinin mevcut olması gerekmektedir. Mikroorganizmalar hayatta kalmak için minimum konsantrasyonlarda karbon, azot, fosfor, kükürt gibi makronutrientlerin yanı sıra Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo, Se ve W gibi iz elementlere de yani mikronutrientlere de ihtiyaç duyar. Bu

nedenle bakteri türüne göre ihtiyaç duyulan iz elementlerin de reaktörde bulunması gerekir.

Hayvansal atıklarda, besin maddeleri yeterli derişimde ve uygun besin maddesi oranlarında bulunmaktadır. Ancak saman ve ot gibi bazı tarımsal atıklarda elementlerden bazıları yeterli miktarlarda bulunmamaktadır. Bu yüzden anaerobik fermentasyon sistemlerinde, element derişimleri kullanılan hammaddeye göre ayarlanmalıdır (Lapp at al.. 1975).

Mikronutrient içerisindeki elementler ve özellikle de iz elementler bazı hücre yapıları için ve enzimler için önemlidir. Çizelge 2.16'da anaerobik fermentasyon için gerekli mikronutrient konsantrasyonlarıyla beraber işlevleri de verilmiştir (Deublein and Steinhäuser, 2008).

Çizelge 2.16 Bazı elementlerin kaynakları ve bakterilerdeki işlevleri

Element	Kaynak	Metabolizma görevi	Esasîyel Değerleri
K	K⁺	Hücrenin inorganik katyonu ve privat kinaz için kofaktör	200–400 g/l
Mg	Mg²⁺	Bazı enzimler için kofaktör, hücre duvarı ve membranı, ribozom ve fosfat esterlerinde bulunur	75–150 g/l
Ca	Ca²⁺	Ekzoenzimlerde hücre duvarında ve endosporlarda yer alır.	100–200 g/l
Fe	Fe²⁺ Fe³⁺	Sitokromlarda, ferrodoksin ve diğer demir-kükürt proteinlerinde; bazı dehidrataz enzimleri içinde kofaktördür	1–10 mg/l
Cu	Cu²⁺	Sitokrom oksidaz, nitrit redüktaz yapısında bulunur, asetojenik bakteriler için esansiyeldir	
Zn	Zn²⁺	Alkol dehidrogenaz-alkalin fosfataz, aldolaz, RNA ve DNA polimeraz yapısında bulunur. asetojenik bakteriler için esansiyeldir.	
Mn	Mn²⁺	Bakteriyel ve mitokondrial superoksit dismutaz, PS II de bulunur.	0,005–50 mg/l
Ni	Ni²⁺	Üreaz, hidrogenaz ve F420 yer alır.	0,005–0,5 mg/l
Co	Co²⁺	Koenzim B12 içeren enzimlerde bulunur.	0,01 g/l
Mo	MoO₄²⁻	Nitrat redüktaz, nitrojenaz,, format dehidrogenaz enzimlerinde bulunur.	0,05 mg/l
Se	SeO₃²⁻	Glisin redüktaz ve format dehidrogenazda vardır	0,008 mg/l
W	WO₄²⁻	Bazı format dehidrogenazlarda bulunur.	

2.3. Biyogazın arıtılması

Biyogaz üretim tesislerinden üretilen biyogazın içeriğinde ağırlıklı olarak CH_4 ve CO_2 ile az miktarda H_2S ve NH_3 varken eser miktarlarda da H_2 , N_2 , CO , O_2 , aromatikler, halojenli bileşikler, siloksanlar ve su buharı vardır. Ayrıca biyogaz toz partikülleri de içerebilir (Zicari, 2003).

Biyogazın ısı değerinin artmasında, taşınabilir hale gelmesinde, motorlu taşıtlarda kullanılabilmesinin yanı sıra yüksek basınç altında depolama gücünü oluşturan, nakil sistemlerinde korozyona neden olan ve biyogaz içerisinde enerji seyreltici olan gazların biyogazdan arındırılması gerekmektedir.

Besleme materyali hayvansal ve bitkisel yağlardan oluşmuyor ise, elde edilen biyogazın CH_4 oranının %70'in üzerinde olması teorik olarak mümkün değildir. Bu değer üzerinde metan gazı üretilen sistemler, ancak besleme materyallerinin CO_2 'yi absorblaması ile oluşabilmektedir (Krich et al., 2005).

Biyogaz içerisindeki H_2S (hidrojen sülfür) gazı, gaz motorlarının mekanik parçalarında korozyona neden olduğu için giderilmelidir. Ancak biyogazın doğal gaz hattına verilebilmesi ve motorlu araçlarda kullanılabilmesi için biyogazın içerisindeki H_2S ile birlikte CO_2 gazının da ayrıştırılması gerekmektedir (Dirkse, 2007).

Biyogazda bulunan su buharı, hidrojen sülfür veya amonyak ile birlikte gaz şebekesine verildiğinde veya motorlu taşıtlarda kullanıldığında korozif etki yaparak sistemlere büyük zarar vermektedir. Bu yüzden su buharının biyogazdan giderilmesi gereklidir. Çizelge 2.17'de çeşitli ülkelerin standartlarında gaz şebekesi içerisindeki izin verilen maksimum nem miktarları verilmiştir (Anonymous, 2008).

Ayrıca biyogaz içinde az miktarlarda da olsa yağ ve katı partiküller bulunmaktadır (Kossmann and Pönitz, 1999). Biyogaz içindeki bu toz parçacıkları ve yağ partikülleri kağıttan yapılmış 2-5 μm boyutunda gözenekli filtrelerden geçirilerek arıtılabilir (Persson et al., 2006).

Çizelge 2.17 Çeşitli ülke standartlarında gaz şebekesi içerisindeki izin verilen maksimum nem miktarları

Ülke	Maksimum nem konsantrasyonu
İsviçre	60% nem
Fransa	-5°C çığ noktası
İsveç	Çığ noktası=çevre sıcaklığı -5°C, maks. 32 mg/nm ³
Almanya	Çığ noktası<çevre sıcaklığı
İngiltere-Kolombiya	65 mg/nm ³
Michigan (A.B.D.)	Yoğunlaşma olmamalı

Biyogaz içerisindeki NH₃ (amonyak) bileşikleri azot oksit oluşumuna yol açar. Gaz motorlarında kabul edilebilir maksimum amonyak konsantrasyonu 131 ppm'dir. İsveç'teki gaz şebekeleri için biyogazda olması gereken maksimum amonyak konsantrasyonu ise 26 ppm'dir (Benjaminsson, 2008).

Siloksanlar; gıda katkı maddeleri, sabunlar, deodorantlar ve kozmetik maddelerden kaynaklanmaktadır. Siloksanlar genellikle atık su arıtma tesislerinde etkili olurlar ve aktif karbon arıtma tekniğiyle giderilirler (Persson et al., 2006).

Halojenli hidrokarbonlar, organik atıklardan üretilen biyogaz içeriğinde, atık su arıtma tesislerinden üretilen biyogazdan daha çok bulunmaktadır. Halojenli hidrokarbonlar korozif etkiye neden olabileceği gibi, dioksinlerin ve furanların (heterosiklik aromatik organik bileşik) oluşumuna yol açmaktadır. Halojen hidrokarbonlar aktif karbon arıtma tekniğiyle biyogazdan giderilmektedir (Persson et al., 2006).

Biyogaz içeriğinde bulunan ve kirletici olarak tabir edilen CO₂, H₂S, amonyak ve halojenli hidrokarbonlar çeşitli yöntemlerle ayrı ayrı arıtılabildikleri gibi, aynı proses ile de arıtılabilmektedir. Bu kirleticiler ve arıtma yöntemleri Çizelge 2.18'de verilmiştir (Staudt, 2006).

Çizelge 2.18 Biyogaz kirleticileri ve arıtım yöntemleri

Arıtılan Bileşik	Arıtma yöntemi
Hidrojen sülfür	Aktif karbon ve su ile yıkama
Karbondioksit	PSA yöntemi, su ile yıkama ve membran yöntemi
Amonyak	Aktif karbon ve su-asitle yıkama
Halojenli hidrokarbonlar	Organik solüsyon ile yıkama

Biyogaz arıtım yöntemleri, genel olarak fiziksel arıtım, kimyasal arıtım ve biyolojik arıtım olarak üç kategoriye ayrılmaktadır. Fiziksel arıtım yönteminde su veya çeşitli solventler kullanılır. Kimyasal arıtım yöntemlerinde çeşitli kimyasallar ve biyolojik arıtım yöntemlerinde ise biyolojik metotlar kullanılmaktadır.

Biyogaz arıtımında CO₂ ve H₂S arıtımı için ayrı ayrı arıtım metotları uygulanabileceği gibi, aynı metotla hem CO₂ arıtımı hem de H₂S arıtımı gerçekleştirilebilir. Ayrıca üretilen biyogazın arıtılması yerine, biyogaz üretimi sırasında biyolojik yöntemler uygulanarak da istenmeyen bileşiklerin oluşması engellenebilmektedir (Strevett et al.. 1995).

2.3.1. CO₂ giderimi

Biyogazın içerisindeki CO₂'nin arıtılması aynı zamanda biyogazın zenginleştirilmesi de demektir. Yani biyogazdaki metan oranının artırılması için, CO₂'nin ayrıştırılması gerekmektedir. Çünkü biyogaz içeriğine bakılacak olursa CH₄'den sonra en fazla oranda bulunan CO₂'dir. CO₂ arıtıldıktan sonra biyogazın ısıl değeri artmakta ve daha küçük depolama tankına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle CO₂ biyogazın enerji seviyesini düşürür ve enerji seyreltici olarak adlandırılır.

Doğal gazın ısıl değeri 35,8 MJ/m³ iken, biyogaz içeriğindeki CO₂ yüzünden biyogazın yaklaşık ısıl değeri 21,5 MJ/m³ 'dür. Bu rakamsal ifadeden de anlaşılacağı gibi CO₂ biyogazın ısıl değerini düşürmektedir (Hullu et al.. 2008).

Biyogaz reaktörlerinde üretilen biyogazdaki CO₂ oranı, kullanılan materyale, bekletme süresine, pH ve sıcaklık seviyesine, reaktör çalışma

basıncına, reaktör geometrisine ve reaktör tipine göre değişmektedir (Alvarez, 2003).

Biyogazın doğalgaz veya otomobil yakıtı olarak kullanılabilmesi için içeriğindeki CO₂ miktarının belli bir seviyenin altında olması gerekmektedir. CO₂ içeriği, su buharıyla birlikte zayıf asit oluşturur ve korozyona neden olur. Ayrıca sıkıştırma sırasında kompresör içinde kuru buz oluşumuna neden olur (Eryaşar, 2007).

Biyogaz içerisindeki CO₂'nin giderilmesinde genellikle birkaç metot kullanılmaktadır. Bu metotlar sırası ile şu şekildedir;

- Su İle Arıtım
- Polietilen Glikol ile Arıtım
- Membran ile Arıtım
- PSA Yöntemi ile Arıtım
- Kriyojenik Ayırma Yöntemi

2.3.1.1. Su ile arıtım

Bu yöntem basit sistemiyle ve ucuz maliyetiyle en çok uygulanan yöntemdir. Bu yöntemde, suyun içindeki CO₂ ve H₂S'in CH₄'den daha fazla çözünmesinden yararlanır (Kapdi et al., 2005). Biyogaz içeriğindeki gazların sudaki çözünürlükleri Çizelge 2.19'da verilmiştir (İlkılıç ve Deviren, 2011).

Çizelge 2.19 Biyogaz içerisindeki gazların sudaki çözünürlükleri

Gaz	Sudaki Çözünürlüğü (cm ³ /kg su)
Metan	3,3
Karbondioksit	85,1
Azot	1,5
Oksijen	3,0
Hidrojen Sülfür	25,0
Hidrojen	1,8

Su ile yıkama tekniği gazların ayrıştırılmasında kullanılan fiziksel bir tekniktir. Bu teknikle basınçlı su yukarıdan gazın üzerine püskürtülür. Yukarıdan püskürtülen su, gazlarla temas yüzeyi oluşturarak arıtım sağlar (Hullu et al., 2008). Böylece çözünen CO₂ ve H₂S suyun içinde kalırken, çözünmeyen metan su sütununun üstüne çıkar (Batzias et al., 2005). Bu işlemlerden sonra kurutma aşamasına geçilir ve %98 metan oranına kadar biyogaz yükseltgenebilir (Hullu et al., 2008).

Su ile yıkama metodu iki tipe ayrılabilir. Bunlardan birincisinde yıkama suyunun her defasında değiştirilerek biyogazın yıkanmasıdır. Bu sistemlerde avantaj olarak biyogaz yıkanması için kullanılan suda H₂S ve CO₂'den kaynaklanan herhangi bir kontaminasyon olmaması ve H₂S ve CO₂'nin maksimum miktarlarda giderilmesidir. Dezavantajı ise büyük oranlarda su kullanılmasıdır. Suyun devamlı değişmesinden dolayı işlem maliyeti yüksektir. Bu teknik yalnızca atık sudan biyogaz elde edilen tesisler gibi suyun bol bulunduğu tesislerde kullanılabilir. Su ile arıtma tekniğinin diğer tipi ise, biyogaz arıtımı için kullanılan suyun tekrar tekrar kullanılmasıdır. Avantajı işletim maliyetinin çok düşük olması iken dezavantajı ise sudaki kontaminasyonun yüksek olmasıdır (Hullu et al., 2008).

Gaz temizleme suyunun pH değeri zamanla değişmektedir. Birçok su ile arıtım yapan tesiste ısı değiştiriciler yardımıyla arıtma suyunun sıcaklığı 15°C' de sabitlenir. Arıtma suyu sistemin başka bir bölümünde hazır bekler ve belirli aralıklarla su değiştirilir (Tynell et al., 2007). Çünkü belli bir zamandan sonra suyun içerisindeki sülfür bileşikleri gibi zararlı maddelerle kirlenme meydana gelmektedir (Arnott, 1985).

Arıtma suyunun pH'ının mevsimlere göre değişebildiği gibi su sütununun altına doğru gidildikçe de değişebildiği rapor edilmiştir. Suyun pH'ının su sütununun altına gidildikçe düşmesinin sebebi biyogaz içeriğindeki CO₂ gazının suda çözünmesiyle oluşan karbonik asidin sütunun alt tarafında yoğun olmasındandır (Tynell et al., 2007).

Su ile arıtım tekniğinin dezavantajı ise biyogazdaki metan oranının diğer arıtım tekniklere göre daha az yükseltgenebilmesidir. Fakat suyun sürekli değiştirildiği sistemlerde bu kayıplar minimum değerlere indirilebilmektedir (Krich et al.. 2005).

Su ile arıtım sistemlerinde %100 temizlenmiş metan oranına ulaşmak için bazı faktörler önemlidir. Bu faktörler, yıkama kulesinin büyüklüğü, gaz basıncı, ham biyogaz materyalinin çeşidi, su akış oranı ve arıtımda kullanılan suyun saflığı gibi faktörlerdir (Kapdi et al..2005).

Su ile arıtım alanında yapılan bir çalışmada, dolgu yatak tipi su arıtım sistemi kullanılarak biyogazdaki CO₂ oranında %30-%40'lara varan azalma sağlanmıştır (Kapdi et al..2005).

Biyogaz içerisindeki H₂S ve CO₂ su ile birlikte ne kadar çözülüyor olsalar da, su ile arıtma sisteminin tasarımı çok önemlidir. Çünkü bu gazların suda çözülebilirlikleri suyun basıncı arttıkça artmaktadır. Bu basınç ve çözülebilirlik ilişkisi Henry kanunu ile ilişkilendirilebilir. Henry kanununa göre sabit sıcaklık altında gazların suda çözülebilirlikleri kısmi basınçları ile doğru orantılıdır. Henry kanunu eşitliği 20 bar basınca kadar geçerlidir çünkü bu basınçtan sonra gazların suda eriyebilirlikleri azalmaya başlayacaktır (Hullu et al.. 2008).

Gana'da 1991 yılında, günlük biyogaz üretimi 210 m³ olan biyogaz tesisinde üretilen biyogazın arıtımı için yapılan çalışmada, su ile arıtım tekniği kullanılmıştır. 1,0 MPa basınç altında sıkıştırılan ham biyogazın üstüne 1,3 MPa'lık basınçla verilen su, biyogaz içeriğindeki CO₂ gazının %92' sini absorbe etmiştir. CO₂'nin yanı sıra H₂S' de suda çözünerek, sütunun altında toplanmıştır (Ofori-Boateng and Kwofie, 2009).

Pakistan'da bulunan Balochistan Üniversitesinde yapılan bir çalışmada, 4,5 metre yüksekliğinde ve 3,5 metre genişliğindeki kulede, 1,0MPa basınç altındaki biyogazın üstüne 150 mm çapındaki su püskürtücüsüyle 1,2MPa basınçla arıtma işlemi yapılmış ve biyogazdaki metan içeriği %95'lere varan oranlarda yükseltgenmiştir (İlyas, 2006).

Su ile arıtım sistemindeki, arıtım yapan kulelerinin yarıçapı da önemlidir. Bu konuyla ilgili yapılan bir çalışmada yarıçapları sırasıyla 150, 100 ve 75 mm olan üç yıkama kulesi karşılaştırılmış ve her birinin CO₂ çözünürlüğünün farklı olduğu görülmüştür (Kapdi et al.. 2005). Ayrıca Hindistan'da bulunan Pant Üniversitesinde yapılan bir çalışmada da 6 metre yüksekliğindeki yıkama kulesinin üst taraftaki 2.5 metrelik kısmı 25 mm çapındaki plastik toplarla doldurulmuş ve 5.88 bar basınç altında sıkıştırılan biyogaz saatte 2m³ akış hızıyla, kulenin üstünden geçirilerek biyogaz içerisindeki mevcut CO₂'nin %87,6' sının artıldığı rapor edilmiştir (Kapdi et al.. 2005).

Biyogaz içeriğindeki CO₂'nin arıtma suyunda çözünürlüğüne etki eden faktörlerden olan basıncın yanında sıcaklık faktörünün de etkisi vardır. Yıkama suyunun verildiği basınç arttıkça CO₂'nin suda çözünürlüğü artarken, arıtma suyunun sıcaklığının artmasıyla birlikte CO₂ gazının suda çözünürlüğü azalmaktadır. Farklı sıcaklık ve basınç değerleriyle, 1 kg sudaki çözünmüş CO₂' in kg cinsinden değeri, Çizelge 2.20'de verilmiştir (Vijay et al.. 2006).

Çizelge 2.20 1 kg suda çözünmüş CO₂' in kg cinsinden değeri

Basınç (Atmosferik)	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C
1	0,40	0,25	0,15	0,10
20	3,15	2,15	1,30	0,90
50	7,70	6,95	6,00	4,80

Arıtma suyunda, özellikle yaz aylarında meydana gelen büyük sıcaklık değişikliklerinin sistemde problemlere yol açtığı bildirilmiştir. Bu problemlerden birincisi arıtma suyundaki mikrobiyal büyümedeki artışlardır. Diğer problem ise CO₂'nin suda çözünerek meydana getirdiği zayıf asit çözeltisi olan karbonik asitin (H₂CO₃), yüksek sıcaklıklarda azalarak suyun pH'ında meydana gelen artıştır. İsveç'de bazı biyogaz arıtma tesislerinde arıtma suyu olarak kullanılan şebeke suyunun pH'ının 7-8,5 arası değiştiği rapor edilmiş (Tynell et al.. 2007).

Yapılan bir çalışmada, su ile biyogaz arıtımı yöntemi ile kimyasal absorpsiyon ve biyolojik metot yöntemleri, maliyet ve çevreye olan etkiler yönünden karşılaştırılmış ve en uygun yöntem su ile yıkama yöntemi sonucuna

varılmıştır. Çevreye olan zararlar açısından, su ile arıtım yönteminde herhangi bir kimyasal madde kullanılmadığı için, diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Bu üç farklı metodun kurulum, işletim ve bakım maliyetleri Amerikan doları para birimiyle Çizelge 2.21’de verilmiştir (Ofori-Boateng and Kwofie, 2009).

Çizelge 2.21 Üç farklı biyogaz arıtım metodunun kurulum, işletim ve bakım maliyetlerinin karşılaştırılması (Dolar, ABD).

Arıtım Metodunun Tipi	Kurulum	İşletim	Bakım
Su ile Arıtım	28050	2995	595
Kimyasal Absorpsiyon	28055	3719	779
Biyolojik Metot	22251	3277	648

2.3.1.2. Polietilen glikol ile arıtım

Polietilen glikol ile arıtım da su ile arıtım gibi fiziksel bir prosestir. Ticari olarak kullanımdaki markalardan birisi seleksoldür. Biyogaz içeriğindeki CO₂ ve H₂S’in seleksolde çözünme oranı suya göre daha fazladır. Ayrıca bu yöntemle halojenlerde seleksol tarafından giderilmiş olur. Ayrıca, biyogazın absorpsiyon kulesine daha düşük basınçla gönderilmesine imkân sağlamaktadır (Zhao et al.. 2010).

55 m³/h kapasitesine sahip polietilen glikol ve su ile ayrıştırma yöntemlerinin işletme ve kurulum maliyetleri farklıdır. Suyla arıtma yöntemi ile saflaştırma yapan bir tesisin ilk kurulum maliyeti, polietilen glikol ile arıtım yapan bir tesise göre yaklaşık olarak iki kat daha fazladır. İşletme maliyeti ise polietilen glikol ayrıştırma yöntemine göre daha düşüktür. Bu tesisin 15 yıl çalıştığı kabul edilirse, suyla arıtma yönteminin toplam arıtma maliyeti polietilen glikol arıtma yöntemine göre %70-80 daha fazladır. (Persson et al.. 2006).

2.3.1.3. Membran ile arıtım

Biyogaz arıtım tekniklerinden olan membran ile ayırma tekniği otuz yıldır kullanılan avantajlı tekniklerden bir tanesidir. Bu teknikle güvenli ve basit bir

çalışma sağlarken, sistemin kolay bakımı da avantajları arasında gösterilebilir (Makaruk et al. 2010).

Membran ile arıtım tekniğinde, biyogaz içeriğindeki gazların molekül hacimleri, şekilleri ve membran materyali ile olan etkileşimleri arasında farklılıklar vardır. Bu farklılıklardan dolayı membranın bir ucundan diğer ucuna farklı hızlarda geçerler. Transfer hızları arasındaki bu farklılıklar sayesinde gaz molekülleri birbirinden ayrılmış olur. Gazın membran transferindeki itici güç o membranın iki yüzü arasındaki kısmi basıncı veya konsantrasyon farkıdır. Biyogazın yakıt kalitesinin yükseltilmesinde membran gaz ayırma teknolojisi pratikte çok fazla uygulanan bir teknoloji değildir. Fakat farklı bileşimdeki birçok membran materyali, biyogazdan CO₂ ve H₂S'in ayrıştırılması için test edilmiştir. Bu test çalışmaları sonunda biyogazın metan içeriği membran kullanılarak %80, %97 ve %94 değerlerine yükseltilmiştir (İlkılıç ve Deviren, 2011).

Bir çalışmada membran olarak yüksek CO₂ seçiciliğine sahip polyvinylamine/polyvinylalcohol (PVAm/PVA) kullanılmıştır. Bu çalışmada 1000 Nm³/h biyogaz kullanılmış ve çalışma sonunda biyogazın metan içeriği %99 oranına kadar çıkartılmıştır (Deng and Hagg, 2010).

Gaz-sıvı absorpsiyonunda, mikro gözenekli hidrofobik membranlardan yararlanılmaktadır. CO₂ ve H₂S, CH₄'e göre daha küçük molekül yapısına sahip olduğu için gözeneklerden geçerek biyogazdan ayrılırlar ve biyogazın metan oranı arttırılmıştır olur (Chatterjee et al. 1997).

Membran arıtım tekniği ile su ile arıtım ve polietilen glikol ile arıtım tekniklerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.22'de verilmiştir (Dirkse, 2007).

Çizelge 2.22 Membran yöntemi ile suda çözme ve polietilen glikol yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Ayrıştırma Yöntemi	Avantaj	Dezavantaj
Suda çözme ve polietilen glikol (Gaz Yıkama)	-Yüksek gaz kalitesi -Ön işlem gerektirmez -Kompakt proses tasarımı -Bilinen teknoloji -CO ₂ 'i tekrar kullanmak mümkün	-Kirli suyun prosesten dışarı atılması -Proseste su kullanımı
Membran ile ayırıştırma	-Sıvı ve kimyasala ihtiyacı -Düşük mekanik aşınma -Kompakt proses tasarımı	-Ön işleme gerek duyulmaktadır -Yüksek kurulum maliyeti -Yüksek enerji ihtiyacı -Yaygın olmayan bir teknoloji

2.3.1.4. PSA yöntemi ile arıtım

Bu yöntem karbon dioksiti biyogazdan ayırmak için aktif karbonun ve zeolitlerin (kristal polimer) kullanıldığı bir teknolojidir (Pinto et al., 2008). Bu sistemde basınç ihtiyacını azaltmak için yan yana yapılandırılan basınçlı kanallar içerisinde, biyogaz aktif karbon ve zeolitlerin içinden geçirilerek, CO₂ absorbe edilir. CO₂'nin yanı sıra biyogaz içerisindeki O₂ ve N₂'de aktif karbon tarafından absorbe edilmektedir. PSA prosesinde %97 oranında metan içerikli biyogaz elde edilmektedir (Anonymous, 2008). Bu teknik su ile arıtım tekniğiyle beraber en çok kullanılan arıtım teknolojisidir (Jönsson, 2003).

PSA yöntemindeki doğal ve sentetik zeolit kullanımındaki bir araştırmada, doğal zeolitler ve sentetik zeolitler arasında H₂S ve CO₂ absorpsiyonları arasında bir karşılaştırma yapılmış ve doğal zeolitlerin H₂S absorplamasının sentetik zeolitlere göre daha yüksek olduğu görülürken, CO₂ absorplamasının daha düşük değerlerde olduğu saptanmıştır. Kullanılan zeolitler ve etkinlikleri Çizelge 2.23'de verilmiştir (Alonso-Vicario et al., 2010).

Çizelge 2.23 Doğal ve sentetik zeolitlerin CO₂ ve H₂S absorblama değerleri

Zeolit	Doğal/Sentetik	H ₂ S absorblama miktarı (mg H ₂ S/g zeolit)	CO ₂ absorblama miktarı (mg CO ₂ /g zeolit)
5A	Sentetik	0,5	273,7
13X	Sentetik	1,0	298,5
Klinoptiloit	Doğal	1,4	173,9

2.3.1.5. Kriyojenik ayırma yöntemi ile biyogazdan CO₂ arıtımı

Biyogaz içerisindeki CO₂'yi ayırmak için uygulanan bu yöntemde, biyogaz içindeki gazların yoğuşma sıcaklıklarındaki farklılıklardan yararlanılmaktadır. Biyogaz, düşük sıcaklıkta ve 80 bar gibi yüksek bir basınç altında yoğuşturulur. CO₂ 'nin yanında H₂S ve su buharı metana göre daha düşük basınçta ve daha yüksek sıcaklıkta yoğuşurlar. Fakat yoğuşan su buharı buz haline geldiğinde sistemde tıkanma problemi ile karşılaşılır. Bu yüzden bu yöntemde, biyogazdan öncelikle su buharı giderilmektedir. Bu yöntem sonunda biyogazdan %97 saflıkta metan elde edilebilir. Yöntemin avantajı hiçbir kimyasal madde kullanılmaması ve yüksek saflık oranındaki metanın elde edilmesidir. Dezavantajı ise çok fazla ekipmana gereksinim duymasıdır. Dolayısıyla bu arıtım tekniği yüksek maliyetli bir tekniktir. Bu yüzden bu arıtım tekniği ancak büyük biyogaz tesislerinde uygulanırsa kullanılabilirliği olabilir (Hullu et al.. 2008).

2.3.1.6. Kimyasal absorpsiyon

Ayrıca, sodyum hidroksit ve kalsiyum hidroksit de CO₂ gideriminde kullanılabilir. Ayrıca saf metan elde etmek için, biyogazı yıkama metodu da kullanılabilir. Arıtım üretilen biyogazın belirli miktarlardaki 5N H₂SO₄ ve 10 N KOH gibi asit çözeltilerden geçirilmesiyle yapılmaktadır (Buğutekin, 2007).

Biyogaz içeriğindeki CO₂'nin temizlenmesi için kullanılan her bir arıtma tekniğinin avantajları ve dezavantajları vardır. CO₂ arıtma tekniklerinin avantajları ve dezavantajları karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.24'de verilmiştir (Vijay, 2005).

Çizelge 2.24 Biyogaz arıtma yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları

Arıtım Yöntemi	Avantaj	Dezavantaj
PSA	-Yüksek temizleme oranı -Hızlı kurulum	-Kimyasal rejenerasyon gerekli -Sık sık bakım gerekli
Su ile Yıkama	-Basit sistem	-Yüksek CO ₂ arıtımı için yüksek basıncın gerekli olması
Kriyojenik Yöntem	-Yüksek temizleme oranı	-Yüksek maliyet
Membran ile Ayırma	-Hızlı kurulum -Yüksek temizleme oranı	-Yüksek arıtım için uygun değil -Yüksek maliyet
Kimyasal Absorpsiyon	-Düşük basınç altında etkili olması	-Sürekli çözügen ihtiyacı

2.3.2. H₂S giderimi

Biyogaz içeriğindeki H₂S'in kaynağı besleme materyalinde bulunan proteinler ve sülfürlü bileşenlerdir (Hagen et al.. 2001). Biyogaz reaktöründe, metan oluşumu aşamasında, Desülfobacter ve Desülfovibrio bakterileri sülfattan H₂S meydana getirirler (Truong and Abatzoglou, 2005). Biyogaz içeriğinde H₂S içeriği % 0,001-2 oranında bulunmaktadır (Ter Maat et al.. 2005).

Hidrojen sülfür, havadan %20 daha ağırdır. Dolayısıyla yeterli havalandırmanın olmadığı kuşatılmış yerlerde ve zemindeki çukurlarda birikir. Ortamdaki hidrojen sülfür konsantrasyonu %4,3- %46 ulaştığında patlama olur (Öztürk, 2006).

Hidrojen sülfür aynı zamanda çok zehirli, korozif ve renksiz bir gazdır. H₂S havadan daha ağır olduğu için düşük seviyelerde bile tehlikeye neden olmaktadır. 0,05-500 ppm arasındaki düşük konsantrasyonlarda çürük yumurta kokusuna sahiptir. Hidrojen sülfürlü hava solunulduğu zaman, hidrojen sülfür kırmızı kan pigmenti olan hemoglobinin rengini ilk önce kahverengiye ve daha sonrada siyah renge dönüştürerek hemoglobin pigmentinin oksijen taşımamasını engeller. H₂S'in mekân içinde izin verilebilecek sınır değeri 5–20 ppm'dir. H₂S'in havadaki konsantrasyonu %0,117'e ulaştığı zaman ani ölümlere neden olur. Bu değer 0,05 olduğunda 30-60 dakika içinde ölümlere neden olur (Anonymous,

1980). Ayrıca H_2S 'e uzun zaman diliminde düşük dozlarda maruz kalınması kronik zehirlenmelere yol açabilir. Semptomları ise kas membranlarındaki tahriş, ışığa duyarlılık, bronşit, yorgunluk, baş ağrısı, dolaşım sistemindeki bozukluk ve kilo kaybıdır (Muche and Zimmerman, 1985). H_2S ayrıca sinir sistemi üzerinde de çok etkilidir. Hidrojen sülfür, mitokondriyal sitokrom enzimlerindeki demirle kompleks bağ oluşturur. Böylece hücresel solunuma bağlanarak ve durdurularak, oksijen bloke edilir. Birkaç soluk almadan sonra bilinç kaybı olur ve ölüm gerçekleşir (Öztürk, 2006).

H_2S suda çözüdüğü takdirde zayıf asit formuna dönüşür ve yanması sırasında oluşan SO_2 , asit yağmurlarına neden olan yüksek derecede korozif olan sülfürik asit oluşumuna sağlar (Anonymous, 1980).

Biyogaz reaktörlerinde hangi organik madde kullanılırsa kullanılsın reaktörde az veya çok miktarda H_2S bulunmaktadır. H_2S 'in sistem verimine verdiği zararın yanı sıra başka birtakım zararları daha vardır. Sülfürik asit çok korozif bir madde olduğu için motorlarda ve buhar kazanlarında ciddi zararlara yol açabilir. Sobalarda ve buhar kazanlarında ise direk yakıldığında bacalara zarar verebilir.

Hollanda'da biyogaz yakma tesislerinde hidrojen sülfür konsantrasyonu 50 ppm'i geçmez. Baca gazı, yanma odasında $900^\circ C$ sıcaklıkta en az 0,3 saniye kalmak zorundadır. Hidrojen sülfür çok zararlı ve korozif bir madde olduğundan demir ve galvaniz saca reaksiyona girerek aşınmasına neden olur. Dolayısıyla basınç regülatörleri, gaz sayaçları, vanalar ve diğer parçalar H_2S 'e dayanıklı malzemelerden üretilmelidir (Öztürk, 2005).

H_2S gaz motoru, kompresör ve gaz depolama tankında korozyon oluşumuna neden olduğu için biyogazın kullanıldığı uygulamalarda izin verilen sınır değerler vardır. Biyogazın kullanıldığı uygulamalarda izin verilen maksimum H_2S konsantrasyonları Çizelge 2.25'de verilmiştir (Anonymous, 2008).

Çizelge 2.25 Biyogaz uygulamalarında izin verilen maksimum H_2S konsantrasyonları

Uygulama	Maksimum H ₂ S konsantrasyonu
Gaz sobası	1000 ppm
Kombine Isı ve Güç Santralleri (CHP)	500 ppm
Araç yakıtı	23 ppm
Gaz şebekesi	4 ppm
Yakıt hücresi	1 ppm

Hidrojen sülfür gazının arıtılmasında kullanılan her teknolojinin artıları ve eksileri vardır. Ayrıca daha iyi arıtım için birden fazla arıtım yöntemide kullanılabilir. H₂S arıtım teknikleri, bu tekniklerin etkinlikleri ve maliyetleri Çizelge 2.26’da verilmiştir (Anonymous, 2008).

Çizelge 2.26 H₂S arıtım tekniklerinin etkinlikleri ve maliyetleri

Arıtım Tekniği	Etkinliği	Kurulum Maliyeti	İşletme Maliyeti	Kompleksliği
Biyolojik fiksasyon	Normal	Normal	Düşük	Normal
Demir klorür kullanımı	Normal	Düşük	Normal	Düşük
Suyla yıkama	Yüksek	Yüksek	Normal	Yüksek
Aktif karbon	Yüksek	Yüksek	Normal	Normal
Demir hidroksit, demir oksit	Yüksek	Normal	Normal	Normal
Sodyum hidroksit	Yüksek	Normal	Yüksek	Normal

2.3.2.1. Biyolojik desülfürizasyon

Biyogaz reaktöründe mikroorganizmalar tarafından desülfürizasyon işlemiyle H₂S arıtımı yapılabilmektedir. Thiobasillus familyasına ait bakteriler sülfür oksidasyonu yapabilmektedir. Biyogaz reaktörüne %2-6 oranlarında hava gönderilerek havanın içerisindeki oksijenin reaktördeki H₂S gazıyla tepkimeye girerek hidrojen sülfat (sülfürik asit) oluşturması sağlanmaktadır (Wheeler,2000). Oluşan sülfat ise reaktörün alt kısmından toplanarak, organik gübre ile reaktörden dışarı atılmaktadır. Biyogaz, içerisindeki metan oranına bağlı olarak %6-12 hava bulunması durumunda yanıcı bölgededir. Dolayısıyla reaktöre gönderilen havanın çok hassas şekilde ayarlanması gerekmektedir (Eyidoğan, 2008). Biyogazın

içerdiği H₂S miktarına göre verilmesi gereken hava veya oksijen miktarları Çizelge 2.27’de verilmiştir (Mitzlaff, 1988).

Çizelge 2.27 Biyogazın içerdiği H₂S miktarına göre verilmesi gereken hava veya oksijen miktarları

Biyogaz İçerisindeki H₂S Miktarları	Gerekli Oksijen Miktarı (%)	Gerekli Hava Miktarı (%)
% 0,05	0,025	0,125
% 0,10	0,050	0,250
% 0,15	0,075	0,375
% 0,20	0,100	0,500
% 0,25	0,125	0,625
% 0,30	0,150	0,750

Bu işlemi gerçekleştiren Thiobacillus sınıfına ait mikroorganizmaların işlemi gerçekleştirmeleri için reaktör içerisine aşılama işleminin yapılmasına gerek yoktur. Çünkü bu mikroorganizmalar doğal olarak hayvan gübresinde zaten mevcuttur. Aerobik ortam sağlanınca bu bakteriler, üreme işlemini gerçekleştirebilmektedirler (Zicari, 2003).

Bu yöntemle biyogaz içerisindeki H₂S oranı %95 oranında azalarak 50 ppm in altına indirilebilmektedir (Anonymous, 2008). Ayrıca desülfürizasyon sonunda biyogaz reaktörünün içinde yaklaşık % 0,5-1,8 oranında oksijen kalmaktadır (Benjaminsson, 2008).

2.3.2.2. Biyolojik filtreler

Biyogazdaki kötü koku problemini çözmek için açık yataklı toprak filtreler ilk olarak 1920’li yıllarda kullanılmaya başlamıştır. Endüstriyel olarak biyolojik filtreler ise 1950’li yıllarda Amerika Birleşik Devletleri’nde kullanılmaya başlanmıştır. Demir içerikli birçok toprağın H₂S gazını bağlama kapasitesi olduğu için o zamanlardan beri toprağın H₂S’in bağlamasından faydalanılmaktadır (Zicari, 2003).

Biyolojik filtre kullanımı, büyük biyogaz tesislerinde su ile temizleme tekniği veya biyolojik desülfürizasyon arıtım tekniğiyle kombine bir biçimde uygulanabilmektedir. Filtre yatakları ham atık su üzerinde dağıtılır ve bu yataklarda çözelti ve biyogaz ters akışla karşılaşır. Filtre yatağına girmeden önce %4-6 oranında hava, biyogaza eklenir. Filtre yatağında desülfürizasyon işlemini gerçekleştiren mikroorganizmaların tutunmasını sağlayacak yüzey bulunduğu için mikroorganizmalar burada büyüyerek H₂S giderimi gerçekleşir (Wheeler, 2000).

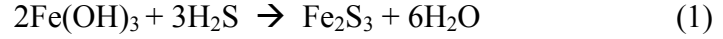
Açık ve kapalı tasarlanmış olmak üzere 2 tip biyofiltre çeşidi vardır. Açık tip biyofiltreler hem geniş alan kaplar hem de gaz akışının yüksek olması gerekmektedir. Kapalı tip biyofiltreler ise hem daha az alan kaplar hem de yüksek gaz akışına gerek yoktur (Fischer 2010).

2.3.2.3. Demir diklorür (FeCl₂) ve demir triklorür (FeCl₃) kullanımı

Biyogaz reaktörüne demir klorür ekleyerek hidrojen sülfür ile tepkimeye girmesi sonucu demir sülfat oluşur. Bu metot 1000-4000 ppm arasındaki H₂S konsantrasyonlarında uygulanan bir yöntemdir. Bununla birlikte 1000 ppm altındaki H₂S konsantrasyonunda ise aynı etkinliğe sahip değildir (Anonymous, 2006). FeCl₂'nin pahalı olması, klorun korozyon oluşturması ve biyogaz reaktörünün içindeki bakterilerin ölme riski bu arıtma tekniğinin dezavantajları arasındadır (Boyd, 2000). Ham biyogaz, demir klorür ile doyurulmuş talaş içerisinde geçirebilmekte, H₂S yine demir sülfür şekline dönüşmektedir (Koçar vd., 2010).

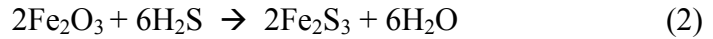
2.3.2.4. Demir hidroksit kullanımı

Demir hidroksit (FeH₃O₃)'de H₂S arıtımı için kullanılabilir. Katı demir hidroksit kullanıldığında, rejenerasyon için içerisinde sıcak hava geçirilir. Fakat sıcaklıkla beraber çok fazla havaya maruz bırakmak, biriken sülfürün yanmasına neden olur. Bu durumda SO₂ emisyonu oluşur (Eryaşar, 2007). Demir hidroksit kullanımında demir hidroksit H₂S ile tepkimeye girerek, Fe₂S₃ ve H₂O açığa çıkmaktadır. Reaksiyon şu şekildedir,

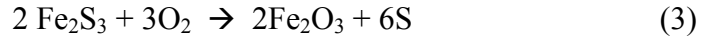


2.3.2.5. Demir oksit kullanımı

Demir oksit (Fe_2O_3) pelet kullanımını biyogaz artımında kullanılan geleneksel tekniklerden bir tanesidir. Denklem 2’de gösterildiği gibi Fe_2O_3 peletler ile biyogaz içeriğindeki H_2S gazı tepkimeye girerek Fe_2S_3 ve H_2O oluşturur (Fischer 2010).



Denklem 3’de de gösterildiği gibi Fe_2S_3 oksijene maruz kaldığında ise oksitlenerek kükürt ve demir oksite dönüşür (Galante et al.. 2012).



1 m^3 demir oksit, 2 g/m^3 H_2S bulunduran, yaklaşık 33.000 m^3 biyogazı temizleyebilmektedir (Koçar vd.. 2010). Demir oksitin avantajları düşük maliyet, kolay bakım ve kolay çalışma olarak sıralanırken dezavantaj olarak ise reaksiyonlar boyunca açığa çıkan yüksek ısı miktarı gösterilebilir (Fischer, 2010).

Kimyasal absorpsiyon ile biyogazdan H_2S gazının arıtımı için çevre sıcaklığında yapılan bir çalışmada, FeBr_2 kullanılarak hazırlanan Fe/EDTA katalizörüyle demir-şelat solüsyonu ile çalışmalar yapılmış ve biyogazdan H_2S gideriminin mümkün olduğu rapor edilmiştir (Horikawa et al.. 2004).

2.3.2.6. Çinko oksit kullanımı

Çinko oksit kullanılan proseslerde 200-400 $^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında, biyogazın içerisindeki az miktarda bulunan hidrojen sülfür gazını gidermede kullanılabilir. 3-4 mm çapında silindirik şeklindeki çinko oksit kuru bir kutuda bulunur ve içerisinden H_2S gazı geçirilerek denklem 4’deki tepkime meydana gelerek biyogaz içerisindeki H_2S gazı arıtılmış olur (Zicari, 2003).



2.3.2.7. Aktif karbon kullanımı

Biyolojik desülfürizasyon işleminde olduğu gibi biyogazın içine hava gönderilerek H₂S ile reaksiyona girmesi sağlanır ve reaksiyon sonucunda kükürt ve su oluşur. Oluşan kükürt aktif karbon tarafından absorbe edilerek biyogaz temizlenmiş olur (Wheeler, 2000). Katı kükürt yanıcı bir madde olduğu için tehlikeli olabilir. Fakat sistem ıslak olduğu için böyle bir tehlike yoktur (Anonymous, 2008).

Bu teknikte en iyi sonuç için ortamın 50-70 °C ve 7-8 bar basınç altında olması gerekmektedir (Hullu et al., 2008). Aktif karbonun çalışma ömrünün 4000-8000 saat arasında olması, sistemin maliyetini arttıran bir etmendir (Wheeler, 2000).

2.3.2.8. Biyogaz demir yonga içerisinden geçirilmesi

Bu yöntemde, biyogaz demir yonga içerisinden geçirilir. Üçüncü dünya ülkelerinde kullanılabilen giderim yöntemleri içinde, gazın demir yonga içeren toprak içinden geçirilmesi, en ucuz ve kolay uygulanan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde demir içeren toprak veya demir cevheri, gaz sızdırmaz bir hacim içerisinde tabakalar şeklinde hazırlanır. Biyogaz bu hacmin altından girer, demir sülfür (FeS₂) oluşur ve üstten H₂S'i alınmış olarak çıkar. İçerilen demirin miktarına göre, materyal boşaltılır ve yeni materyalle doldurulur. Boşaltılan malzeme atmosfere açık olarak bekletilerek rejenerasyon sağlanır ve tekrar kullanılır. Malzeme yere serilerek ve arada bir ters yüz edilerek yaklaşık 1-2 gün bekletilir. Tekrar kullanım, materyalin içerdiği demirin bozunmasına kadar sürdürülebilir. Bu işlem yaklaşık 10 kez tekrarlanabilir. Bir rejenerasyon yöntemi de, az miktarda havanın biyogazla karıştırılarak verilmesidir. Fakat hassas gaz ölçüm ve kontrol cihazları gerektirdiğinden, küçük tesisler için uygun değildir (Koçar vd., 2010).

2.3.2.9. Su ile H₂S giderimi

Su ile temizleme metodu tamamen fiziksel bir yöntemdir (Wheeler, 2000). Bu basit biyogaz arıtma yöntemiyle CO₂ gibi H₂S'de biyogazdan ayrılabilir (Krich et al., 2005). Biyogaz içeriğindeki H₂S gazı suda çözünmesiyle beraber HS⁻ ve H⁺ iyonlarına ayrılmaktadır (Hullu et al., 2008).

H₂S, CO₂ kadar suda çözünmese de miktarı azaltılabilir. Suyun tekrar kullanılması için arıtılması gerekmektedir. Fakat H₂S yüzünden su içinde sülfürlü bileşenler çoğalmakta ve problemlere yol açmaktadır. Suyun bol ve ucuz olduğu yerlerde devamlı yeni su kullanılması daha sağlıklıdır (Eryaşar, 2007).

Su ile yıkama tekniği ucuz ve basit bir yöntem olmasından dolayı tarımsal alanlarda kullanımı en uygun olan arıtma yöntemidir. Çiftlikte kullanımına çevre açısından bakıldığında da diğer yöntemlere göre daha az kirletici olduğu görülür. Ayrıca diğer yöntemlerde kullanılan kimyasalların bertarafı daha zordur (Krich et al., 2005).

2.3.2.10. Sodyum hidroksit ile arıtım

Sodyum hidroksit biyogaz içerisindeki gazlardan olan CO₂'nin arıtılmasının yanı sıra H₂S'in arıtımında da kullanılmaktadır. Sodyum hidroksit ortamdaki H₂S ile tepkimeye girerek sodyum sülfür ve sodyum hidrojen sülfür tuzlarını meydana getirir. Fakat bu yöntem sonucu oluşan tuzlar çözünür tuzlar olmadığı için bu yöntem devamlı değildir. Bu metodun asıl dezavantajı ise sodyum sülfür ile kirlenmiş suyun sürekli değiştirilmesinden kaynaklanacak olan su israfıdır (Wheeler, 2000).

Yapılan bir çalışmada biyogazdan H₂S arıtımı için demir oksit, çinko oksit, bazik katı maddeler, aktif karbon, moleküler elek, şelat demir solüsyonu, nitrit solüsyonu, bazik tuz solüsyonu, amin solüsyonu, su ile yıkama metodu, solvent ile yıkama metodu, düşük ve yüksek basınçta membran kullanımı, reaktöre demir ekleme, hava eklenerek biyogaz arıtım ve ticari biyolojik proses tekniklerinin

karakteriksel özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.28’de verilmiştir (Zicari,2003).

Çizelge 2.28 H₂S temizleme proseslerinin karakteristik özellikleri

Temizleme Tekniği	Çiftlik Tipi	Yatırım	İşletme	Proses	Rejenere	H ₂ S< 250	Çevresel
	Biyogaz tesisine uygunluğu	Maliyeti	Maliyeti	Kolaylığı	Edilebilirliği	ppm	Etki
	(+=yüksek)	(+=düşük)	(+=düşük)	(+=kolay)	(+=evet)	(+=evet)	(+=düşük)
Demir Oksit	+	+	+/-	+/-	+/-	+	-
Çinko Oksit	-	+	-	+/-	-	+	-
Bazik Solüsyonlar	-	+	-	+/-	-	+	-
Aktif Karbon	+	+	+/-	+/-	-	+	-
Moleküler Elek	+/-	+/-	-	-	+	+	-
Demir Şelat solüsyonu	+/-	-	-	-	+/-	+	+/-
Nitrit Solüsyonu	+/-	+	-	+	-	+	-
Bazik Tuz Solüsyonu	-	-	-	-	-	+	-
Amin Solüsyonu	-	-	-	-	+	+	-
Su ile Yıkama	+/-	+/-	+/-	+/-	+	+/-	-
Solvent ile Yıkama	+/-	+/-	+/-	+/-	+	+/-	-
Membran (Düşük basınç)	+/-	-	-	-	+/-	+/-	+/-
Membran (Yüksek Basınç)	-	-	-	+/-	x	+/-	+
Reaktöre Demir Ekleme	+	+	+	+	x	-	+/-
Reaktöre Hava Ekleme	+	+	+	+	x	x	+
Ticari Biyolojik Prosesler	+	+	+	+	x	+	+

x: Uygulanama, +/-:Nötr

Biyogaz kullanımında sorun oluşturulan en önemli iki gaz CO₂ ve H₂S olduğu için bu gazların arıtımı çok önemlidir. Biyogaz tesisinde veya atık su arıtma tesislerinde aynı veya farklı teknikler uygulanabileceği gibi kombine edilmiş tekniklerde uygulanabilmektedir. Bazı ülkelerdeki biyogaz üretimi yapan tesislerin CO₂ ve H₂S temizleme teknikleri Çizelge 2.29’da verilmiştir (Persson et al., 2006).

Çizelge 2.29 Bazı ülkelerdeki biyogaz üretimi yapan tesislerin CO₂ ve H₂S temizleme teknikleri

Ülke	Şehir	Yararlanma Şekli	Biyogaz Üretim Şekli	CO ₂ Arıtım Tekniği	H ₂ S Arıtım Tekniği
Çek Cumhuriyeti	Bystrany	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru	Suyla yıkama	Suyla yıkama
	Bystrica	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru	Suyla yıkama	Suyla yıkama
	Chanov	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru	Suyla yıkama	Suyla yıkama
	Liberec	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru	Suyla yıkama	Suyla yıkama
	Zlin	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru	Suyla yıkama	Suyla yıkama
Fransa	Chambery	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru	Suyla yıkama	Biyolojik filtre
	Lille	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru	Suyla yıkama	Suyla yıkama
	Tours	Araç yakıtı	Çöp gazı	Suyla yıkama	Suyla yıkama
Hollanda	Collendorn	Doğalgaz	Çöp gazı	Membranla ayırma	Aktif karbon
	Gorredijk	Doğalgaz	Çöp gazı	Membranla ayırma	Aktif karbon
	Nuenen	Doğalgaz	Çöp gazı	Karbon mol. elek	Aktif karbon
	Tilburg	Doğalgaz	Çöp gazı/ Doğal atık	Suyla yıkama	Demir oksit
	Wijster	Doğalgaz	Çöp gazı	Karbon mol.elek	Aktif karbon
Yeni Zelanda	Christchurch	Araç yakıtı	-	Suyla yıkama	-
İsveç	Eslöv	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru/ Bitki atıkları	Suyla yıkama	Suyla yıkama
	Göteborg	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru	Karbon mol. elek	Aktif karbon
	Helsingborg	Araç yakıtı	Mezbaha atıkları	Karbon mol. elek	Aktif karbon
	Kalmar	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru/ Gübre/ Mezbaha atıkları	Suyla yıkama	Suyla yıkama
	Linköping	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru/ Gübre/ Mezbaha atıkları	Suyla yıkama	Suyla yıkama/ Demir klorür
	Stockholm	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru	Suyla yıkama	Suyla yıkama
	Trollhattan	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru/ Balık atığı	Suyla yıkama	Suyla yıkama
	Uppsala	Araç yakıtı	Kanalizasyon çamuru/ Gübre	Suyla yıkama	Suyla yıkama
İsviçre	Bachenbülac	Araç yakıtı	Doğal atık	Karbon mol. elek	Aktif karbon
	Otelfingen	Araç yakıtı	Doğal atık	Karbon mol.elek	Aktif karbon
	Rümlang	Araç yakıtı	Doğal atık	Karbon mol. elek	Aktif karbon
	Samstagern	Doğalgaz	Doğal atık	Karbon mol.elek	Aktif karbon
Amerika Birleşik Devletleri	Westchester	Araç yakıtı	Çöp gazı	Seleksolle yıkama	Seleksolle yıkama
	Staten Island	Doğalgaz	Çöp gazı	Seleksolle yıkama	Seleksolle yıkama
	Staten Island	Araç yakıtı	Çöp gazı	Membranla ayırma	Membranla ayırma
	Los Angeles	Doğalgaz	Kanalizasyon çamuru	Suyla yıkama	Suyla yıkama
	Los Angeles	Doğalgaz	Çöp gazı	Seleksolle yıkama	Seleksolle yıkama

2.4. Tarımsal Sulama

Bitkinin gelişmesi için gerekli olan suyun toprağa verilmesi olayına sulama denilmektedir. Sulamada kullanılan suların sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerin toprak kalitesine ve bitki gelişimine zarar vermeyecek seviyelerde olması gerekir. Tarımsal sulama suyunun bitki ve toprak üzerindeki olası zararlı etkilerini önceden ortaya koyabilmek için tarımda sulamada kullanılacak suyun belirli parametrelere göre incelenmesi gerekmektedir.

Türkiye’de sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan kalite parametreleri ‘Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliğinde’ (Anonim, 1991a) belirlenmiş olup bu parametreler ve değerleri Çizelge 2.30’da verilmiştir.

Çizelge 2.30 Sulama sularının sınıflandırılmasında esas alınan sulama suyu kalite parametreleri

Kalite Kriterleri	Sulama Suyu Sınıfı				
	1. Sınıf Su (Çok İyi)	2. Sınıf Su (İyi)	3. Sınıf Su (Kullanılabilir)	4. Sınıf Su (İhtiyatla Kullanılmamalı)	5. Sınıf Su (Zararlı) Uygun Değil
EC ₂₅ x10 ⁶ (mmhos/cm)	0-250	250-750	750-2000	2000-3000	>3000
(%Na) Değişebilir Sodyum Yüzdesi	<20	20-40	40-60	60-80	>80
(SAR)	<10	10-18	18-26	>26	-
Sodyum Adsorbsiyon Oranı					
(RSC) Sodyum Karbonat Kalıntısı (meq/l)	<1,25	1,25-2,50	>2,50	-	-
Toplam Tuz Konsantrasyonu (mg/l)	0-175	175-525	525-1400	1400-2100	2100
(Cl) Klorür (meq/l)	0-4	4-7	7-12	12-20	>20
SO ₄ ²⁻ Sülfat (meq/l)	0-4	4-7	7-12	12-20	>20
(B) Bor (mg/l)	0-0,5	0,5-1,12	1,12-2	2	-
Sulama Suyu Sınıfı	C ₁ S ₁	C ₁ S ₂ , C ₂ S ₂ , C ₂ S ₁	C ₁ S ₃ , C ₂ S ₃ , C ₃ S ₃ , C ₃ S ₂ , C ₃ S ₁	C ₁ S ₄ , C ₂ S ₄ , C ₃ S ₄ , C ₄ S ₄ , C ₄ S ₃ , C ₄ S ₂ , C ₄ S ₁	-
pH	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6-9	< 6 veya >9
Sıcaklık (°C)	30	30	35	40	>40

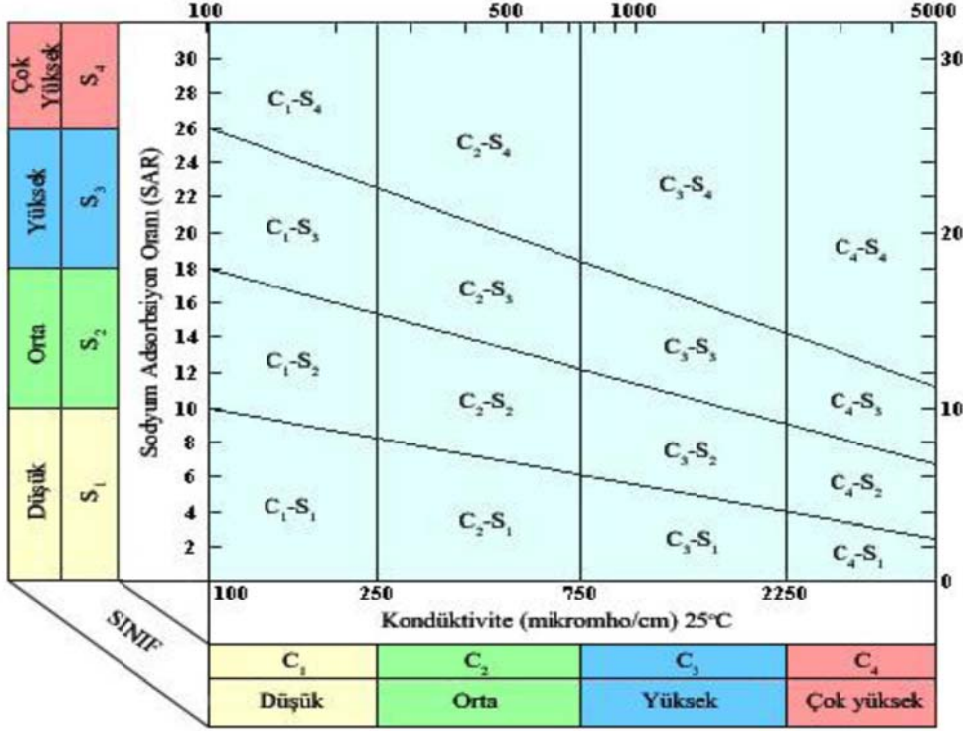
Sulama sularındaki çözülmüş tuzların toplam konsantrasyonu, elektriksel iletkenlik (EC) değeri yardımıyla kolaylıkla belirlenebilir. Toplam tuz konsantrasyonu ile elektriksel iletkenlik arasındaki oran katsayısı (M), deneysel çalışmalar sonucunda bir kere belirlendikten sonra sürekli kullanılabilir. Bu katsayı 25 °C'deki iletkenlikler (mikromho) ve tuz konsantrasyonları (mg/l) ile ifade edildiğinde 0,6-0,7 arasında bir değer alır (Anonim, 1991b).

pH değeri, suda yer alan hidrojen ve hidroksil iyonlarının derişimi olarak adlandırılır. Diğer bir deyişle suların asidik ve bazikliğinin bir ölçüsüdür. Birçok bitki en iyi gelişimi, büyüme ortamı pH değerinin 5,6-6,2 olduğu aralıkta gösterir. pH'ın en önemli etkinliği bitki besin elementlerinin alımını etkilemesidir. Düşük pH değeri su içinde çözülmüş yüksek demir ve manganez iyonlarından kaynaklanmaktadır. Yüksek pH değeri ise demir, manganez ve diğer iz elementlerin yokluğunu ifade eder (Will and Faust, 1999).

Sulamada kullanılan arıtılmış atık sudaki sodyumun sulanan toprakta tutulması sodyum adsorbsiyon oranı (SAR) ile tanımlanır. SAR oranı, suyun sodyum (veya benzer alkaliler) açısından zararlılığının bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır (Anonim, 1991a). Sodyum adsorbsiyon oranının (SAR) belli bir değeri aşması halinde toprağın yapısı bozularak geçirgenliği azalır. SAR değeri, sulama suyunda bulunan Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} katyonları (meq/L) dikkate alınarak denklem 5'de gösterildiği gibi hesaplanır. (Anonim, 1991b)

$$\text{SAR} = \text{Na}^+ / ((\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}) / 2)^{1/2} \quad (5)$$

Elektriksel iletkenlik ve sodyum adsorbsiyon oranı (SAR) esas alınarak sulama sularının sınıflandırılması Şekil 2.3'deki diyagrama göre yapılır. Bu diyagram yardımı ile atık suyun sınıfını, C1S1-C4S4 arasındaki sulama su sınıfları arasında bulmak mümkündür. (Anonim, 1991b)



Şekil 2.3 Sulama sularının sınıflandırılmasında kullanılan diyagram

Karbonat ve bikarbonat iyonları konsantrasyonunun zararlı olduğu sınırları tespit etmek için kullanılan değerlerden bir tanesi 'Değişebilir Sodyum Yüzdesi' değeri iken diğeri ise 'Sodyum Karbonat Kalıntısı' değeridir.

Değişebilir sodyum (Na^+) yüzdesi %50' den yüksek olduğunda, toprağın fiziksel özellikleri kötüleşebilmekte ve bitki gelişimi olumsuz yönde etkilenmektedir. Değişebilir sodyum yüzdesinin değeri, Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} ve K^+ katyonları (meq/L) dikkate alınarak denklem 6'daki gibi hesaplanır (Ay, 2010).

$$\text{Değişebilir Sodyum Yüzdesi (\%Na)} = (\text{Na}^+ \times 100) / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}) \quad (6)$$

Karbonat ve bikarbonat iyonları konsantrasyonunun zararlı olup olmadığını gösteren değerlerden bir diğeri 'Sodyum Karbonat Kalıntısı' değeridir. Ortamdaki karbonat ve bikarbonat ilk olarak iki değerlikli kalsiyum ve magnezyum ile birleşme eğilimi gösterecektir. Bütün kalsiyum ve magnezyum iyonları karbonat ve bikarbonat iyonları ile birleştiklerinde, ortamda hala karbonat ve bikarbonat

var ise (sonuç “pozitif”) ortamdaki karbonat ve bikarbonat ile sodyum birleşme eğilimi gösterecektir ve eriyebilirliği sınırlı olan sodyum bikarbonat oluşacaktır. Eğer sonuç negatif ise bu durumda sodyum bikarbonat oluşma olasılığı olmadığından, sodyum karbonatın olumsuz etkisi beklenmeyecektir (Çalışkan, 2010).

Klorürlü sular sulamada kullanıldığı zaman bitki yapraklarında birikerek yaprakların yapısını bozmaktadır. Sülfat ise bütün doğal sularda bulunur ve başlıca kaynağı jips ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve anhidrit (CaSO_4) bileşikleridir. Yüksek konsantrasyonlarda sülfat iyonu bitkilere toksik etki yapar (Ay, 2010).

Bununla birlikte, tarımsal ürünlerin sulanması amacıyla kullanılan suların içerdiği ağır metal ve toksik elementlerin çok düşük miktarları bile öncelikle bitkiler için zararlıdır ve bitki yetiştiriciliğini kısıtlamaktadır. Ağır metal ve toksik elementlerin sulama sularında bulunmasına izin verilen en yüksek miktarları ve açıklamaları Çizelge 2.31’de verilmiştir (Kukul vd., 2007).

Çizelge 2.31 Ağır metal ve toksik elementlerin sulama sularında bulunmasına izin verilen en yüksek miktarları.

Elementler	(mg/l)	Açıklamalar
Alüminyum (Al)	5,0	Asit topraklarda (pH<5.5) verim düşmesine neden olabilir. Ancak alkali topraklarda (pH>7.0) iyon çökeler ve toksik etkisi görülmez.
Arsenik (As)	0,1	Bitkilere toksik etkide bulunan miktarları, 0.05mg/l (çeltik için) ile 12mg/l (sudan otu için) arasında değişmektedir
Berilyum(Be)	0,1	Bitkilere toksik etkide bulunan miktarları, 0.5mg/l (çalı fasulyesi için) ile 5mg/l (lahana için) arasında değişmektedir.
Kadmiyum (Cd)	0,01	Bitki ve toprakta birikmeye eğilimi nedeniyle canlılara zararlı olabileceği için ihtiyatlı limitler önerilmektedir. 0.1mg/l kadar düşük konsantrasyonları fasulye, pancar ve şalgama toksik etki yapar.
Krom (Cr)	0,1	Genellikle bitki büyümesi için temel element sayılmaz. Bitkiler üzerine toksik etkisi konusunda bilgi eksikliği nedeniyle ihtiyatla miktarlar önerilmektedir
Kobalt (Co)	0,05	Nötr ve alkali topraklarda aktif değildir. 0.1mg/l konsantrasyonu domatese toksik etki yapar.
Bakır (Cu)	0,2	Birçok bitki için 0,1-1.0mg/l konsantrasyonları toksik etki yapar.
Florür (F)	1,0	Nötr ve alkali topraklarda aktif değildir.
Demir (Fe)	5,0	İyi havalandırılan topraklarda bitkilere toksik etkisi yoktur. Ancak toprakların asitleşmesine ve fosfor ile molibdenin yararlılığının azalmasına neden olur. Yağmurlama sulama ile kullanıldığında bitkiler, ekipmanlar ve binalar üzerinde kalıntı bırakır.
Kurşun (Pb)	5,0	Çok yüksek konsantrasyonlar bitkide hücre büyümesini durdurabilir.
Lityum (Li)	2,5	0.075mg/l'den düşük konsantrasyonlar bile narenciye için toksiktir. Birçok bitki 5mg/l'den yüksek konsantrasyona dayanıklıdır. Toprakta hareketliliği yüksektir.
Manganez (Mn)	0,2	Genellikle yalnızca asit topraklarda, çok düşük miktarlardan birkaç mg/l arasındaki miktarları çoğu bitki için toksik olabilir.
Molibden (Mo)	0,01	Su ve topraktaki olağan konsantrasyonu bitkilere toksik etki yapmaz. Yüksek molibden içeren topraklarda yetişen yem bitkileri çiftlik hayvanları için toksik etkiye sahiptir.
Nikel (Ni)	0,2	Bir çok bitki için 0.5-1.0mg/l konsantrasyonları toksik etki yapar; pH nötr veya alkali ise toksik etki azalır.
Selenyum(Se)	0,02	Çok düşük (0.025mg/l) konsantrasyonları bile bitkilere toksik etki yapar ve nispeten yüksek selenyum içeren topraklarda yetişen yem bitkileri çiftlik hayvanları için de toksiktir. Hayvanlar için temel elementtir ancak çok düşük konsantrasyonlardır.
Vanadyum(V)	0,1	Nispeten düşük konsantrasyonlarda bir çok bitkiye toksik etkilidir.
Çinko (Zn)	2,0	Geniş bir aralıkta değişen konsantrasyonlarda bir çok bitkiye toksik etkisi vardır; pH>6.0 olması ve ince bünyeli veya organik topraklar toksisiteyi azaltır.
Bor (B)	0,7	Kültür bitkileri için ortalama sınır değerdir. Bitkilerin bora dayanımlarına göre sulama sularında izin verilen sınır değerler değişmektedir.
Kalay (Sn)	-	Bitkiler bünyelerine almazlar; belirli bir dayanımları bilinmemektedir.
Titanyum (Ti)	-	Bitkiler bünyelerine almazlar; belirli bir dayanımları bilinmemektedir.
Tungsten (W)	-	Bitkiler bünyelerine almazlar; belirli bir dayanımları bilinmemektedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Gazometre arıtma suyunun biyogaz üretiminde kullanılabilirliği çalışmasında, gazometre tankında arıtma suyu olarak İzmir şebeke suyu kullanılmıştır. Biyogaz reaktöründe kullanılan besleme materyali olarak ise İzmir'in Kemalpaşa ilçesinden temin edilen 2 farklı sığır atığı kullanılmıştır. Denemelerde 2 farklı sığır atığı kullanılmasının nedeni yapılan denemelerde ilk sığır atığının tükenmesidir. Denemelerde kullanılan sığır atıklarının analizleri Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Biyokütle Enerji Teknolojileri Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Denemelerde kullanılan taze sığır atıklarının analiz sonuçları, Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Çalışmada kullanılan sığır atıklarının bazı özellikleri

	Sığır Atığı 1	Sığır Atığı 2
Toplam Katı(%)	17,48	15,36
Uçucu Katı (%)	86,89	78,06
pH	7,30	7,25
C(%)	41,78	38,02
H(%)	5,86	5,39
N(%)	2,61	2,24
S(%)	0,38	0,28
C/N	16,04	16,95
Al(ppm)	42	802
Ca(ppm)	1087	2311
Cd(ppm)	o.l.a	o.l.a
Co(ppm)	o.l.a	o.l.a
Cr(ppm)	2	27
Cu(ppm)	4	17
K(ppm)	1951	3768
Mg(ppm)	495	920
Mn(ppm)	4,2	23
Na(ppm)	356	297
Ni(ppm)	0,5	5,3
P(ppm)	736	1093
Pb(ppm)	6,8	20
Zn(ppm)	16,8	22
Fe(ppm)	136	1226

o.l.a: Okuma limiti altında **ppm:** Milyonda bir

Gazometre suyu olarak kullanılan İzmir şebeke suyunun analizleri de yine aynı şekilde Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Biyokütle Enerji Teknolojileri Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Biyogaz arıtımı için gazometre tankında kullanılan şebeke sularının farklı tarihlerdeki analiz sonuçları Çizelge 3.2’de görüldüğü gibidir.

Çizelge 3.2 Denemelerde kullanılan şebeke suyunun 4 farklı tarihteki analiz sonuçları

	Şebeke Suyu1	Şebeke Suyu2	Şebeke Suyu3	Şebeke Suyu4
pH	7,90	7,68	7,41	7,35
Al(ppb)	o.l.a	o.l.a	o.l.a	o.l.a
B(ppb)	o.l.a	44,2	42,67	37,86
Ca(ppm)	94,92	87,22	75,18	64,15
Cd(ppb)	o.l.a	o.l.a	6,15	6,07
Co (ppb)	2,71	3,15	4,22	3,70
Cr(ppb)	o.l.a	2,22	2,50	2,80
Cu (ppb)	o.l.a	o.l.a	7,07	3,98
K (ppm)	o.l.a	o.l.a	0,79	2,52
Mg(ppm)	13,37	11,22	10,87	9,34
Mn(ppb)	o.l.a	o.l.a	o.l.a	o.l.a
Na(ppm)	3,81	6,55	7,14	6,61
Ni (ppb)	46,33	32,40	1,83	1,23
P (ppm)	o.l.a	o.l.a	o.l.a	o.l.a
Pb (ppb)	o.l.a	o.l.a	3,25	5,24
S(ppm)	10,35	6,2	5,76	4,88
Zn(ppb)	223,44	646,5	1352,80	780,93
Fe (ppb)	899,64	456,37	263,04	715,61

o.l.a: Okuma limiti altında, **ppm:** Milyonda bir, **ppb:** Milyarda bir

3.2. Metod

3.2.1. Analitik metotlar

Besleme materyali olarak kullanılan sığır atıklarının ve gazometre suyu olarak kullanılan şebeke suyunun makro ve mikro element analizleri axial torch'a sahip Varian 710-ES simultane ICP-OES cihazında yapılmıştır. 190 kPa nebuliser basıncında ve taşıyıcı gaz olarak argon kullanılarak 15 l/min plazma akışında çalışılmıştır. Sığır atıkları ve gazometre suyunun pH ölçümleri Hanna marka pH 213 modeli ile yapılmıştır. Anaerobik fermentasyon sonucu elde edilen biyogaz içeriğindeki CH₄, CO₂, O₂, N₂ ve H₂S gazları hacimsel yüzde olarak Geotech marka portatif multi gaz analizörü ile belirlenmiştir. Besleme materyalinin ve fermente gübrenin toplam katı madde oranları Precisa marka XM 60 modeline sahip nem tayin cihazında analiz edilmiştir. Uçucu katı miktarı ise Nüve FN 500 marka etüvde kurutulularak ve Nüve MF 120 marka kül fırınında yakılarak tespit edilmiştir. Besleme materyalinin ve fermente gübrenin elementel analizi ise ASTM D-5373 ve ASTM D-4239 standartlarına uygun olarak kalibre edilen Truspec CHN-S marka cihazla tespit edilmiştir. Besleme materyali olarak kullanılan gübrelerin karbon/azot oranları da elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanmıştır.

Gazometre suyu olarak kullanılan şebeke suyunun ve biyogaz arıtımı yapıldıktan sonraki gazometre sularının elektriksel iletkenlik ölçümleri, Edt marka FE 287 model portatif iletkenlik ölçer ile yapılmıştır. Aynı suların klor tayini, 4500-Cl-B standart metot yöntemiyle analizi yapılırken, alkalinite değerleri 2320-B standart metot yöntemi ile saptanmıştır.

3.2.2. Deney düzeneği

Denemeler Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Biyokütle Enerji Teknolojileri Araştırma Laboratuvarında bulunan 2 m³ çalışma hacmine sahip pilot ölçekli biyogaz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Biyogaz sistemi Şekil 3.1'de gösterildiği gibi biyogaz reaktörü, gazometre, besleme tankı ve boşaltma tankından oluşmaktadır. Biyogaz sisteminin akış şeması ise Şekil 3.3'de gösterildiği gibidir.



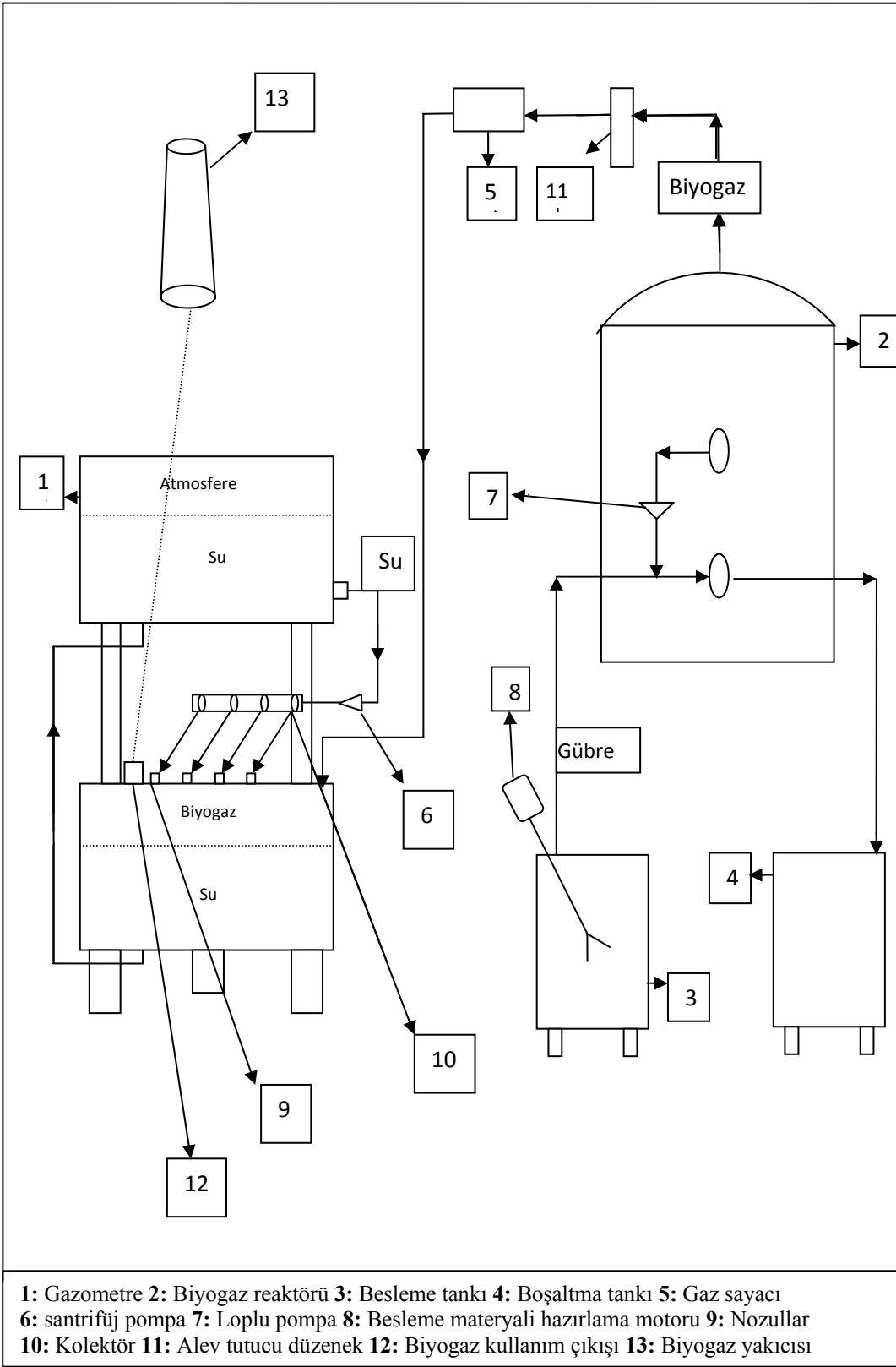
Şekil 3.1 Biyogaz sisteminin genel görünümü

Denemelerde kullanılan biyogaz sisteminin biyogaz reaktörü hariç tüm parçaları AISI 304 kalite standardına sahip paslanmaz çelik malzemedendir. Biyogaz sisteminin parçası olan biyogaz reaktörü çelik malzemedendir olup 2m^3 çalışma hacmine sahiptir. Biyogaz reaktöründe izolasyon malzemesi olarak cam yünü kullanılmış, etrafı alüminyum sacla kaplanmıştır. 2m^3 kapasiteli biyogaz reaktöründen çıkan biyogazın, depolanması ve temizlenmesi sistemin bir diğer parçası olan 1m^3 hacimli, su yer değiştirmeli gazometre ile yapılmaktadır. Gazometre tankının resmi Şekil 3.2’de gösterildiği gibidir. Su yer değiştirmeli gazometre Koçar,G. ve Eryaşar,A. (Eryaşar, 2007) tarafından geliştirilmiş olup TR 2006 02900 Y faydalı model numarasına sahiptir. Biyogaz sisteminin diğer parçalarından olan atık hazırlama tankı ve fermente gübre depolama tankı da reaktör ve gazometrede olduğu gibi AISI 304 kalite paslanmaz çeliktendir.



Şekil 3.2 Gazometre tankının görünümü

Biyogaz sisteminde kullanılan loplu pompa, hem reaktör karıştırma işlemi için hem de reaktör besleme-boşaltma işlemleri için kullanılmaktadır. Besleme tankında, besleme öncesi sığır gübresi su ile belli oranlarda karıştırılarak %10 katı madde oranında getirilmektedir. Daha sonra hazırlanan bu materyalin homojen olması için karışımı sağlanmaktadır. Besleme tankında hazırlanan sığır gübresi ve su karışımı materyal loplu pompa yardımıyla reaktöre beslenmektedir. Gübrenin biyogaz reaktöründen depolama tankına aktarımı ise, yine aynı şekilde loplu pompa aracılığı ile yapılmaktadır. Biyogaz reaktöründe oluşan biyogaz, gaz sayacından geçirilerek gazometrede depolanmaktadır. Gaz sayacı sayesinde günlük oluşan biyogaz miktarı ölçülebilmektedir. Su yer değiştirme prensibine sahip gazometrede ise biyogazın depolanması ve arıtımı sağlanmaktadır. Biyogaz arıtım işlemi, santrifüj pompa yardımıyla yapılmaktadır. Biyogazın üzerine nozullardan basınçlı su gönderilerek biyogaz içeriğindeki istenmeyen gazların suda çözünmesi sağlanmaktadır. Böylece biyogaz içeriğindeki istenmeyen gazlar suda çözünerek biyogazdan arıtılmaktadır. Biyogaz arıtım denemelerinde, biyogaz reaktöründeki ham biyogaz içeriği ve gazometredeki arıtılmış biyogaz içeriği günlük olarak ölçülmüş ve kaydedilmiştir.



Şekil 3.3 Biyogaz sisteminin akış şeması

3.2.3. Biyogaz üretim denemeleri

Pilot ölçekli biyogaz sisteminde, mezofilik (37 °C) şartlarda gerçekleştirilen biyogaz üretimi 245 gün sürmüştür. 136. güne kadar kesikli besleme rejimi gerçekleştirilmiştir. %10 katı madde oranına sahip 2000 litre sığır atığı ve su karışımı materyal, biyogaz reaktörüne doldurulmuş ve günlük üretilen biyogaz miktarı gaz sayacında ölçülerek kaydedilmiştir

136. günden itibaren biyogaz reaktörü boşaltılmadan sürekli besleme rejimine geçilmiştir. Denemelerin 136. gününden 186. güne kadar günde 1 defa %10 katı madde oranına sahip 80 litre sığır atığı ve su karışımından oluşan besleme materyali biyogaz reaktörüne beslenmiştir. Ayrıca her gün biyogaz reaktöründen 80 litre fermente atık depolama tankına boşaltılmıştır. 186. günden denemelerin sonuna kadar ise biyogaz reaktörüne besleme yapılmamıştır.

3.2.4. Biyogaz arıtım denemeleri

Su ile yer değiştirme prensibiyle çalışan gazometrede biyogazın depolanması sağlanırken, aynı zamanda biyogazın su ile arıtımı sağlanmıştır. Biyogaz reaktöründe oluşan biyogaz, gazometrenin alt bölümünde depolanmaktadır. Oluşan biyogaz, gazometrenin alt bölümüne giriş yaptıkça, gazometrenin alt ve üst depolarının altında bulunan bağlantı borusu sayesinde, alt bölmedeki gazometre suyu üst depoya geçmektedir. Üst bölmeye geçen su atmosfere açık olduğu için içinde çözülmüş CO₂'yi atmosfere salmaktadır. Üst depodaki su, santrifüj pompa aracılığı ile çekilerek 1 bar basınç ile gazometrenin alt bölümünün üstündeki nozullardan, biyogaz üstüne püskürtülmektedir. Böylece biyogaz arıtımı gerçekleştirilmektedir. Biyogaz arıtım denemeleri boyunca, üretilen biyogazın içeriği ve gazometrede arıtımı yapılan biyogazın CH₄, CO₂, O₂, N₂ ve H₂S içerikleri her gün ölçülerek kaydedilmiştir.

Ayrıca kesikli denemenin ilk 66 gününde gazometrenin santrifüj pompası 4 saatte 15 dakika çalıştırılarak biyogaz arıtımı yapılmıştır. 66. günden 71. güne kadar ise santrifüj pompası 1 saatte 15 dakika çalıştırılmıştır. Arıtım denemelerinin 71. gününden 121. gününe kadar ise hiç çalıştırılmamıştır. 121.

günden sonra gazometrenin sirkülasyon pompası tekrar 4 saatte 15 dakika çalıştırılarak biyogaz arıtımı gerçekleştirilmiştir. Ayrıca 188. ve 213. günler aralığında, sistem otomasyonunda meydana gelen elektrik arızasından dolayı santrifüj pompa hiç çalıştırılmamıştır.

3.2.5. Gazometre suyunun biyogaz üretiminde kullanılması denemeleri

Biyogaz üretim ve arıtım denemelerinin 136. gününden itibaren gerçekleştirilen sürekli beslemede, %10 katı madde oranına sahip gübre-su karışımı materyalin biyogaz reaktörüne beslenmesi yapılmıştır. 136. ve 157. günler arasında gübre sulandırmasında kullanılan su şebeke suyu iken, 157. ve 187. günler arasında biyogaz arıtımında kullanılan gazometre suyudur. Bu günler arasında gazometre tankından her gün 30 litre gazometre suyu alınarak, gübre sulandırılmasında kullanılmıştır.

Kullanılan gazometre suyunun sistemde toksik bir etki yapıp yapmayacağını görmek için, belirli dönemlerde alınmış numuneler içeriğindeki kimyasal kompozisyon belirlenmiş üretilen biyogaz ve metan gazının verimi üzerindeki etkiler incelenmiştir.

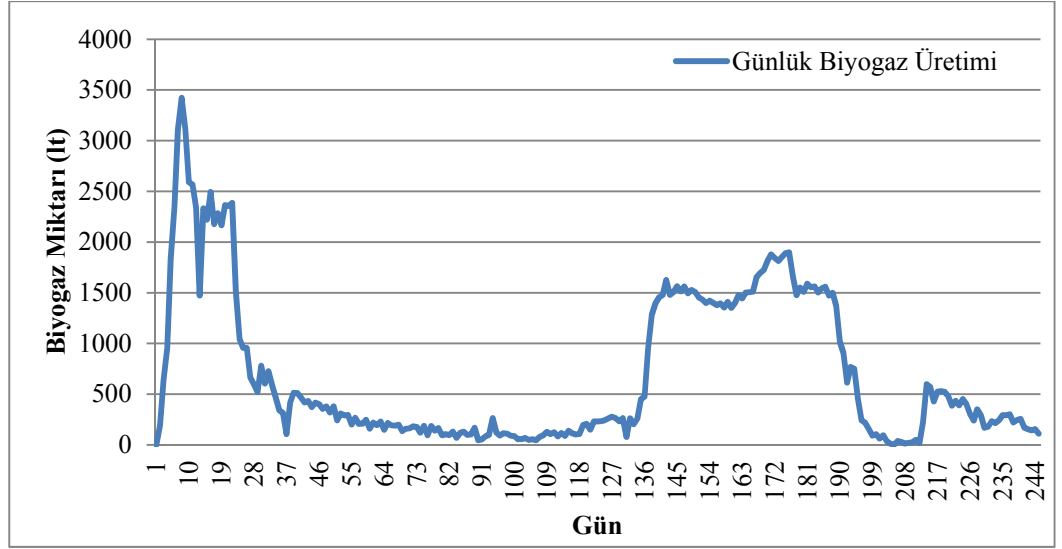
3.2.6. Gazometre suyunun tarımsal sulama suyu olarak kullanılması

Ayrıca gazometre suyunun tarımsal sulama suyu olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Denemelerin 106. ve 121. gününde gazometredeki arıtma suyu tamamen boşaltılmış ve tekrar doldurulmuştur. Denemelerin 106. gününde gazometre arıtma suyunun yenilenmesinden sonra, alınan su örneği ile, biyogaz arıtımında kullanılan bu suyun 119. ve 121. günlerdeki örneklerinin, tarımsal sulama suyu analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde 121. günde gazometre suyu şebeke suyu ile yenilenmiş, bu sudan örnek alınmıştır. Biyogaz arıtımı sonrası 121. günde gazometreye doldurulan şebeke suyunun 128-136-144 ve 151. günlerdeki örneklerinin, tarımsal sulama suyu analizleri gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Biyogaz Üretim Denemeleri

Biyogaz üretim denemeleri Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Biyokütle Enerji Teknolojileri Araştırma Laboratuvarında bulunan 2 m³ çalışma hacmine sahip pilot ölçekli biyogaz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Denemeler 02.08.2012-03.04.2013 tarihleri arasında 245 gün sürmüştür. Denemelerin gerçekleştiği bu zaman aralığında, biyogaz reaktöründe üretilen günlük biyogaz miktarı Şekil 4.1’de gösterildiği gibidir.

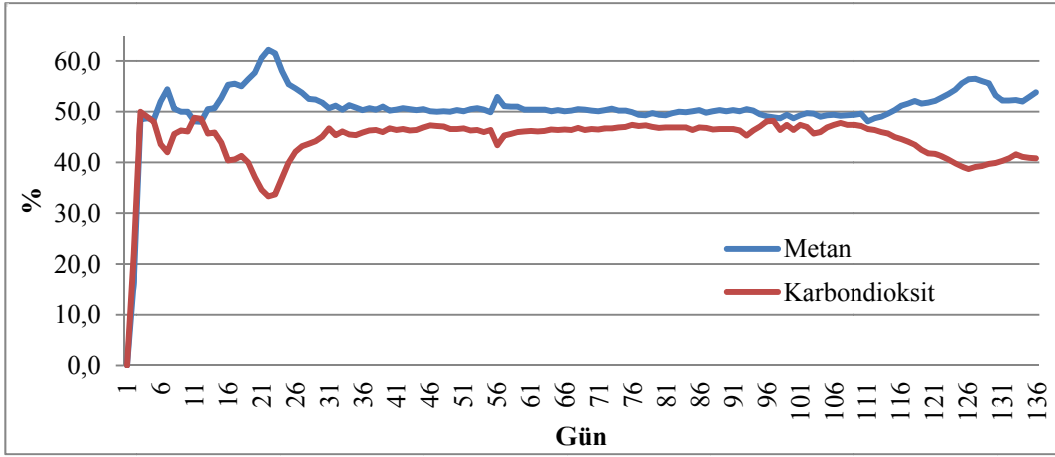


Şekil 4.1 Günlük biyogaz üretimi

Toplamda 245 süren biyogaz üretim denemelerinin ilk gününde, biyogaz reaktörü, besleme materyali olarak kullanılan sığır atığıyla doldurulmuş ve 136 gün boyunca biyogaz reaktörüne materyal giriş ve çıkışı olmamıştır. Biyogaz reaktörüne ilk gün doldurulan %10,26 TK ve %87,00 UK oranlarına sahip sığır atığı ve su karışımı besleme materyalinin TK oranı 136. gün sonunda %2,94’e gerilerken, TK içindeki UK oranı %81,12’ye gerilemiştir. Kesikli besleme rejiminin sonunda biyogaz verimi, literatüre uygun şekilde (Koçar vd.. 2010), kilogram UK başına 285,43 litre biyogaz olarak gerçekleştirilmiştir. Kesikli besleme rejiminde elde edilen toplam biyogaz miktarının %80’inin ilk 25 günde çıktığı hesaplanmıştır. Bu yüzden denemelerde hidrolik bekletme süresi 25 gün

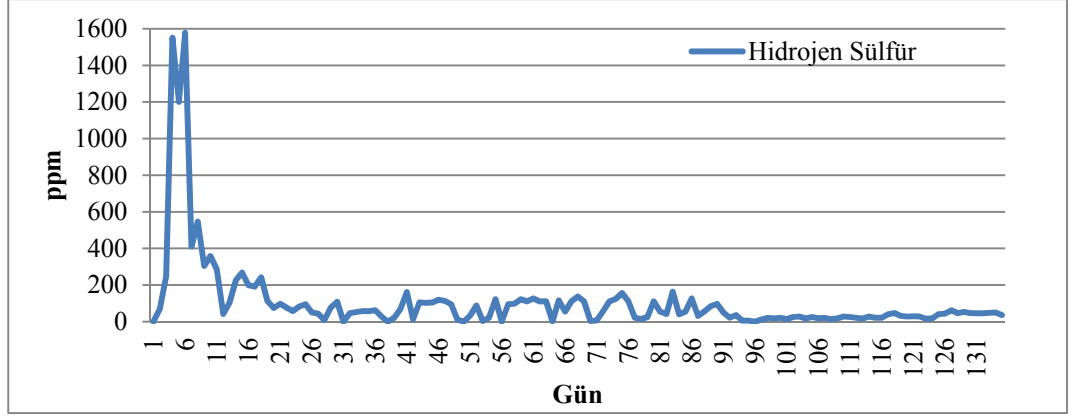
seçilmiştir. Bu seçime göre sürekli besleme denemelerinde, 2 m³ çalışma hacmine sahip biyogaz reaktörüne günlük beslenecek materyal miktarı, 80 litre olarak hesaplanmıştır.

Denemenin ilk 5. gününe kadar biyogaz içeriğindeki CO₂'nin yüzdesel oranı CH₄'ün yüzdesel oranına göre yüksek iken, 6. günde CH₄ oranının CO₂ oranını geçtiği görülmüştür. Biyogaz içeriğindeki CH₄'ün oranı en yüksek değere 22. günde, %62,2'ye ulaşmıştır. 22. günden sonra CH₄ oranında genel bir düşüş gözlemlenmiştir. Kesikli beslemede üretilen biyogazın CH₄ ve CO₂ içeriğinin yüzdesel oranları Şekil 4.2'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.2 Kesikli beslemede biyogaz reaktöründe üretilen biyogazdaki CH₄ ve CO₂ oranları

Kesikli deneme boyunca biyogaz reaktöründe üretilen biyogazın içeriğindeki H₂S'in ppm seviyesindeki değişimi ise Şekil 4.3'de gösterildiği gibidir. 6. günde 1578 ppm'e kadar yükselen H₂S değeri, bu günden itibaren azalmaya başlamıştır.

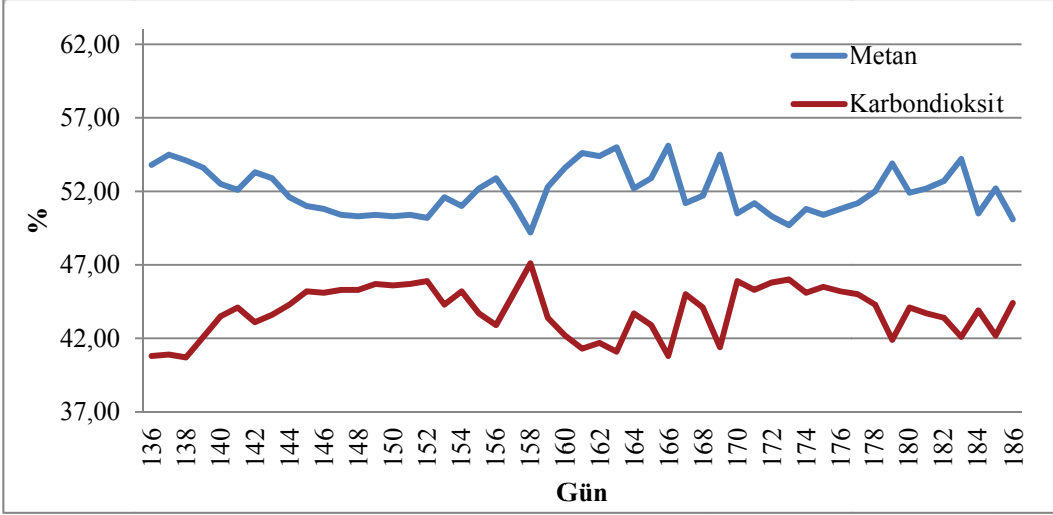


Şekil 4.3 Kesikli beslemede üretilen biyogazdaki H₂S miktarı

Denemelerin yapıldığı 136. ve 186. günler arasında 50 günlük sürekli besleme rejimine geçilmiş olup, günde 80 litre %10 katı madde oranına sahip sığır atığı ve su karışımı reaktöre beslenmiş ve her gün reaktörden 80 litre fermente atık alınmıştır. Günlük çıkan biyogaz miktarı, 136. güne kadar düşerken, 136 günde sürekli besleme rejimine geçilmesinden dolayı, Şekil 4.1’de de görüldüğü gibi artış yaşanmıştır.

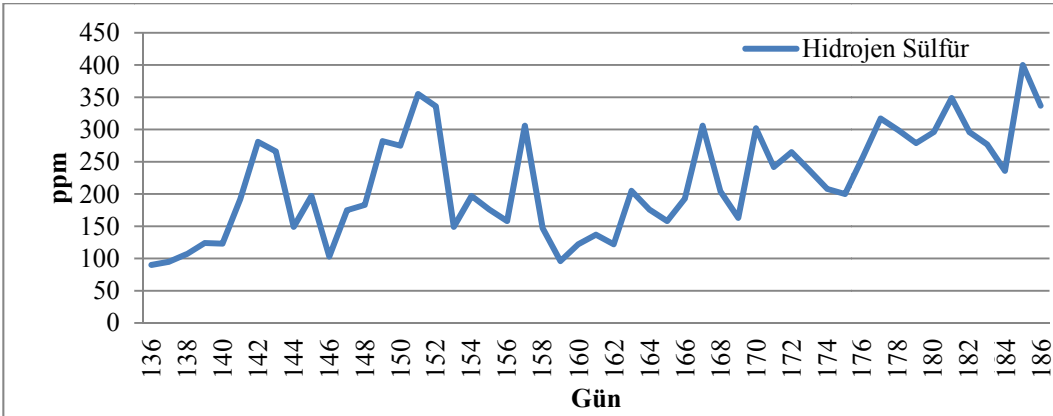
Kesikli beslemeden sürekli beslemeye geçilmesinden itibaren, Şekil 4.4’den de görüldüğü gibi biyogaz içeriğindeki CH₄’ün yüzdesel oranı artmaya başlarken CO₂’nin yüzdesel oranı azalmaya başlamıştır. Biyogaz içeriğindeki CH₄ oranındaki bu dalgalanmanın, sürekli besleme rejimine geçilmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Besleme materyalinde bulunan organik bileşiklerin hidrolize uğrayarak asetik asiti oluşmaktadır. Çünkü anaerobik fermentasyonda CH₄ gazının önemli bir kısmı asetik asitten üretilmektedir (Burton and Stensel, 2002).

167. ve 177. günler arasında sistem otomasyonunda meydana gelen arızadan dolayı biyogaz reaktörünün sıcaklığı 10 gün boyunca 42 °C’de kalmıştır. Bu günler aralığında CH₄ gazının yüzdesel oranında düşüş meydana geldiği görülmektedir. Bu düşüşün sebebi, ortam sıcaklığın yükselmesiyle beraber asit bakterilerinin metan arkelerinden daha hızlı asit üretmeleri söylenebilir (Alvarez, 2003).



Şekil 4.4 Sürekli beslemede üretilen biyogaz içeriğindeki CH₄ ve CO₂ oranları

Kesikli besleme rejiminden, sürekli besleme rejimine geçildiğinde H₂S miktarındaki artış Şekil 4.5’de gösterildiği gibidir. H₂S’deki bu artış, besleme materyalinde bulunan proteinler ve sülfürlü bileşenlerin ortama girmesinden kaynaklanmaktadır (Hagen et al.. 2001).

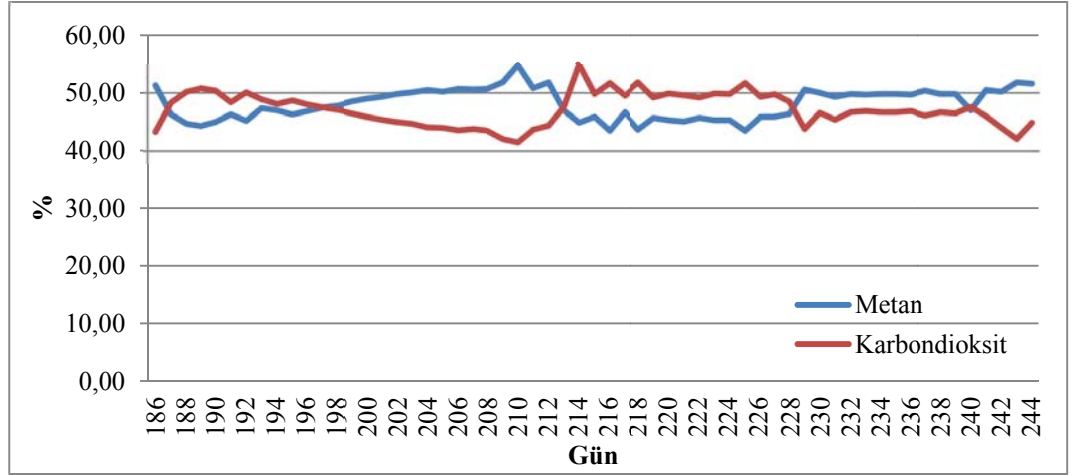


Şekil 4.5 Sürekli beslemede üretilen biyogazdaki H₂S miktarı

Denemelerin 186. gününden 245. güne kadar biyogaz reaktörüne materyal giriş veya çıkışı olmadığı için bu günler arasında günlük üretilen biyogaz miktarında Şekil 4.1’den de görüleceği gibi düşüş yaşanmıştır.

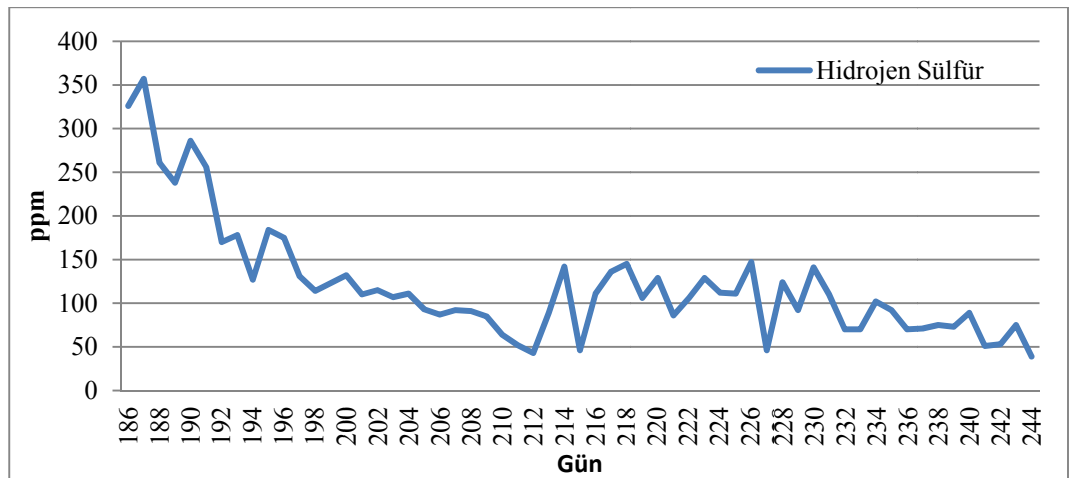
Şekil 4.6’da da görüldüğü üzere 188. ve 213. günler aralığındaki CH₄ oranında düşüş yaşanmıştır. Bu düşüşe, belirtilen zaman aralıklarında sistemde

meydana gelen elektrik arızasının neden olduğu düşünülmektedir. Elektrik arızasıyla beraber biyogaz reaktöründeki sıcaklıkta 16 °C'ye kadar gerileme yaşanmış ve literatürde de belirtildiği gibi sıcaklık, metanojenik arke cinslerinin optimum büyüme sıcaklığı aralığının altına düşmüştür (Gerrardi, 2003).



Şekil 4.6 186. ve 245. günler arasında üretilen biyogaz içeriğindeki CH₄ ve CO₂ oranları

186. günden denemelerin sonuna kadar biyogaz reaktörüne besleme yapılmadığı için Şekil 4.7'de görüldüğü gibi H₂S gazı oranında genel azalış meydana gelmektedir. Bunun sebebinin, literatürde belirtildiği gibi (Hagen et al., 2001) besleme materyalinde bulunan proteinler ve sülfürlü bileşenlerin sisteme giriş yapmaması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.7 Kesikli beslemede üretilen biyogaz içeriğindeki H₂S miktarı

4.2. Biyogaz Arıtım Denemeleri

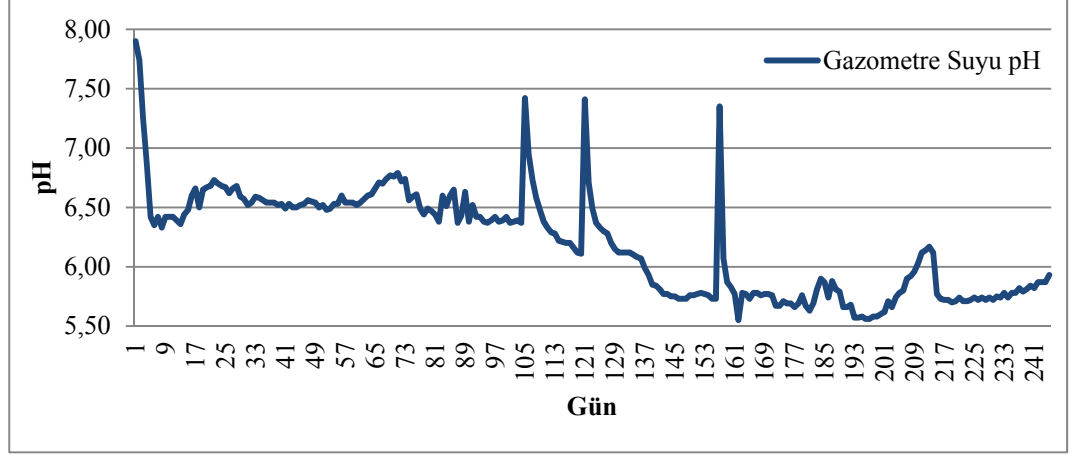
Çalışma kapsamında gerçekleştiren biyogaz arıtım denemeleri, biyogaz üretim denemeleri ile paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Biyogaz üretim denemeleri gerçekleştirilirken, biyogazın arıtımı ile ilgili denemeler gazometre tankında gerçekleştirilmiştir. Biyogaz arıtım denemelerinde, gazometredeki biyogazın üzerine nozullar aracılığıyla su püskürtmesi yapan santrifüj pompanın çalışma sıklığı değiştirilerek, biyogaz arıtımı izlenmiştir. Gazometrede depolanan biyogaz, arıtımı yapıldıktan sonra biyogaz yakma düzeneğine gönderilerek yakılmıştır. Günlük olarak biyogaz arıtım denemelerinde izlenen parametreler gazometre suyunun sıcaklığı, pH'ı, arıtılmış ve arıtılmamış biyogazın içeriğindeki CO₂, CH₄ ve H₂S miktarıdır.

Su ile biyogaz arıtımının yapıldığı çalışmada, gazometre suyunun pH'ında Şekil 4.8'de görüldüğü gibi değişimler gerçekleşmiştir. pH değeri 7,35-7,90 aralığında değişen şebeke suyu, biyogaz arıtımında kullanıldıkça pH değerinde sürekli düşüş meydana gelmiştir. Literatürde de belirtildiği üzere (Tynell et al.. 2007), bu düşüşün sebebi, su içerisinde çözünen CO₂ gazının karbonik asite dönüşmesi gösterilebilir. Çünkü artan karbonik asit değeri de suyun pH değerini düşürmektedir.

Denemelerinin ilk gününde şebeke suyu ile doldurulan gazometre, 105. günde, 121. günde ve 157. günde tamamen boşaltılıp, şebeke suyu ile tekrar doldurulmuştur. Şekil 4.8'den de görülebileceği gibi gazometre suyunun tamamen boşaltılıp şebeke suyuyla doldurulduğu zaman pH değerinde 4 büyük pik oluşmuştur.

Ayrıca, 181,182 ve 183. günlerde gazometre tankında bulunan 1000 litre gazometre suyunun 200 litre'si boşaltılmış ve gazometre tankında azalan arıtım suyu şebeke suyu ilave edilerek tekrar 1000 litre'ye tamamlanmıştır. 184,185 ve 186. günlerde ise 1000 litre gazometre suyunun 500 litre'si boşaltılmış ve şebeke suyuyla tekrar 1000 litre'ye tamamlanmıştır. Gazometre suyunun 200 litre ve 500 litre boşaltılıp doldurulması sırasında gazometre suyunun pH'ında meydana gelen değişim de Şekil 4.8'deki 181. ve 187. gün aralığında meydana gelen pikte

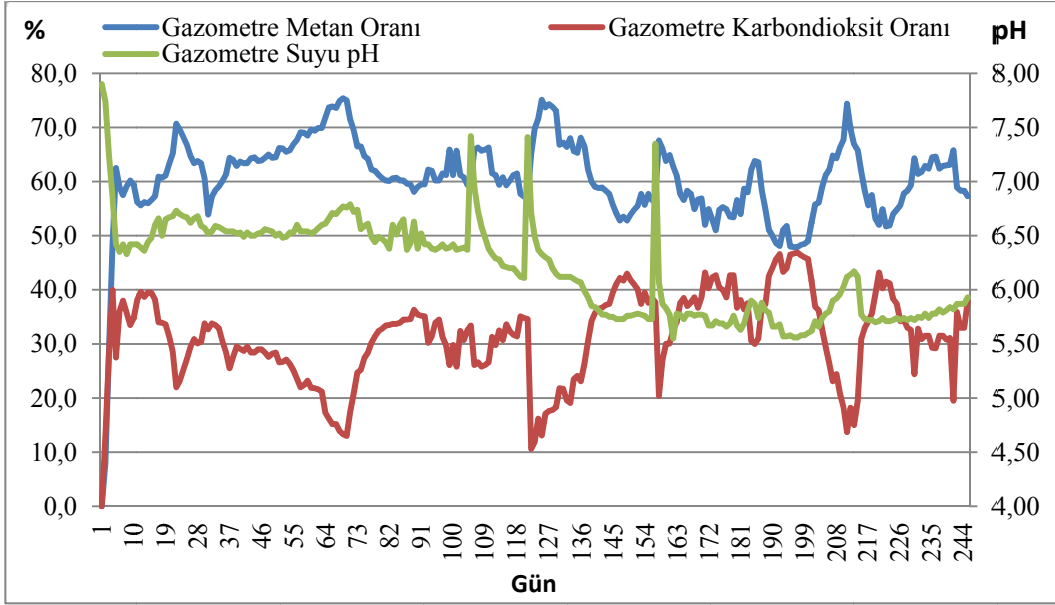
görülmektedir. Ayrıca denemelerin 22. ve 55. günlerinde gazometreye şebeke suyu ilavesi yapıldığı günlerde, gazometre suyunun pH değerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.8 Gazometre suyunun pH değişimi

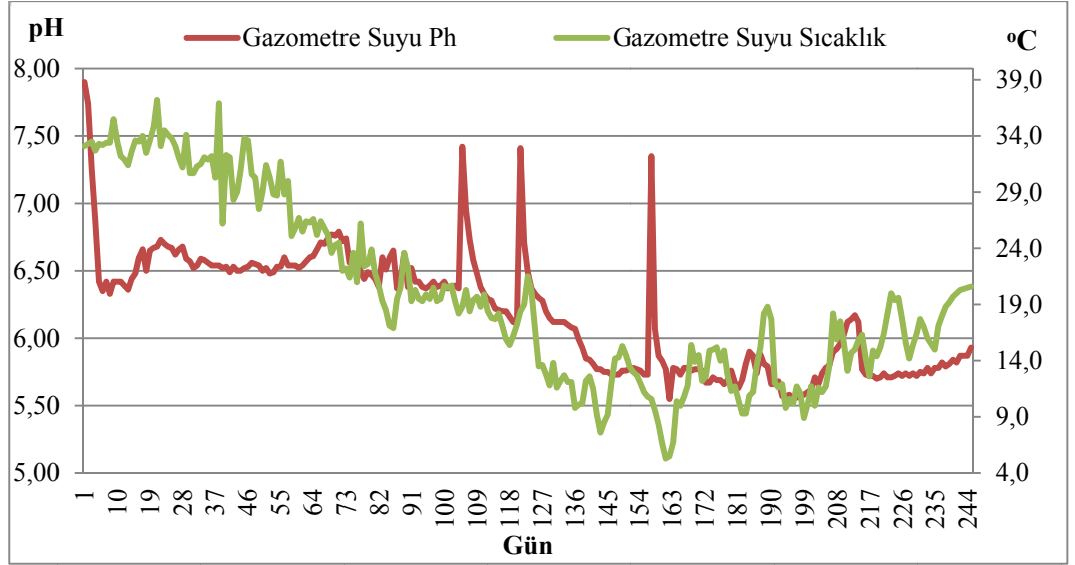
Gazometre suyundaki pH değeri 66. güne kadar azalma gösterirken, 66. ve 71. günler arasında santrifüj pompa 1 saatte 15 dakika çalıştırılmıştır. Böylece gazometrenin alt bölmesinden üst bölmesine geçen su akışı artırılarak, gazometre tankının üst bölümündeki suda çözülmüş olan CO₂ gazının atmosfere salınımı çoğalmıştır. Bu çevrimle beraber Şekil 4.9'dan da görülebileceği gibi biyogaz içeriğindeki, CO₂'nin azalmasıyla gazometre suyunun pH değeri de yükselmektedir.

Ayrıca Şekil 4.9'da de görüldüğü gibi 188. ve 213. günler arasında gazometredeki CH₄ ve CO₂ değerleri birbirine çok yakındır. Bunun sebebinin sistem otomasyonunda meydana gelen arızadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü bu arızadan dolayı, biyogaz arıtımını sağlayan santrifüj pompa çalıştırılmamıştır. Ayrıca bütün denemeler boyunca biyogaz reaktöründeki biyogazın CH₄ oranının en düşük olduğu değer olan %43,5 oranı, belirtilen gün aralıklarında ölçülmüştür.



Şekil 4.9 Gazometre suyunun pH'ının CO₂ ve CH₄ oranına göre değişimi

Gazometre suyunun sıcaklığının azalmasıyla birlikte CO₂ gazının suda çözünürlüğü artmaktadır (Vijay et al., 2006). Böylece gazometre suyundaki çözülmüş CO₂ miktarı arttıkça, gazometre suyunun pH değeri düşmektedir. Şekil 4.10'dan da görülebileceği gibi dış ortam sıcaklığının etkisiyle gazometre suyu sıcaklığı, kış dönemine rastlayan denemeler sırasında 5,5 °C'ye kadar düşerken yaz dönemine 37,2 °C'ye kadar yükselmiştir. Gazometre suyunun yenilenmesiyle beraber oluşan pH pikleri, gazometre suyunun sıcaklığının azalmasıyla birlikte düşmektedir. 1. ve 105. gün aralığında, ortalama gazometre suyu sıcaklığı 27,5 °C iken minimum pH değeri 6,37 olarak ölçülmüştür. Gazometre suyunun ilk kez yenildiği 105. ve 121. gün aralığındaki gazometre suyunun ortalama sıcaklığı 18,1 °C iken minimum pH değerinin 6,11'e kadar gerilediği görülmüştür. 121. günde gazometre suyunun ikinci kez yenildiği 121. ve 157. gün aralığındaki gazometre suyunun ortalama sıcaklığı ise 12,9 °C'ye kadar düşmüş ve suyun minimum pH değeri doğru orantılı bir şekilde 5,73'e kadar gerilemiştir. 157. günde gazometre suyunun üçüncü kez yenildiği 157. ve 245. gün aralığında ortalama gazometre suyu sıcaklığı 14 °C iken minimum pH noktası 5,55 olarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.10 Gazometre suyunun pH'ı ve sıcaklığı arasındaki ilişki

Biyogaz arıtım denemelerinin ilk 66. gününde gazometrenin santrifüj pompası 4 saatte 15 dakika çalıştırılarak biyogaz arıtımı yapılmıştır. 66. günden 71. güne kadar ise santrifüj pompa 1 saatte 15 dakika çalıştırılırken, 71. günden 121. güne kadar hiç çalıştırılmamıştır. 121. günden deney sonuna kadar santrifüj pompa 4 saatte 15 dakika boyunca çalıştırılmıştır.

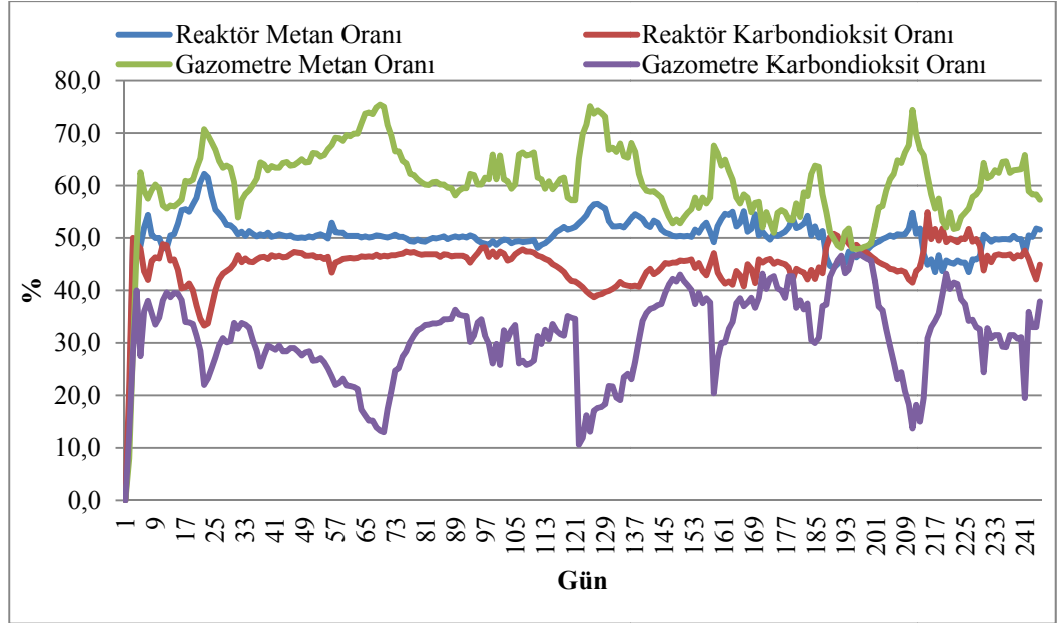
Şekil 4.11'de görüleceği gibi 71. günde biyogazın gazometredeki metan oranının %75,4 olduğu görülmektedir. Santrifüj pompanın 66. güne kadar 4 saatte 15 dakika, 66. ve 71. günler arasında 1 saatte 15 dakika çalıştırılmasından dolayı biyogaz reaktörü ile gazometredeki biyogazın CO₂ gazı oranları arasındaki fark giderek artmıştır. Bunun sebebinin, biyogaz içeriğindeki CO₂'nin, literatürde de belirtildiği (Kapdi et al., 2005) gibi, sudaki çözünürlüğünün CH₄ gazından daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

71. ve 121. günler arasında sirkülasyon pompası tamamen kapatıldığında ise biyogaz reaktörü ve gazometre arasındaki CO₂ miktarı farkının giderek düştüğü görülmektedir. Sirkülasyon pompasının kapatıldığı günlerde yine de biyogaz reaktörü ve gazometre arasındaki CO₂ oranları farkının devam ettiği görülmektedir. Bunun sebebi olarak gazometre tankının alt ve üst bölmelerindeki suyun bağlantı borusu aracılığı ile pasif hareketle yer değiştirmeye devam etmesi olduğu söylenebilir.

Sürekli besleme rejiminin gerçekleştiği 136. ve 187. günler arasında gerçekleştirilen biyogaz arıtım denemelerinde, CO₂ giderim oranı %20-25 olurken, H₂S giderimi ise %85-90 oranlarında gerçekleşmiştir.

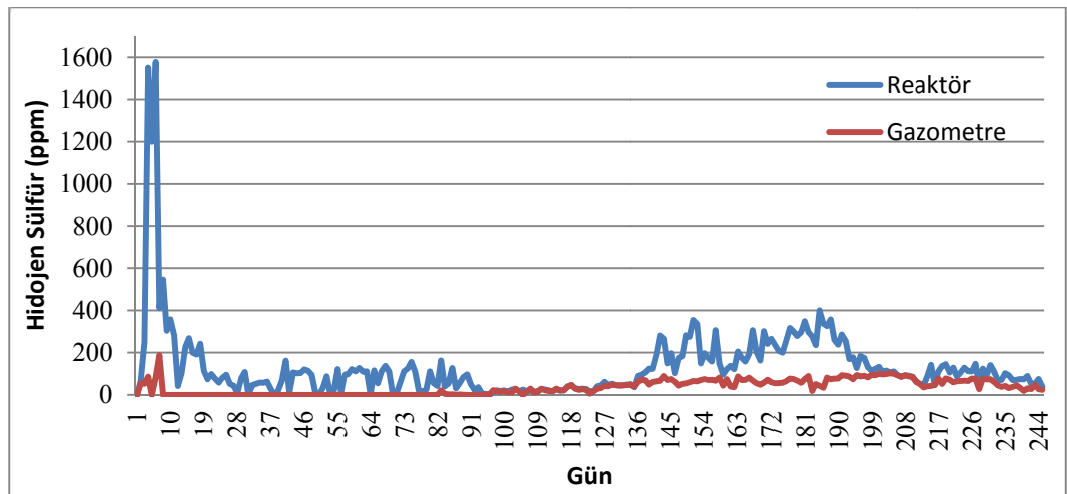
Gazometre suyunun yenilendiği 105,121 ve 157. günlerde, biyogaz reaktörü ve gazometre arasındaki CO₂ ve CH₄ farkı yükselmiş ve gazometre suyunun CO₂ doygunluğu arttıkça da bu yükselişte düşüş meydana gelmiştir. Gazometre suyunun değiştirildiği günlerden sonraki birkaç günde, arıtılmış biyogazın CH₄ içerikleri en yüksek orana ulaşmıştır. Bu metan oranları sırasıyla % 66,30 - %75,10 ve % 67,60'dır.

157. ve 181. günler arasında, sığır atığının sulandırılmasında kullanılmak üzere gazometre tankından 30 litre su alınmıştır. Günlük olarak gazometre tankından alınan 30 litre suyun yerine, gazometre tankına her gün 30 litre şebeke suyu eklenmiştir. 181. ve 184. günler arasında ise gazometre tankından 200 litre su boşaltılmış ve boşaltılan su miktarı kadar gazometre tankına şebeke suyu ilave edilmiştir. Bu günler aralığında Şekil 4.11'de de görüldüğü üzere %54 civarındaki metan oranı, bu 3 günde %58,7 metan oranına yükselmiştir. 184. ve 187. günler arasında ise gazometre tankından 500 litre su boşaltılmış ve aynı şekilde boşaltılan su miktarı kadar gazometre tankına şebeke suyu ilave edilmiştir. Bu günler aralığında ise biyogaz içeriğindeki metan oranı %63,80'e kadar yükselmiştir.



Şekil 4.11 Biyogaz reaktörü ve gazometredeki biyogaz içeriğindeki CO₂ ile CH₄ gazlarının oranlarının karşılaştırılması

Biyogaz içeriğindeki H₂S'in suda çözünme özelliğinden faydalanarak H₂S miktarı düşürülebilmektedir. Literatürde de belirtildiği gibi H₂S'in mekân içinde izin verilebilecek sınır değeri 5–20 ppm'dir. (Anonymous, 1980). Ayrıca biyogazın kullanıldığı uygulamalarda izin verilen sınır değerler 1 ppm ve 1000 ppm arasında değişmektedir. (Anonymous, 2008). Denemeler boyunca günlük olarak ölçülen biyogaz reaktöründe üretilen biyogazın H₂S içeriği ve gazometrede arıtımı yapılmış biyogazın H₂S içerikleri Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12 Biyogaz reaktörü ve gazometredeki biyogaz içeriğindeki H₂S gazının karşılaştırılması

Denemelerin 1. ve 136. gün arasında gerçekleşen kesikli besleme denemelerinde, 1. gün biyogaz reaktörüne 2000 litre su gübre karışımı materyalin doldurulmasından sonra, hızla gelişim gösteren sülfat bakterileri sülfatı indirgeyerek H₂S oluşturmuştur. Denemenin 6. gününde H₂S değeri 1578 ppm'e kadar yükselmiştir. Aynı gün gazometrede su ile arıtımı yapılan biyogazın H₂S değeri 83 ppm e kadar düşmüştür.

4.3. Gazometre Suyunun Biyogaz Üretiminde Kullanılması

Denemelerin 136. gününe kadar süren kesikli besleme rejiminden sonra, denemelerin 187. gününe kadar sürekli besleme rejimine geçilmiştir. 136. ve 187. günler arasında % 10 katı madde oranına sahip gübre-şebeke suyu karışımı olan 80 litre materyal, loplu pompa aracılığıyla biyogaz reaktörüne beslenmiştir.

Kesikli besleme rejimindeki denemelerde kullanılan 1. sığır atığı ve sürekli besleme rejiminden itibaren kullanılan 2. sığır atığı inhibisyon yaratacağı düşünülen elementlerin analizleri yapılmış ve literatürde belirtilen inhibisyon sınır değerleri ile karşılaştırılarak Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'de de görüldüğü üzere 136. günden itibaren denemelerde kullanılan gübrenin K,S ve Fe içeriklerinin inhibisyon sınırına yakın olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1 Denemelerde kullanılan gübrelerin ICP-OES ile yapılan analiz sonuçları

Element	1. Gübre (mg/l)	2. Gübre (mg/l)	İnhibisyon Sınırı (mg/l)*
Kadmiyum (Cd)	o.l.a	o.l.a	70-600
Krom (Cr)	2	27	28-300
Bakır (Cu)	4	17	5-300
Potasyum (K)	1951	3768	2500-5000
Magnezyum (Mg)	495	20	1000-2400
Manganez (Mn)	4,2	23	1500
Sodyum (Na)	356	297	5000-30000
Nikel (Ni)	0,5	5	10-300
Kurşun (Pb)	6,8	20	8-340
Kükürt (S)	28	103	100
Çinko (Zn)	168	220	3-400
Demir (Fe)	136	1226	1750

*Kaynak: Koçar vd.. 2010

Kesikli denemede, besleme materyali olarak kullanılan sığır atığı tükendiği için, %15,36 katı madde oranına sahip ikinci bir gübre kullanılmıştır. Günlük yapılan besleme öncesi gübre su karışımından meydana gelen besleme materyalini % 10 katı madde oranına çekebilmek için, 50 litre sığır atığı 30 litre şebeke suyu ile sulandırılmıştır.

Gübre sulandırmasında kullanılan şebeke suyunun ve 4'er gün aralıkla gazometreden alınan su numunelerinin analizleri yapılmış, sonuçları pH değerleriyle birlikte Çizelge 4.2'de belirtilmiştir. Sürekli beslemede kullanılan gübrenin literatürde de belirtilen inhibisyon sınır değerine yakın olan K,S ve Fe elementleri 4'er gün aralıklarla alınan bu su numunelerinde takip edilmiştir. Gazometre arıtımında kullanılan şebeke suyu ve bu suyun biyogaz arıtımından sonraki K,S ve Fe elementlerinin değerleri arasında ppm düzeyinde ufak değişikliklerin meydana geldiği görülmüştür.

Çizelge 4.2 Şebeke suyu ve gazometre suyu örnekleri

Element	Su Örnekleri								
	121.	157.	161.	165.	169.	173.	177.	181.	185.
	Gün	Gün	Gün	Gün	Gün	Gün	Gün	Gün	Gün
	Şebeke	Şebeke	Gazm.	Gazm.	Gazm.	Gazm.	Gazm.	Gazm.	Gazm.
	Suyu	Suyu	Suyu	Suyu	Suyu	Suyu	Suyu	Suyu	Suyu
Ca (ppm)	75,1	64,1	91,9	38,3	76,1	88,6	83,5	97,2	95,3
Cd (ppb)	6,1	6	2,5	1,12	2,3	2,8	2,8	2,6	2,8
Co (ppb)	4,2	3,7	5,5	3,05	4,4	5,3	4,7	4,5	5
Cr (ppb)	2,5	2,8	o.l.a	o.l.a	16,6	15,2	o.l.a	3,9	5,3
Cu (ppb)	7	3,9	4,8	2,05	40,9	101,2	3,7	87,4	8,1
K (ppm)	0,7	2,5	3,3	0,82	0,5	2,3	2	1,7	1,4
Mg (ppm)	10,8	9,3	12,9	5,36	10	12,6	12,5	13,3	12,6
Mn (ppb)	o.l.a	o.l.a	2,7	13,7	52,7	66,8	20	23	44,2
Na (ppm)	7,1	6,6	10,9	4,6	7,5	9,8	9,6	9,9	9,7
Ni (ppb)	1,8	1,2	5,7	14	29,8	44	14,4	24,9	28
P (ppm)	o.l.a	o.l.a	o.l.a	0,3	0,8	0,5	0,1	0,1	o.l.a
Pb (ppb)	3,2	5,2	5,1	4,4	2,7	3,3	o.l.a	5,4	2,6
S (ppm)	5,7	4,8	5,6	2,9	6	7,3	6,5	6,3	6,9
Zn (ppm)	1,3	0,7	0,5	0,1	0,4	0,6	0,6	0,6	0,7
Fe(ppm)	0,2	0,7	1	1,3	2,5	2,8	3,5	2,2	2,1

o.l.a: Okuma limiti altında, ppm: Milyonda bir, ppb: Milyarda bir

157. gün şebeke suyunda biyogaz arıtımı sonrası 4'er günlük periyotlarda alınan örneklerde elementel kükürt (S) değerleri arasındaki artış, gazometredeki biyogazın içeriğindeki H₂S'in suda çözünmesiyle beraber meydana gelmiştir (Hullu et al., 2008). Şekil 4.10'dan da görülebileceği gibi 157. ve 187. günler arasında, gazometredeki H₂S oranının, biyogaz reaktöründeki H₂S oranından düşük değerlerde olması bu varsayımı kanıtlar niteliktedir. Fakat Çizelge 4.2'de de görüldüğü gibi biyogaz arıtımı yapılan 157. gün şebeke suyundan 4'er gün aralıklarla alınan örneklerde elementel kükürt düzeylerinde ufak değişiklikler meydana gelmiştir. Ayrıca 157. gün şebeke suyu ve bu sudan 4'er gün aralıklarla alınan örneklerde potasyum (K) düzeylerinde bir artışa rastlanmamıştır.

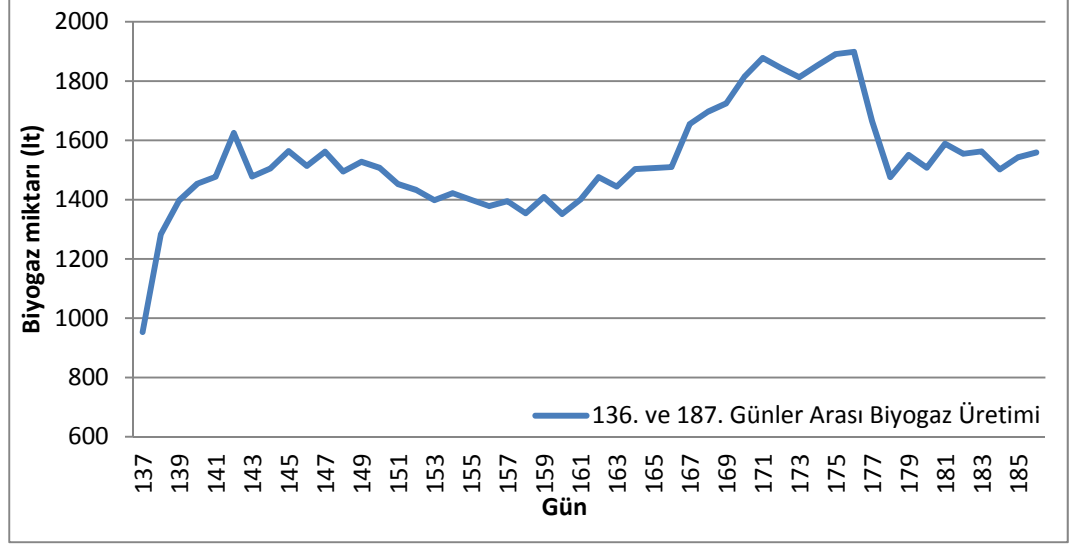
157. gün şebeke suyu ve biyogaz arıtımı yapıldıktan sonraki suyun 4'er gün aralıklarla alınan örneklerinde demir (Fe) seviyesinin 3 kat arttığı görülmüştür. Bu artış, literatürde de belirtildiği gibi (Öztürk, 2005) biyogaz reaktörü ile gazometre arasındaki demir borudan geçen biyogaz içeriğindeki H₂S'in, demir ile reaksiyona girerek demir içeriğinin gazometre suyuna karıştığını kanıtlar niteliktedir.

136. ve 157. günler arasında yapılan sürekli besleme rejiminde, sığır gübresinin sulandırılmasında kullanılan 121. gün şebeke suyunun analiz sonuçları Çizelge 4.2' de verilmiştir. Belirtilen günler arasında 50 litre sığır atığı sulandırmasında 30 litre şebeke suyu kullanılmış ve bu günler arasında günlük üretilen biyogaz miktarı Şekil 4.13'de de gösterilmiştir. Bu aralıkta günlük üretilen ortalama biyogaz miktarı 1441 litredir.

Sürekli besleme rejimine devam edilen 157. ve 187. günler arasında ise sığır atığının sulandırılması gazometre suyu ile yapılmıştır. 136. ve 157. günler arasında olduğu gibi 50 litre sığır atığı sulandırılmıştır. Belirtilen günler arasında sığır gübresini sulandırarak %10 katı madde oranını ayarlamak için, her gün gazometre arıtma suyundan 30 litre kullanılmıştır. Gazometreye her gün 30 litre şebeke suyu eklenerek, su miktarı 1000 litreye tamamlanmıştır.

Sığır atığını sulandırmada kullanılan gazometre suyunun içerikleri 4 günde bir alınan örneklerle kontrol edilerek, Çizelge 4.2'de de görüldüğü üzere, biyogaz reaktöründe inhibisyona neden olabilecek ağır metal ve toksik elementler

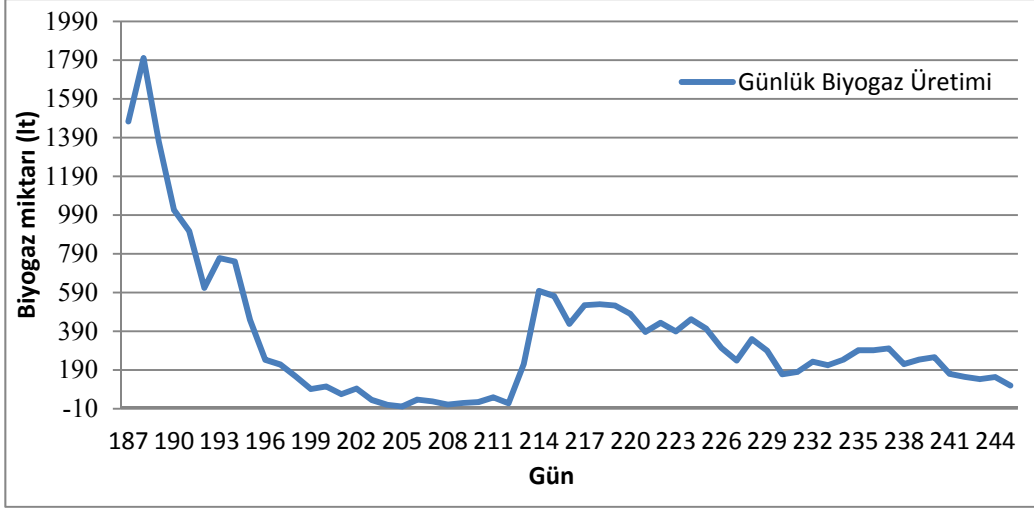
izlenmiştir. Şekil 4.13’de de görüldüğü üzere, 157. ve 187. günler arasında sığır gübresi sulandırmasında kullanılan gazometre arıtma suyu, biyogaz üretiminde bir düşüşe sebep olmamış, günlük üretilen ortalama biyogaz miktarı 1598 litre olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.13 136. ve 187. günler arası günlük biyogaz üretimi

167. ve 177. günler arasında günlük üretilen biyogaz miktarında artış yaşanmış ve bu günler arasında günlük ortalama 1794 litre biyogaz üretilmiştir. Bu günler arasındaki artışın sebebinin 167. ve 177. günler arasında sistem otomasyonunda meydana gelen arıza olduğu düşünülmektedir. Çünkü bu günler arasında biyogaz reaktörünün sıcaklığı 42 °C’de kalmıştır. Denemelerin 177. gününde arıza giderildikten sonra biyogaz reaktörünün sıcaklığı tekrar 37 °C’de sabitlenmiştir.

187. günden itibaren biyogaz reaktörüne materyal girişi veya çıkışı yapılmamıştır. Bu günden itibaren biyogaz reaktöründe üretilen biyogaz miktarı günlük olarak ölçülmüş ve kaydedilmiştir. 187 günden denemelerin son günü olan 245. güne kadar günlük üretilen biyogaz miktarları ise Şekil 4.14’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.14 187. ve 245. günler arasında günlük üretilen biyogaz miktarı

Şekil 4.14’de bakıldığında, 188. ve 213. günler arasında günlük üretilen biyogaz miktarında belirgin bir düşüş yaşanmıştır. Belirtilen günler arasında biyogaz reaktörünün sıcaklığı 16 °C’ye kadar düşmüş ve arıza giderildikten sonra, biyogaz reaktörü sıcaklığı 37 °C’ye çıkarılmıştır. 213. günden sonra biyogaz reaktör sıcaklığının tekrar 37 °C’ye ayarlanmasından sonra, günlük üretilen biyogaz miktarında artış olmuş ve besleme yapılmamaya devam edildiği için, günlük üretilen biyogaz miktarında tekrar düşüş yaşanmıştır.

4.4. Gazometre Suyunun Tarımsal Sulama Suyu Olarak Kullanılması

Gazometrede bulunan arıtma suyu, denemelerin 106. gününde tamamen boşaltılmış ve şebeke suyu ile tekrar doldurulmuştur. Denemelerin 121. gününe kadar şebeke suyuyla biyogaz arıtımı yapılmış ve şebeke suyunda meydana gelen değişimler, tarımsal sulama suyu standartlarına uygun bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca 106. ve 121. gün aralığında biyogaz arıtımını gerçekleştiren santrifüj pompa çalıştırılmamıştır. Gazometrenin alt ve üst bölmelerindeki su, aralarındaki bağlantı borusu aracılığı ile doğal bir çevrim ile yer değiştirmiştir. 106. günde kullanılan şebeke suyunun ve biyogaz arıtımı sonrası bu suyun 119. ve 121. günlerdeki örneklerinin tarımsal sulama suyu analizleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 106. gündeki şebeke suyu ve arıtım sonrası su örneklerinin tarımsal sulama suyu kalite kriterleri

Kalite Kriterleri	Su örnekleri		
	106. Gün Şebeke suyu	119. Gün Gazometre Suyu	121. Gün Gazometre Suyu
EC ₂₅ x10 ⁶ (mmhos/cm)	1123	1124	1146
(%Na) Değişebilir Sodyum Yüzdesi	6,28	6,07	5,92
(SAR) Sodyum Adsorbsiyon Oranı	0,2	0,2	0,2
(RSC) Sodyum Karbonat Kalıntısı (meq/l)	-0,84	-0,50	-0,17
Toplam Tuz Konsantrasyonu (mg/l)	786	786	802
(Cl ⁻) Klorür (meq/l)	1,24	1,31	1,61
SO ₄ ²⁻ Sülfat (meq/l)	0,05	0,07	0,07
(B) Bor (mg/l)	0,04	0,03	0,03
Sulama Suyu Sınıfı	C ₃ S ₁	C ₃ S ₁	C ₃ S ₁
pH	7,68	6,12	6,11
Sıcaklık	20,3	16,2	18,4

Bu sonuçlar gazometre arıtma suyunun su kalitesini saptamak amacı ile 7 Ocak 1991’de yürürlüğe giren ‘Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği’ 8. bölümde yer alan ve Çizelge 2.30’da verilen ‘Sulama Sularının Sınıflandırılmasında Esas Alınan Sulama Suyu Kalite Kriterleri’ tablosu ile karşılaştırılmıştır.

Arıtım yapıldıktan sonra elektriksel iletkenlik değeri, toplam tuz konsantrasyonu değeri ve suda çözülmüş iyon miktarlarında ufak değişimler meydana gelmiştir. 106. gündeki şebeke suyu ve 119. ile 121. gündeki gazometre sularının değerleri 750-2250 (mmhos/cm) aralığındaki kalmış ve ‘3. sınıf su’ kategorisinde olduğu tespit edilmiştir.

Tebliğde yer alan pH değerleri aralığına bakıldığında ise, 106. gündeki şebeke suyunun pH değerinin 6,5-8,5 aralığında kalarak, ‘1. sınıf su’ kategorisinde olduğu belirlenmiştir. pH değeri 6,12 olan 119. gün gazometre suyu ve pH değeri 6,11 olan 121. gün gazometre suyu örnekleri ‘4. sınıf su’ olarak tespit edilmiştir.

3 su örneğinde yapılan analizler sonucu ‘Sodyum Karbonat Kalıntısı’ değeri negatif çıkmıştır. Bu değer negatif çıkması su içeriğindeki karbonat ve

bikarbonatın sodyum ile birleşme eğiliminde olmayacağını göstermektedir (Çalışkan, 2010). 3 su örneği de tebliğde yer alan 1,25 değerinden düşük çıkarak '1. sınıf su' olarak tespit edilmiştir. Tarımsal sulama sularında sodyum miktarının değerlendirilmesinde kullanılan bir diğer oran olan 'Sodyum Adsorpsiyon Oranı'na göre 3 su örneği de '1. sınıf su' kategorisinde yer almıştır. Analizleri yapılan 3 su örneğinde 'Değişebilir Sodyum Yüzdesi' değerleri de sırasıyla 6,28-6,07 ve 5,92 olarak bulunmuş ve tebliğde belirtilen değerlere göre '1. sınıf su' kategorisine girmiştir.

Elektriksel iletkenlik ve Sodyum Adsorpsiyon Oranı (SAR) esas alınarak Şekil 2.3'de verilen diyagrama göre yapılan sınıflandırmada, 3 su örneğinin de C3S1 sulama suyu sınıfında olduğu tespit edilmiştir.

Gazometre sularının sulama suyu olarak kullanımındaki parametrelerden bir diğeri olan su içeriğindeki klorür (Cl) miktarı sırasıyla 1,24-1,31 ve 1,61 meq/l olarak bulunmuştur. Tebliğe göre bu değer 0-4 aralığında kaldığı için örnek '1. sınıf su' kategorisine girmiştir.

Sulama suyu standartlarına göre sülfat (SO_4^{-2}) değeri 0-20 meq/l aralığında değişmektedir. Sulama sularındaki sülfat (SO_4^{-2}) içeriği genelde kükürt içeren kaya minerallerden gelmektedir (Çalışkan, 2010). Biyogaz arıtımı sırasında biyogaz içeriğindeki H_2S 'in arıtım sırasında arıtım suyunda çözünmesinden dolayı elementel kükürt değeri ppm düzeyinde takip edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda 106. gündeki şebeke suyundaki kükürt değeri 6,28 ppm iken, biyogaz arıtımı yapıldıktan sonraki 119. ve 121. gündeki sularda bu değer sırasıyla 6,98 ve 6,99 ppm seviyelerine yükselmiştir. Gazometre suyu içeriğindeki elementel kükürtün (S) hepsinin sülfata (SO_4^{-2}) dönüştüğü kabul edilse bile sırasıyla 0,05-0,07 ve 0,07 meq/l değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerde tebliğdeki 0-4 meq/l aralığında kalmış ve örnek '1. sınıf su' kategorisine girmiştir.

Bütün bitkilerin normal gelişmeleri için az bir miktar bora ihtiyaçları vardır. Ancak borun bitkilere gerekli miktarı ile zehirlilik yaratan miktarı arasında çok dar bir sınır vardır (Anonim, 1991a). Bu nedenle sulama sularında toksik etkisi en çok görülen elementlerin başında bor gelmektedir. 106. günde alınan şebeke

suyunda 0,04 mg/l değerinde iken 119. ve 121. günlerde alınan gazometre suyu örneklerinde bu değer 0,03 mg/l bulunmuştur. Tebliğe göre 0-0,5 mg/l aralığındaki değere giren bor değerleri ‘1. sınıf su’ kategorisine girmektedir.

Gazometredeki suyun sıcaklıkları sırasıyla 20,3-16,2 ve 18,4 °C olarak llmş ve 30 °C’den düşük değerde kaldığı için sulama suyu sınıflandırmasında ‘1. sınıf su’ kategorisine girmiştir.

Tarımsal rnlerin sulanması amacıyla kullanılan suların içerdiği toksik element ve ağır metallerin izin verilen en yüksek miktarları ve gazometre suyunun içeriğindeki toksik element ve ağır metallerin içerikleri, izelge 2.31’deki ağır metal ve toksik elementlerin sulama sularında bulunmasına izin verilen en yüksek miktarları tablosundaki değerlerle karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çizelge 4.4’de de görüldüğü gibi gazometre sularının sınır değerleri geçmediği görülmektedir.

Çizelge 4.4 106. gündeki Şebeke suyunun ve arıtım sonrası bu suyun içeriğindeki toksik element ve ağır metallerin değerleri

Elementler	Su rnekleri			
	106. Gün Şebeke Suyu (mg/l)	119. Gün Gazometre Suyu (mg/l)	121. Gün Gazometre Suyu (mg/l)	İzin Verilen En Yüksek Değer (mg/l) *
Alüminyum (Al)	o.l.a	o.l.a	o.l.a	5,0
Kadmiyum (Cd)	o.l.a	0,006	0,006	0,01
Krom (Cr)	0,002	0,002	0,002	0,1
Kobalt (Co)	0,003	0,004	0,004	0,05
Bakır (Cu)	o.l.a	0,003	0,003	0,2
Demir (Fe)	0,45	1,11	1,55	5,0
Kurşun (Pb)	o.l.a	0,003	0,004	5,0
Manganez (Mn)	o.l.a	0,06	0,07	0,2
Nikel (Ni)	0,03	0,03	0,03	0,2
Çinko (Zn)	0,64	0,59	0,62	2,0
Bor (B)	0,04	0,03	0,03	0,7

o.l.a: Okuma limiti altında

*Kaynak: Kukul vd., 2007.

Denemelerin 106. ve 121. günler arasında sirkülasyon pompası çalıştırılmamış, 121. ve 157. günler arasında 4 saatte 15 dakika çalıştırılarak biyogaz arıtımı gerçekleştirilmiştir.

Denemelerin 106. ve 121. günleri arasındaki gazometre suyunun tarımsal sulama suyu analizlerinden sonra, denemelerin 121. gününde gazometre suyu boşaltılmış ve tekrar şebeke suyu ile doldurulmuştur. Biyogaz arıtımı yapılmaya başlandıktan sonra 128-136-144 ve 151. günlerde gazometre tankından alınan su örneklerinin de tarımsal sulama suyu analizleri yapılmıştır.

121. günde gazometre tankına doldurulan şebeke suyunun tarımsal sulama suyu analizleri ve biyogaz arıtımı sonrası bu suyun 128-136-144 ve 151. günlerdeki tarımsal sulama suyu analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verildiği gibidir.

Çizelge 4.5 121. gündeki şebeke suyu ve arıtım sonrası su örneklerinin tarımsal sulama suyu kalite kriterleri

Kalite Kriterleri	Su örnekleri				
	121. Gün Şebeke Suyu	128. Gün Gazometre Suyu	136. Gün Gazometre Suyu	144. Gün Gazometre Suyu	151. Gün Gazometre Suyu
EC ₂₅ x10 ⁶ (mmhos/cm)	1128	1104	1107	1126	1016
(%Na) Değişebilir Sodyum Yüzdesi	6,22	6,31	6,43	6,28	6,5
(SAR) Sodyum Adsorbsiyon Oranı	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
(RSC) Sodyum Karbonat Kalıntısı (meq/l)	-0,69	0,35	0,39	-0,22	-0,67
Toplam Tuz Konsantrasyonu (mg/l)	789	772	774	788	711
(Cl) Klorür (meq/l)	1,14	1,25	1,44	1,65	2,00
SO ₄ ²⁻ Sülfat (meq/l)	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07
(B) Bor (mg/l)	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04
Sulama Suyu Sınıfı	C ₃ S ₁	C ₃ S ₁	C ₃ S ₁	C ₃ S ₁	C ₃ S ₁
pH	7,41	6,2	6,07	5,75	5,77
Sıcaklık	19	12,8	9,8	8,5	13,5

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliğinde yer alan ‘Sulama Sularının Sınıflandırılmasında Esas Alınan Sulama Suyu Kalite Kriterleri’ tablosundaki değerlere göre biyogaz arıtımı yapıldıktan sonraki şebeke suyundaki elektriksel iletkenlik ve toplam tuz konsantrasyonu değerlerindeki değişimler Çizelge 4.5’de görüldüğü gibidir. 121. gündeki gazometre içindeki şebeke suyu ve bu suyun arıtım sonrası elektriksel iletkenlik değerleri 750-2250 (mmhos/cm) aralığında kalmış ve bütün su örnekleri ‘3. sınıf su’ olarak belirlenmiştir.

Gazometreye denemelerin 121. gününde doldurulan şebeke suyunun pH değeri 7,41 iken arıtım sonrası bu suyun pH değeri 5,75’ kadar inmiştir. Bu düşüşün sebebi olarak 144. günde gazometre suyunun sıcaklığının ortam

sıcaklığından etkilenerek 7,6 °C'ye kadar düşmesi gösterilebilir. Literatürde de belirtildiği gibi (Vijay et al., 2006) suda çözünen CO₂ gazının miktarı su sıcaklığı düştükçe artmaktadır. Düşük pH değerinin diğer bir sebebi ise, literatürde de belirtildiği gibi (Will and Faust, 1999), su içinde çözülmüş yüksek demir ve manganez iyonlarıdır. Çizelge 4.6'da da görüldüğü üzere 144. gün gazometre suyu örneğindeki demir ve manganez elementleri değerlerinin, pH değerinin 6,20 olduğu 128. gün gazometre suyuna çok yakın değerlerde olması bunu kanıtlar niteliktedir.

5 su örneğinde yapılan diğer bir analize göre 'Sodyum Karbonat Kalıntısı' değeri tebliğde belirtilen 1,25 değerinden düşük çıkmış, örnek '1. sınıf su' olarak tespit edilmiştir. Bu değer de bize su içeriğindeki karbonat ve bikarbonatın sodyum ile birleşme eğiliminin olmayacağını göstermektedir. Aynı şekilde tarımsal sulama sularındaki sodyum miktarını gösteren bir parametre olan 'Sodyum Adsorpsiyon Oranına göre 5 su örneğinin de tebliğde belirtilen değerlere göre '1. sınıf su' sınıfına girmiştir. Elektriksel iletkenlik ve sodyum adsorpsiyon oranı (SAR) esas alınarak Şekil 1 'deki diyagrama göre yapılan sınıflandırmada ise 5 su örneği de C3S1 sulama suyu sınıfında olduğu belirlenmiştir. 'Değişebilir Sodyum Yüzdesi' değerlerine bakılacak olursa 5 su örneği de tebliğde belirtilen %20 değerinden düşük bulunarak '1. sınıf su' sınıfına girmiştir.

Sulama suyu analizi yapılan 5 gazometre su örneği içeriğindeki klorür (Cl) miktarı, tebliğde verilen 0-4 aralığında kaldığı için '1. sınıf su' kategorisine girmiştir. 121. gün şebeke suyu örneğinde 0,05 meq/l sülfat (SO₄⁻²) değeri 128. ve 136. günde 0,06 meq/l değerine çıkarken bu değer 144. ve 151. günlerde 0,07 meq/l değerine ulaşmıştır. 5 su örneği içinde sülfat (SO₄⁻²) değerleri tebliğde belirtilen sınıflandırmaya göre '1. sınıf su' sınıfına girmiştir.

Şebeke suyu ve gazometre arıtma suları, bor değerlendirmesi açısından 0-0,5 mg/l değer aralığına kalarak '1. sınıf su' kategorisine girmiştir.

Gazometre tankındaki suların sıcaklıkları sırasıyla 19-12,8-9,8-8,5 ve 13,5 °C olarak ölçülmüş ve 30 °C'den düşük değerde kaldığı için '1. sınıf su' kategorisine girmiştir.

Sulama sularında izin verilen toksik element ve ağır metallerin izin verilen en yüksek miktarları ve gazometre suyunun içeriğindeki toksik element ve ağır metallerin içerikleri Çizelge 4.6'da karşılaştırmalı olarak verilmiş ve görüldüğü üzere gazometre sularının sınır değerleri geçmediği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.6 121. gündeki şebeke suyunun ve arıtım sonrası bu suyun içeriğindeki toksik element ve ağır metallerin değerleri

Elementler	Su örnekleri					İzin Verilen En Yüksek Değer (mg/l) *
	121. Gün Şebeke Suyu(mg/l)	128. Gün Gazometre Suyu(mg/l)	136. Gün Gazometre Suyu(mg/l)	144. Gün Gazometre Suyu(mg/l)	151. Gün Gazometre Suyu(mg/l)	
Alüminyum (Al)	o.l.a	o.l.a	o.l.a	o.l.a	o.l.a	5,0
Kadmiyum (Cd)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,01
Krom (Cr)	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,1
Kobalt (Co)	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,05
Bakır (Cu)	0,007	0,004	0,004	0,004	0,01	0,2
Demir (Fe)	0,26	1,89	3,55	0,58	1,8	5,0
Kurşun (Pb)	0,003	0,003	0,002	0,002	0,005	5,0
Manganez (Mn)	o.l.a	0,02	0,04	0,07	0,07	0,2
Nikel (Ni)	0,002	0,02	0,02	0,03	0,03	0,2
Çinko (Zn)	1,35	0,52	0,87	1,42	1,43	2,0
Bor (B)	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,7

o.l.a: Okuma limiti altında

***Kaynak:** Kukul vd., 2007.

5. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, kırsal kesime yönelik bir biyogaz sisteminde dört farklı deneme gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler, biyogaz üretim ile ilgili denemeler, biyogaz arıtımı ile ilgili denemeler, gazometre suyunun biyogaz üretimde kullanılabilirliği denemeleri ve gazometre suyunun tarımsal sulama suyu olarak kullanılabilirliği denemeleridir.

Mezofilik (37°C) şartlar altında gerçekleştirilen biyogaz üretim denemelerinde, hem kesikli besleme hem de sürekli besleme ile biyogaz üretimi gerçekleştirilmiştir. 245 gün süren biyogaz üretim denemelerinin ilk 136. gününe kadar kesikli besleme yapılmıştır. Kesikli besleme denemelerinde, kilogram uçucu katı madde başına 285,43 litre biyogaz üretilmiş ve hidrolik bekletme süresi 25 gün olarak belirlenmiştir.

Sürekli besleme rejiminin uygulandığı biyogaz üretim denemeleri ile paralel olarak yürütülen biyogaz arıtım denemelerinde, biyogaz içeriğindeki CO₂ giderimi %20-25 oranında olurken, H₂S giderimi %85-90 oranında gerçekleştirilmiştir. Sürekli besleme denemelerinin yapıldığı, 181. ve 184. günler arasında 1000 litre gazometre arıtım suyunun 200 litresi yenilenerek ortalama %54 olan CH₄ miktarı ortalama %58,7 oranına ulaşmıştır. 184. ve 187. günler arasında ise 1000 litre gazometre arıtım suyunun 500 litresi yenilenerek ortalama metan oranının %63,80'e kadar çıktığı gözlemlenmiştir.

Sürekli beslemenin yapıldığı günlerde gazometre suyunun biyogaz üretimde kullanılabilirliği denemeleri gerçekleştirilmiştir. 50 gün süren sürekli besleme denemelerinin ilk 20 gününde gübre sulandırmasında şebeke suyu kullanılırken sonraki 30 günde gazometre arıtım suyu kullanılmıştır. Gübre sulandırmasında şebeke suyunun kullanıldığı ilk 20 günde, günlük üretilen ortalama biyogaz miktarı 1441 litre olarak ölçülürken, gübre sulandırmasında gazometre suyunun kullanıldığı 30 gündeki günlük üretilen ortalama biyogaz miktarı 1598 litre olarak ölçülmüştür. Gazometre suyunun biyogaz üretimde kullanılabilirliği denemelerinde, gazometre arıtım suyunun biyogaz verimini azaltıcı bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Denemelerinin ilk 20 gününde biyogaz içeriğindeki günlük ortalama CH₄ oranı %51,81 olarak ölçülmüştür. Atığın sulandırmasında gazometre suyunun kullanıldığı sonraki 30 günde biyogaz içeriğindeki günlük ortalama CH₄ oranı ise %52,08 ölçülmüştür. Ölçülen bu oranlara göre, gazometre arıtma suyunun biyogaz içeriğindeki CH₄ oranında azaltıcı bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Gazometre arıtma suyu olarak kullanılan şebeke suyunun ve biyogaz arıtımı yapıldıktan sonraki şebeke suyunun tarımsal sulama suyu olarak kullanılıp kullanılmayacağı irdelenmiştir. Gazometre arıtma suyunun farklı tarihlerdeki su örneklerinin, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Numune Alma ve Analiz Metotları Tebliğinde belirtilen yöntemlere göre analizleri gerçekleştirilerek Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliğinde yer alan kriterlere uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Gerçekleştirilen denemeler ve analizler neticesinde, gazometre arıtma suyunun biyogaz üretimi ve tarımsal sulamada kullanımında herhangi bir sakınca olamadığı belirlenmiştir. Böylece kırsal kesimde kullanılan biyogaz sistemlerinde, arıtım performansını arttırmak için gazometre suyunun değiştirilmesinde oluşacak işletim maliyetleri ortadan kaldırılabilir. Ayrıca H₂S gideriminin sürekli değiştirilen gazometre suyuyla artırılmasıyla, biyogaz sistemlerinde kullanılan biyogazlı jeneratörün bozulmasından kaynaklanabilecek ek işletim maliyetleri ortadan kaldırılabilir. Aynı şekilde sürekli değiştirilen gazometre suyuyla artan CO₂ giderimi, gazometre tankının boyutunun küçültülmesine imkan sağlayarak, biyogaz tesislerinin kurulum maliyetlerini düşürerek, kırsal kesim biyogaz sistemlerinin yaygınlaştırılmasında etkili olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahn, J-H., and Forster, C.F.**, 2002, The Effect of Temperature Variations on the Performance of Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Filters Treating a Simulated Papermill Wastewater, *Process Biochemistry*, p. 589-594.
- Aktaş, A.**, 2008, Yukarı Akışlı Havasız Çamur Yataklı Reaktörlerde Çamur Granüllerinin Oluşmasına Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, s. 95.
- Alonso-Vicario, A., Ochoa-Gómez, J.R., Gil-Río, S., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ramírez-López, C.A., Torrecilla-Soria, J., and Domínguez, A.**, 2010, Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 100–107.
- Altıkat, S., ve Çelik, A.**, 2012, Iğdır İlinin Hayvansal Atık Kaynaklı Biyogaz Potansiyeli, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, s. 1-6.
- Alvarez, J. M.**, 2003, *Biomethanization of The Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*, IWA Publishing, London, p. 1-43.
- Angelidaki, I., Pind, P.F., and Ahring, B.K.**, 2002, Dynamics of the Anaerobic Process: Effects of Volatile Fatty Acids, *BioCentrum-DTU*, Technical University of Denmark, p. 1-11.
- Anonim**, 1991a, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, <http://www.resmigazete.gov.tr/main.aspx?home=http://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/20748.pdf&main=http://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/20748.pdf> (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- Anonim**, 1991b, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Numune Alma ve Analiz Metodları Tebliği, <http://www.resmigazete.gov.tr/main.aspx?home=http://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/20748.pdf&main=http://www.resmigazete.gov.tr/arsiv/20748.pdf> (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- Anonim**, 2014a, <http://www.biyogaz.web.tr/tr/turkiyedeki-biyogaz-tesisleri> (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Anonim**, 2014b, http://www.ieabiogas.net/_download/publications/country-reports/2010/Turkey_Country_Report_11-2010.pdf (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- Anonim**, 2014c, http://www.biyogazder.org/biyogaz_tesisleri.htm (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- Anonim**, 2014d, <http://www2.epdk.org.tr/lisans/elektrik/yek/ozelhukum/IzaydasOZELHUKUMLER.pdf> (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- Anonim**, 2014e, <http://ortadoguenerji.com.tr/projelerimiz-ve-santrallerimiz/proje-ve-lisans-haritasi/> (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- Anonim**, 2014f, <http://www.sezergroup.com/bio/subpage.asp?hotelID=8&sport=sezergroup---bio-energy&id=112&content=isletme-teknik-bilgileri> (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- Anonim**, 2014g, <http://www.samsun.bel.tr/proje-detay.asp?SayfaId=1348> (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- Anonymous**, 1980, Energy From Biological Processes, Volume II- Technical and Enviromental Analyses, p. 1-234.
- Anonymous**, 2002, Generating Biogas from Source Separated Organic Waste for Energy Production, Enviromental and Policy Development, Toronto, http://www.toronto.ca/teo/pdf/anaerobic_fulldoc.pdf (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- Anonymous**, 2006, Biogas as A Road Transport Fuel, An Assessment of the Potential Role of Biogas as A Renewable Transport Fuel, National Society for Clean Air and Environmental Protection, p. 14.
- Anonymous**, 2008, Anaerobic Digester and Gas Processing Facility in the Fraser Valley Electrigaz Technologies Inc. Final Report, British Columbia, p. 1-152.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ardıç, i., ve Taner, F.,** 2005, Biyokütleden Biyogaz Üretimi I: Anaerobik Arıtımın Temelleri, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mersin Üniversitesi.
- Arıcı, Ş.,** 2009, Biyogaz Üretiminde Farklı Tarımsal Atıkların Birlikte Fermantasyonunun Biyokimyasal Parametreler Açısından İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, s. 1-171.
- Arıkan, B.,** 2008, Organik Eysel Katı Atıklardan Anaerobik Ortamda Biyogaz Üretiminin Verimliliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, s. 1-155.
- Arnott, M.,** 1985, The Biogas/Biofertilizer Business Handbook , Peace Corps, Information Collection and Exchange, Washington, p. 65.
- Ay, M.,** 2010, Sulama Suyu Kalitesinin Kümelemeye Dayalı Bulanık Sistem İle Sınıflandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, s. 4.
- Batzias, F.A., Sidiras, D.K., and Spyrou, E.K.,** 2005, Evaluating livestock manures for biogas production: a GIS based method, Renewable Energy, p. 1161–1176.
- Benjaminsson, J.,** 2008, New biogas upgrading techniques, Biomil AB Inc.
- Boyd, R.,** 2000, Internalising Environmental Benefits of Anaerobic Digestion of Pig Slurry in Norfolk , University of East Anglia.
- Buğutein, A.,** 2007, Atıklardan Biyogaz Üretiminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, s. 1-157.
- Burton, F.L., and Stensel, H.D.,** 2002, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, Metcalf & Eddy Inc. New York.
- Chatterjee, G., Houde, A.A., and Stern, S.A.,** 1997, Poly(ether urethane) and poly(ether urethane urea) membranes with high H₂S/CH₄ selectivity, Journal of Membrane Science, p. 99-106.
- Chyi, Y. T., and Dague, R. R.,** 1994, Effects of Particulate Size in Anaerobic Acidogenesis Using Cellulose As A Sole Carbon Source , Water Environment Research, p. 670-678.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çalışkan, D.**, 2010, Ankara Çayı'nın Tarımsan Sulama Amaçlı Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, s. 36.
- De Hullu, J., Maassen, J.I.W., van Meel, P.A., Shazad, S., ve Vaessen, J.M.P.**, 2008, Comparing different biogas upgrading techniques, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, p. 1-25.
- Demirbas, A.**, 2006, Turkey's Renewable Energy Facilities In The Near Future, Energy Sources, Part 28, p. 527-536.
- Deng, L., and Hagg, M.B.**, 2010, Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO₂ facilitated transport membrane, International Journal of Greenhouse Gas Control, p. 638-646.
- Deublein, D., and Steinhauser, A.**, 2008, Biogas from Waste and Renewable Resources , p.1-450.
- Dirkse, E.H.M.**, 2007, Biogas Upgrading Using the DMT TSPWS Technology, Environmental Technology, Report,Page, p. 2-12.
- Doğan, F.**, 1998, 'Uygulamalı Çevre Bilimi ve Çevre Epidemiyolojisi', Ege Üniversitesi Od.Saü.Yük.Ok. Yayınları, No.1.
- Eldem, N.Ö., Öztürk, I., Soyer, E., Çallı, B., ve Akgiray, Ö.**, 2004, Ammonia and pH Inhibition in Anaerobic Treatment of Wastewaters , Part I: Experimental, Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, p. 2405-2420.
- El-Mashad, H.M., Zeeman, G., Van Loon, W.K.P., Bot, G.P.A., and Lettinga, G.**, 2004, Effect of Temperature and Temperature Fluctuation on Thermophilic Anaerobic Digestion of Cattle Manure, Bioresource Technology, Egypt, p. 191-201.
- Eryaşar, A. and Koçar, G.**, 2009, Biyogaz Üretiminde Basıncın Etkisi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, Sayı:2 Cilt:15, s. 1-7.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Eryaşar, A.**, 2007, Kırsal Kesime Yönelik Bir Biyogaz Sisteminin Tasarımı, Kurulumu, Testi ve Performansına Etki Eden Parametrelerin Araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, s. 40-41-97.
- Eyidoğan, M.**, 2008, Biyogazın Saflaştırılması ve Motorlu Taşıt Yakıtı Olarak Kullanımı, Mühendis ve Makina Dergisi, Cilt : 49 Sayı: 584.
- Fischer, M. E.**, 2010, Biogas Purification: H₂S Removal using Biofiltration, Waterloo University, Master Thesis, p. 1-138.
- Fry, J.L.**, 1973, Methane Digesters for Fuel Gas and Fertilizer With Complete Instructions For Two Working Models, Massachusetts, s. 16.
- Galante, C.G., Pezzola, L., Priano, N., Scaramellini, S., Sottocornola, A.**, 2012, Methane From Biogas. The process, cleaning and projects. TPG 4140 Natural Gas Semester Project, p. 1-52.
- Genç, N.**, 2009, Biyolojik Hidrojen Üretim Prosesleri, BAÜ FBE Dergisi, Cilt:11, Sayı:2, 17-36.
- Gerrardi, M., H.**, 2003, Microbiology of Anaerobic Digester, Wastewater Microbiology Series,1 edition, Wiley-Interscience, New Jersey, p. 1-188.
- Ghosh, A., ve Bhattacharyya, B.C.**, 1999, Biomethanation of white rotted and brown rotted rice straw , Bioprocess Engineering Abstract, Springer-Verlag, p. 297- 302.
- Gökçay, C.F., Duran, M.M. ve Demirer, G.N.**, 2001 Anaerobik Biyoteknoloji Teorik Altyapı ve Uygulamalar, IV. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, İçel.
- Gönüllü, T.**, 1993, Çöp Depo Yerlerinde Can Emniyeti ve Halk Sağlığı İle İlgili Tedbirler . Ekoloji Dergisi, sayı 9, s. 9–14.
- Hagen, M., Polman, E., Myken, A., Jensen, J., Jönsson, O., and Dahl, A.**, 2001, Adding Gas from Biomass to the Gas Grid , Final Report, p. 1-142.
- Halalsheh, M., Koppes, J., Elzen, J., Zeeman, G., Fayyad, M., and Lettinga, G.**, 2005, Effect of SRT and temperature on biological conversions and the related scum-forming potential, Water Research, The Netherlands, p. 2475–2482.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Haykırı-Acma, H.**, 2003, Combustion characteristics of different biomass materials, *Energy conversion and Management*, p. 155-162.
- Holm-Nielsen J.B., Seadi, T.A., and Oleskowicz-Popiel, P.**, 2009, The Future of Anaerobic Digestion and Biogas Utilization , *Bioresource Technology*, p. 5478- 5484.
- Horikawa, M.S., Rossi, F., Gimenes1, M.L., Costa, C.M.M. and da Silva, M.G.C.**, 2004, Chemical Absorption of H₂S For Biogas Purification, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, p. 415 – 422.
- Hullu, J., Maassen, J.I.W., Van Meel P.A., Shazad.S., and Vaessen, J.M.P.**, 2008, Comparing different biogas upgrading techniques, *Eindhoven University of Technology*.
- Hwu, C.S., and Lettinga, G.**, 1997, Acute Toxicity of Oleate to Acetate-Utilizing Methanogens in Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Sludges, *Enzyme and Microbial Technology*, p. 297–301.
- IEA Bioenergy**, 2010 Anaerobic Digestion Report, http://www.iea-biogas.net/download/publications/country-reports/2010/Turkey_Country_Report_11-2010.pdf (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- IEA Bioenergy**, 2011 Anaerobic Digestion Report, http://www.iea-biogas.net/download/publications/country-reports/april2011/Turkey_Country_Report.pdf (Erişim tarihi: 25 Mayıs 2014).
- Igoni, A.H., Ayotamuno, M.J., Eze, C.L., Ogaji, S.O.T., and Probert, S.D.**, 2008, Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste , *Applied Energy*, p. 430-438.
- Ilyas, Z. S.** 2006, A Case Study to Bottle the Biogas in Cylinders as Source of Power for Rural Industries Development in Pakistan, *World Applied Sciences Journal*, p. 127-130.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- İlbaş, A.İ.**, 2000, Enerji ve Çevre, Seyrani Ziraat Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, s. 8.
- İlkılıç, C., and Deviren, H.**, 2011, Biyogazın Oluşumu ve Biyogazı Saflaştırma Yöntemleri, 6. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, Elazığ
- İlkılıç, C., ve Deviren, H.**, 2011, Biyogazın Oluşumunu Etkileyen Fiziksel Ve Kimyasal Parametreler, 6. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, Elazığ
- Jay, M.T., Cooley, M., Carychao, D., Wiscomb, G. W., Sweitzer, R. A., Crawford-Miksza, L., Farrar, J. A., Lau, D. K., O'Connell, J., Millington, A., Asmundson, R. V., Atwill, E. R., and Mandrell, R.E.**, 2007 Escherichia coli O157:H7 in feral swine near spinach fields and cattle, central California coast, Emerging Infectious Disease 13: 1908-1911.
- Jönsson, O.**, 2003, Biogas upgrading and use as transport fuel, Swedish Gas Centre, Sweden.
- Juanga, J.P.**, 2005, Optimizing Dry Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste, Asian Institute of Technology, Master Thesis, Thailand, p. 170.
- Kalia, V.C.**, 2007, Microbial Treatment of Domestic and Industrial Wastes for Bioenergy Production, Applied Microbiology, Delhi University, Delhi, p. 31.
- Kapdi, S.S., Vijay, V.K., Rajesh, S.K., and Prasad, R.**, 2005, Biogas Scrubbing, Compression and Storage: Perspective and Prospectus in Indian Context, Renewable Energy, p. 1195–1202.
- Karri, S., Reyes S.A. and Field, J.A.**, 2006, Toxicity of Copper to Acetoclastic and Hydrogenotrophic Activities of Methanogens and Sulfate Reducers in Anaerobic Sludge, Chemosphere, p. 121–127.
- Koçar, G., Eryaşar, A., Ersöz, Ö., Arıcı, Ş., ve Durmuş, A.**, 2010, Biyogaz Teknolojileri, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir ,s. 1-281.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kossmann, W., and Pönitz, U.**, 1999, Biogas Digest, Biogas Basics Volume I , Information and Advisory Service on Appropriate Technology, Germany.
- Krich, K., Augenstein, D., Batmale, J.P., Benemann, J., Rutledge, B., and Salour, D.**, 2005, Waste: A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California. Biomethane from Dairy, p. 1-282.
- Kukul, Y.S., Ünal, A.D., ve Anaç, S.**, 2007, Arıtılmış Atık Suların Tarımda Kullanılması ve İnsan Sağlığı Yönünden Riskler, Ege Üniv. Ziraat Fak. Dergisi 44 (3): 101-116
- Kutlu, Ö.**, 2009, Bir Biyogaz Üretim Prosesinin Ekserji Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, s. 5.
- Lantz, M., Svensson, M., Björnsson, L. and Börjesson, P.**, 2006, The Prospects for an Expansion of Biogas Systems in Sweden Incentives Barriers and Potentials,. Energy Policy, p. 1830–1843.
- Lapp, H.M., Schulte, Dd ., Sparling, A.B. and Buchanan, L.C.**, 1975, Methane production from animal wastes, 1-Fundamental Considerations , Canadian Agricultural Engineering, p. 97-102.
- Lusk, P.**, 1997, Anaerobic Digestion and Opportunities for International Technology Transfer, The Third Biomass Conference of the Americas, Pergamon Pres, Montreal, Quebec, UK, p. 1211-1220.
- Lusk, P.**, 1998, Methane Recovery From Animal Manures, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, p. 1-150.
- Lusk, P., and Moser, M.**, 1996, Anaerobic Digestion; Yesterday, Today and Tomorrow, Ninth European Bioenergy Conference, Copenhagen, Denmark, p. 284-289.
- Maeng, H., Lund, H., and Hvelplund, F.**, 1999, Biogas plants in Denmark: Techonological and Economic Developments, Applied Energy, p. 195-206.
- Makaruk, A., Miltner, M., and Harasek, M.**, 2010, Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas Substitute, Separation and Purification Technology, p. 83–92.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Marchaim, U.**, 1992, Biogas Processes for Sustainable Development, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Israel.
- McCarty, P.L.**, 1964, Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Toxic Materials and their Control, p. 91-99.
- Mitchell, R., and Gu, D.**, 2010, Enviromental Microbiology, Second Edition Wiley-Interscience, p. 267.
- Mitzlaff, K.Von**, 1988, Engines for Biogas, A Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien, Germany, p. 31.
- Monnet, F.**, 2003, An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes, Final Raport, Remade Scotland, p. 48.
- Muche, H., and Zimmerman, H.**, 1985, The Prufication of Biogaz, A Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien, Germany, p. 1-29.
- Mutlu, S.F.**, 2003, Biyogazın kırsal kesimde kullanımı ve tasarım temelleri, Türk Tesisat Mühendisleri Derneği Dergisi, Sayı 27, s. 39-41.
- Ofori-Boateng, C., and Kwofie, E.M.**, 2009, Water Scrubbing: A Better Option for Biogas Purification for Effective Storage, World Applied Sciences Journal 5 (Special Issue for Environment), p. 122-125.
- Olgun, H., Doğru, M., ve Howarth, C.R.**, 1999, IV. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi Bildiriler Kitabı s.838.
- Özeldem, N., ve Öztürk, İ.**, 2006, Anaerobik Arıtmada pH ve Amonyak İnhibisyonu, İtü Dergisi/d, Cilt:5 Sayı:1 Kısım:1,3-14.
- Öztürk, M.**, 2005, Hayvan Gübresinden Biyogaz Üretimi, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, s. 1-53.
- Öztürk, M.**, 2006, Kanalizasyonlarda Hidrojen Sülfür Gazı Oluşumu Ve Sağlık Üzerine Etkileri, Çevre ve Orman Bakanlığı, s. 1-13.
- Persson, M., Jonsson, O., and Wellinger, A.**, 2006, Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection, IEA Bioenergy, p. 1-19.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pind, P., Angelidaki, I., and Ahring, B. K.,** 2003, Biotechnology and Bioengineering, Dynamics Of The Anaerobic Process: Effects Of Volatile Fatty Acids, p. 791-801.
- Pinto, M.L., Pires, J., and Rocha, J.,** 2008, Porous materials prepared from clays for the upgrade of landfill gas, Journal of Physical Chemistry, p. 14394-14402.
- Popov, J.,** 2010, Model Based Optimization of Biogas Production at SNJ Plant, Universty of Stavanger, Master's Thesis, p. 9.
- Schmidt, J. E., Mladenovska Z., Lange M. And Ahring B. K.,** 2000, Acetate Conversion in Anaerobic Biogas Reactors: Traditional and Molecular Tools for Studying this Important Group of Anaerobic Microorganisms, Biodegradation, Technical University of Denmark, p. 359–364.
- Sorensen, B.,** 2004, Renewable Energy, Elsevier Science, Roskilde University, Denmark, p. 927.
- Staudt, R.,** 2006, Biogaz Purification by Adsorption abd novel Washing Systems, Innogas Symposium, Germany.
- Strevett, K.A., Vieth, R.F., and Grass, D.,** 1995, Chemo-Autotrophic Biogas Purification for Methane Enrichment: Mechanism and Kinetics, The Chemical Engineering Journal, p. 71-79.
- Şen, M.,** 2010, Boludaki Tavuk Çiftliklerinin Biyogaz Kapasitesinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, s. 22.
- Ter Maat, H., Hogendoorn, and J.A. Versteeg, G.F.,** 2005, The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent . Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions, Separation and Purification Technology, p. 183-197.
- Truong, L.V.-A., and Abatzoglou, N.,** 2005, A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector, Biomass and Bioenergy, p. 142-151.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tuluk, C.**, 2007, Çeşitli Substratların Anaerobik Şartlar Altında Metan ve Hidrojene Dönüşüm Potansiyellerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, s. 21.
- Twidell, J., and Weir T.**, 2006, Renewable Energy Resources, Taylor & Francis e-Library, England, p. 355.
- Tynell, Å., Börjesson, G., and Persson, M.**, 2007, Applied Biochemistry and Biotechnology, A problem when upgrading biogas with the water-wash absorption technique, Sweden, p. 299-320.
- Verma, S.**, 2002, Anaerobic Digestion of Biodegradable Organics in Municipal Solid Wastes, In Earth Resources Engineering, Columbia University, Newyork, p. 56.
- Vijay, K., Chandra, R., Subbarao, V., and Kapdi, S.**, 2006, Biogas Purification and Bottling into CNG Cylinders: Producing Bio-CNG from Biomass for Rural Automotive Applications, The 2nd Joint International Conference on 'Sustainable Energy and Environment', Thailand, p. 1-6.
- Vijay, V.K.**, 2005, Biogas Purification Using Water Scrubbing Systems, India,
- Werner, U., Stohr, U., and Hees, N.**, 1989, Biogas Plants in Animal Husbandry, A Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien, Germany, p. 1- 55.
- Wheeler, P.**, 2000, Biogas Upgrading and Utilization, Energy From Biological Conversion of Organic Waste, IEA Bioenergy, p. 1-20.
- Will, E., and Faust, E.J.**, 1999, "Irrigation Water Quality For Greenhouse Production Agricultural Extension Service", The University of Tennessee, p. 3.
- Yiğit, N.**, 2007, Peyniraltı Suyundan Sürekli Sistemde Biyogaz Üretimi İçin En Uygun Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, s.1-113.
- Yu, H.W., Samani, Z., Hanson, A., and Smith, G.**, 2002, Energy recovery from grass using two-phase anaerobik digestion, Waste Management, p. 5.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhao, Q., Leonhardt, E., MacConnell, C., Frear, C., and Chen, S.,** 2010, Purification Technologies for Biogas Generated by Anaerobic Digestion, CSANR Research Report, p. 1-24.
- Zicari, S.M.,** 2003, Removal of Hydrogen Sulfide From Using Cow Manure Compost, Cornell University, Master Thesis, p. 1-132.