

**BÜYÜKBAŞ HAYVAN DIŞKISINDAN
BİYOGAZ ÜRETİMİ**

Gülsün SELİMOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2008
ANKARA**

Gölsün SELİMOĞLU tarafından hazırlanan BÜYÜKBAŞ HAYVAN
DİŞKİSİNDAN BİYOGAZ ÜRETİMİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak
uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU
Tez Danışmanı, Kimya Müh. Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek
Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU
Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü.
Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU
Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü.
Prof. Dr. Yavuz BEYATLI
Biyoloji Anabilim Dalı, G.Ü.
Prof. Dr. İrfan AR
Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü.
Doç. Dr. Ö. Murat DOĞAN
Kimya Müh. Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih: 29/07/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans
derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Gülsün SELİMOĞLU

**BÜYÜKBAŞ HAYVAN DIŞKISINDAN
BİYOGAZ ÜRETİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Gülsün SELİMOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2008**

ÖZET

Bu çalışmada biyogazın inek dışkısından üretiminde en uygun koşulların belirlenmesi için iki set deney yapılmıştır. Bağımsız değişkenler birinci set deneylerde özümleyici miktarı ve pH iken ikinci set deneylerde katı yüzdesi ve pH olarak belirlenmiştir.

Çalışmalar kesikli sistemde 14 adet 250 mL'lik cam reaktörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları Box-Wilson Deneysel Tasarım yöntemine göre belirlenmiştir. Çalışma sırasında alınan deneysel bulgular da Design Expert 7.0.0. programı kullanılarak analiz edilmiştir.

Birinci set deneylerde inek dışkısının aerobik dönüşümünde özümleyici miktarı ve pH'ın asetik asit miktarındaki değişime, gaz oluşum hızına ve günlük giderilen uçucu madde yüzdesine etkisi incelenmiştir. Özümleyici miktarı 50-150 gram, pH ise 6,8-7,8 aralığında (sıcaklık, katı yüzdesi sabit) değiştirilmiştir. Yapılan analizlerin Design Expert 7.0.0. programında istatistiksel analizi sonucunda her bağımlı değişken için model denklikleri ve en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Büyükbaş hayvan dışkısından biyogaz üretimi için en uygun pH'ın 7,37,

özümleyici miktarının ise 108,17 gram (1,67 g özümleyici/g dışkı) olduğu belirlenmiştir.

İkinci set deneylerde inek dışkısının aerobik dönüşümünde katı yüzdesi ve pH'ın asetik asit miktarındaki değişime, gaz oluşum hızına ve günlük giderilen uçucu madde yüzdesine etkisi incelenmiştir. Katı yüzdesi %4-%12, pH ise 6,90-7,50 aralığında (sıcaklık, özümleyici miktarı sabit) değiştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda her bağımlı değişken için model denklikleri ve en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Büyükbaş hayvan dışkısından biyogaz üretimi için (sıcaklık, özümleyici miktarı sabit) en uygun pH'ın 7,22, yüzde katının ise %8,07 olduğu belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.023
Anahtar Kelimeler : Biyogaz, büyükbaş hayvan dışkısı, istatistiksel yöntem, katı yüzdesi, özümleyici miktarı, pH
Sayfa Sayısı : 113
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

**BIOGAS PRODUCTION FROM
CATTLE MANURE
(M. Sc. Thesis)**

Gülsün SELİMOĞLU

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
July 2008**

ABSTRACT

In this study, optimum conditions for biogas production from cattle manure were determined by making two set of experiments. Independent variables were pH and amount of anaerobic sludge reactor inoculum for first set of experiments, pH and percent solid for second set of experiments.

In both of the studies, 14 glass batch reactors each having 250 mL volume was used. Experiments were designed by using Box-Wilson experimental design method. Experimental results were analyzed by using “Design Expert 7.0.0” program.

In the first set of experiments, effect of pH and amount of anaerobic sludge reactor inoculum to acetic acid production rate, gas production rate and volatile solid percent reduction were investigated. Amount of anaerobic sludge reactor inoculum and pH were changed simultaneously (temperature and percent solid were constant) 50-150 g and 6,8-7,8 interval. After evaluation of the experimental results by using Design Expert 7.0.0 program, model equations and optimum conditions for dependent variables were determined. Optimum conditions for biogas production from cattle manure were pH 7,37 and

amount of anaerobic sludge reactor inoculum 108,17 gram (1,67 g inoculum/g manure).

In the second set of experiments, effect of pH and percent solid to acetic acid production rate, gas production rate and volatile solid percent reduction were investigated. Amount of percent solid and pH were changed simultaneously (temperature and amount of treatment solid were constant) %4-%12 and 6,9-7,5 interval. After evaluation of the experimental results by using Design Expert 7.0.0 program, model equations and optimum conditions for dependent variables were determined. Optimum conditions for biogas production from cattle manure were pH 7,22 and %8,07 percent solid.

Science Code : 912.1.023

Key Words : Biogas, cattle manure, statistical method

Page Number : 113

Adviser : Assist. Prof. Dr. S. Ferda MUTLU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU'ya teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında yardımlarından dolayı Sn. Aysun AKTAŞ'a ve Sn. Pınar YILMAZ'a; hiçbir zaman yardımını esirgemeyen arkadaşlarım Sn. Engin KONU'ya ve Sn. Fethiye BİDECI'YE; çalışmamın her aşamasında elinden gelen her türlü desteği veren Sn. Ali Rıza AKTAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, hayatımın her alanında maddi manevi desteğini esirgemeyen çok sevdiğim aileme teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Son olarak, TÜBİTAK BİDEB'e Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xvi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOGAZ HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Biyogaz Üretiminin Mikrobiyolojisi.....	4
2.1.1. Fermentasyon ve hidroliz	5
2.1.2. Asetik asidin oluşumu	6
2.1.3. Metan oluşumu	6
2.2. Biyogaz Oluşumunda Görev Yapan Bakteri Grupları	8
2.3. Biyogaz Oluşumunun Biyokimyası.....	11
2.3.1. Dehidrojenazlar.....	12
2.3.2. Elektron taşıyıcılar	12
2.3.3. Redüktazlar.....	12
2.3.4. Substratlar	12
2.3.5. İnhibitörler	13
2.4. Biyogaz Üretimindeki Önemli Etkenler.....	14

Sayfa

2.4.1. Sıcaklık.....	14
2.4.2. pH.....	15
2.4.3. Organik madde miktarı ve KOİ.....	15
2.4.4. Fermentasyon süresi.....	16
2.4.5. Karbon / azot oranı.....	17
2.4.6. Amonyak derişimi.....	17
2.4.7. Anaerobik arıtım için en uygun çevre koşulları	18
2.5. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Başlıca Reaktörler.....	18
2.5.1. Kesikli Reaktörler.....	19
2.5.2. Tam karıştırmalı reaktörler.....	19
2.5.3. Havasız Temas Reaktörü.....	20
2.5.4. Piston akımlı reaktör	21
2.5.5. Anaerobik filtre reaktör.....	22
2.5.6. Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörü.....	22
2.5.7. Film reaktörleri.....	23
2.5.8. İki kademeli havasız arıtma sistemleri.....	24
2.6. Anaerobik Arıtımın Aerobik Arıtıma Göre Üstünlükleri ve Sakıncaları	25
2.7. Türkiye'deki Büyükbaş Hayvan Dışkısından Biyogaz Potansiyeli	26
3. KAYNAK ARAşTIRMASI.....	28
4. DENEYSEL	34
4.1. Deneyde Kullanılan Hammaddeler.....	34
4.2. Deney Düzenegi.....	35

Sayfa

4.3. Yapılan Analizler.....	38
4.3.1. Kuru madde analizi.....	38
4.3.2. Sabit (inorganik) ve uçucu (organik) madde analizi.....	38
4.3.3. Toplam azotun belirlenmesi.....	39
4.3.4. Fosfor miktarının belirlenmesi.....	41
4.3.5. Karbon miktarının belirlenmesi	42
4.3.6. Alkanite ve asetik asit miktarının belirlenmesi	42
4.3.7. Kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) belirlenmesi.....	44
4.3.8. Gaz ölçümü ve %CH ₄ analizi.....	45
4.4. Deneysel Tasarım.....	46
4.4.1. Box – Wilson deneysel tasarım yöntemi	46
4.4.2. Biyogaz üretimine özümleyici miktarı ve pH'ın etkilerinin incelenmesi.....	52
4.4.3. Biyogaz üretimine katı yüzdesi ve pH'ın etkilerinin incelenmesi	55
5. DENEYSEL BULGULAR.....	58
5.1. Özümleyici Miktarı ve pH'ın Biyogaz Üretimine Etkilerinin Belirlenmesi Deneyinin Bulguları.....	58
5.1.1. Özümleyici miktarının ve pH'ın asetik asit miktarındaki değişime etkisi.....	59
5.1.2. Özümleyici miktarının ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisi.....	66
5.1.3. Özümleyici miktarı ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisi.....	73
5.2. Biyogaz Üretimine Katı Yüzdesi ve pH'ın Etkileri Deneylerinin Bulguları.....	80

Sayfa

5.2.1. Katı yüzdesinin ve pH'ın asetik asit miktarındaki değişime etkisi.....	81
5.2.2. Katı yüzdesi ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisi.....	89
5.2.3. Katı yüzdesi ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisi.....	95
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	103
KAYNAKLAR.....	107
EKLER.....	109
EK-1 KOİ Kalibrasyon Eğrisi İçin Yapılan Çalışma.....	110
ÖZGEÇMİŞ.....	113

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1 Hammaddelere göre metan miktarındaki değişim.....	3
Çizelge 2.2 Metanojenik bakterilerin sınıflandırılması.....	11
Çizelge 2.3 Bazı maddelerin bakteri engelleme düzeyleri.....	14
Çizelge 2.4 Anaerobik mikroorganizmalar için en uygun çevre koşulları.....	18
Çizelge 2.5 Tek ve iki kademeli sistemlerin karşılaştırması.....	25
Çizelge 4.1 İki faktörlü ikinci dereceden plan matrisi.....	50
Çizelge 4.2 Biyogaz üretimine özümleyici miktarı ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyi için bağımsız değişkenlerin aralık değerleri.....	54
Çizelge 4.3 Biyogaz üretimine özümleyici miktarı ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyi için Box – Wilson yöntemine göre belirlenen deney koşullarının kodlanmış ve gerçek değerleri.....	54
Çizelge 4.4 Biyogaz üretimine katı yüzdesi ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyi için bağımsız değişkenlerin aralık değerleri.....	56
Çizelge 4.5 Biyogaz üretimine katı yüzdesi ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyi için Box – Wilson yöntemine göre belirlenen deney koşullarının kodlanmış ve gerçek değerleri.....	57
Çizelge 5.1 Gübre ve özümleyicinin başlangıç analizleri.....	58
Çizelge 5.2 Özümleyici miktarının ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyleri için gram gübre başına asetik asit miktarları.....	60
Çizelge 5.3 Özümleyici miktarı ve pH'ın asetik asit miktarına etkisinin model denkliği için analiz sonuçları.....	61
Çizelge 5.4 Özümleyici miktarı ve pH'ın asetik asit miktarına etkisinin ANOVA testi sonuçları.....	62
Çizelge 5.5 Deneysel olarak ve modelden belirlenen asetik asit miktarındaki değişim (5.gün-10.gün) ve yüzde hata değerleri.....	64

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.6 Özümleyici miktarı ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyleri için toplam gaz hacimleri ve gaz oluşum hızları.....	67
Çizelge 5.7 Özümleyici miktarı ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin model denkliği için analiz sonuçları.....	68
Çizelge 5.8 Özümleyici miktarı ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisi için ANOVA testi sonuçları.....	69
Çizelge 5.9 Deneysel olarak ve modelden belirlenen gaz oluşum hızları ve yüzde hata değerleri.....	70
Çizelge 5.10 Özümleyici miktarı ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneylerinde giderilen uçucu madde yüzdeleri.....	74
Çizelge 5.11 Özümleyici miktarının ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisi için model denkliği analiz sonuçları.....	75
Çizelge 5.12 Özümleyici miktarının ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisi için ANOVA testi sonuçları.....	76
Çizelge 5.13 Deneysel olarak ve modelden belirlenen uçucu madde giderim yüzdesi ve yüzde hata değerleri.....	77
Çizelge 5.14 Gübre ve özümleyicinin başlangıç analizleri.....	81
Çizelge 5.15 Katı yüzdesi ve pH'ın etkisi deneyleri için gram gübre başına asetik asit miktarları.....	82
Çizelge 5.16 Katı yüzdesi ve pH'ın asetik asit miktarına etkisinin model denkliği için analiz sonuçları.....	83
Çizelge 5.17 Katı yüzdesi ve pH'ın asetik asit miktarına etkisinin ANOVA testi sonuçları.....	84
Çizelge 5.18 Deneysel olarak ve modelden belirlenen asetik asit miktarındaki değişim ve yüzde hata değerleri.....	85
Çizelge 5.19 Deneysel olarak ve modelden belirlenen asetik asit miktarındaki değişim ve yüzde hata değerleri.....	89
Çizelge 5.20 Katı yüzdesi ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin model denkliği için analiz sonuçları.....	90

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.21 Katı yüzdesi ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin ANOVA testi sonuçları.....	91
Çizelge 5.22 Deneysel olarak ve modelden belirlenen gaz oluşum hızları ve yüzde hata değerleri.....	92
Çizelge 5.23 Katı yüzdesi ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneylerinde giderilen uçucu madde yüzdeleri.....	96
Çizelge 5.24 Katı yüzdesi ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisinin model denkliği için analiz sonuçları.....	97
Çizelge 5.25 Katı yüzdesinin ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisinin ANOVA testi sonuçları.....	98
Çizelge 5.26 Deneysel olarak ve modelden belirlenen günlük giderilen uçucu madde yüzdesi ve yüzde hata değerleri	99

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1 Karmaşık maddelerin biyokimyasal tepkimeleri.....	5
Şekil 2.2 Tam karıştırmalı reaktörün çizimsel gösterimi.....	20
Şekil 2.3 Piston akımlı reaktörün çizimsel gösterimi.....	21
Şekil 2.4 YAÇY reaktörünün çizimsel gösterimi.....	23
Şekil 4.1 Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 4.2 Ölçülen değerin (Y) X_1 ve X_2 'nin fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi.....	51
Şekil 5.1 Asetik asit miktarlarındaki değişimin deneysel olarak ve modelden belirlenmesi.....	63
Şekil 5.2 Özümleyici miktarının ve pH'ın birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişime etkisinin üç boyutlu gösterimi.....	66
Şekil 5.3 Özümleyici miktarının ve pH'ın birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişime etkisinin eş derişim eğrisi ile gösterimi.....	66
Şekil 5.4 Gaz oluşum hızlarının deneysel olarak ve modelden belirlenmesi.....	71
Şekil 5.5 Özümleyici miktarı ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin üç boyutlu gösterimi.....	72
Şekil 5.6 Özümleyici miktarı ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin eş derişim eğrisi ile gösterimi.....	73
Şekil 5.7 Giderilen uçucu madde yüzdesinin deneysel olarak ve modelden belirlenmesi.....	78
Şekil 5.8 Özümleyici miktarı ve pH'ın günlük giderilen uçucu madde yüzdesine etkisinin üç boyutlu gösterimi.....	79
Şekil 5.9 Özümleyici miktarı ve pH'ın günlük giderilen uçucu madde yüzdesine etkisinin eş derişim eğrisi ile gösterimi.....	80

Şekil	Sayfa
Şekil 5.10	Deneysel olarak ve modelden belirlenen asetik asit miktarlarındaki değişim.....86
Şekil 5.11	Katı yüzdesi ve pH'ın birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişime etkisinin üç boyutlu gösterimi.....87
Şekil 5.12	Katı yüzdesi ve pH'ın birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişime eş derişim eğrileri ile gösterimi88
Şekil 5.13	Deneysel olarak ve modelden belirlenen gaz oluşum hızları...93
Şekil 5.14	Katı yüzdesinin ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin üç boyutlu gösterimi.....94
Şekil 5.15	Katı yüzdesinin ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin eş derişim eğrisi ile gösterimi.....95
Şekil 5.16	Giderilen uçucu madde yüzdesinin deneysel olarak ve modelden belirlenmesi.....100
Şekil 5.17	Katı yüzdesinin ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisinin üç boyutlu gösterimi.....101
Şekil 5.18	Katı yüzdesinin ve pH'ın günlük giderilen uçucu madde yüzdesine etkisinin eş derişim eğrileri ile gösterimi.....102

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1 Deney düzeneği	
a) Deneyde kullanılan bağlantılar b) İzole deney düzeneği.....	36
Resim 4.2 Deney düzeneği	43

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu tez çalışmasında kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamalarıyla birlikte aşağıda sıralanmıştır.

Simgeler	Açıklama
A	pH
a.a.	Asetik asit
B_{öz}	Özümleyici miktarı, gram
B_{KY}	Katı yüzdesi
C/N	Karbon azot oranı
GWh	Gigawatt saat
K	Değişken sayısı
KOI:N:P	Kimyasal oksijen ihtiyacı azot fosfor oranı
N_d	Tasarımdaki deney sayısı
N_o	Merkez noktada yapılan deney sayısı
R²	Regresyon katsayısı
U_i	i değişkeninin kodlu değeri
X_i	i değişkeninin gerçek değeri
X_{io}	i parametresinin ortalama değeri
ΔX_i	i parametresinin adım ağırlığı
Y_{AA}	Birim hacimdeki asetik asit miktarındaki değişim, gram asetik asit/ L. gram gübre
Y_{GOH}	Gaz oluşum hızı, mL/gün. gram gübre
Y_{GYUMA}	Günlük Yüzde Uçucu Maddedeki Azalma
β_o	Kayma
β_i	Doğrusal modelin katsayıları
β_{ij}	Karesel modelin katsayıları

Kısaltmalar**Açıklamalar****ANOVA**

Analysis of Variance

ASKİ

Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi

ATP

Adonezin trifosfat

HAS

Hidrolik alıkoyulma süresi

KOİ

Kimyasal Oksijen İhtiyacı

TÜİK

Türkiye İstatistik Kurumu

YAÇYR

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör

1. GİRİŞ

Gerek sanayileşme gerekse nüfustaki artış enerji kaynaklarında hızlı bir azalışa ve çevre kirliliğine neden olmakta ve insanlara en azından bozduğu kadarını onarma zorunluluğu getirmektedir. Bu yüzden çevre dostu, atık maddelerin geri dönüşümünü sağlayan yenilenebilir enerji kaynakları günümüzün ve geleceğin en önemli konuları arasındadır.

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de yenilenebilir enerji kaynaklarının üretimi konusundaki araştırmalar hızla artmıştır. Birçok türü olan yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi de biyogazdır. Biyogaz organik içerikli atık maddelerin anaerobik (oksijensiz) ortamda bozunması sonucunda elde edilmektedir. Dolayısıyla biyogaz üretiminde organik içeriği yoğun olan her türlü atığı hammadde olarak kullanmak mümkündür.

Ülkemiz açısından biyogaz üretimini ele alındığında önemli hammadde kaynaklarından birisi de hayvan dışkılarıdır. Ülkemizde hayvan dışkıları genellikle iki şekilde değerlendirilmektedir; doğrudan yakma ve gübre olarak kullanma. Doğrudan yakma ile elde edilecek enerji biyogaza göre çok daha düşük olmakla birlikte geriye kalan külün değerlendirilme şansı yoktur. Ayrıca dışkının gübre olarak kullanılmasında önce gerekli dönüşüm tepkimelerinin oluşması için bekletilmesi gerekmektedir. Hayvan dışkısından biyogaz üretmenin yararı bu noktada daha açık ortaya çıkmaktadır. Çünkü biyogaz üretimi ile dışkıdan hem enerji elde etmek hem de geriye kalan kısmı organik gübre olarak kullanmak mümkündür. Bu etkenler göz önüne alındığında tarım ülkesi olan Türkiye’de biyogaz üretiminin geliştirilmesi ve kullanımına başlanması gerekmektedir.

Biyokimyasal bir süreç olan biyogaz üretiminin ekonomik olabilmesi için üretim basamaklarının, üretimdeki bakteri gruplarının, süreç etkenlerinin biyogaz üretimine geçmeden bilinmesi gerekmektedir. Bakterilerin etkili

olduğu bu süreçte işletim koşulları verimi doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla bu sistemlerden yüksek verimle biyogaz elde edilmesi ve sürecin ekonomik olabilmesi için bilinçli bir şekilde kurulması ve işletim koşullarının sürekli sabit bir şekilde devam ettirilmesi gerekmektedir.

Yapılan çalışmada ülkemizde hayvan dışkılarında yüksek paya sahip olan büyükbaş hayvan dışkısı kullanılmıştır. Büyükbaş hayvan dışkısından biyogaz üretiminde en uygun koşulların belirlenmesine yönelik olarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Ancak biyokimyasal bir süreç olduğu için her türlü çevre koşulu sistemi doğrudan etkilemektedir, dolayısıyla bazı koşullar (Sıcaklık, karıştırma vb.) sabit olarak tutularak pH, özümleyici miktarı ve katı yüzdesi için en uygun koşullar Box – Wilson deneysel tasarım yöntemine göre belirlenmiştir.

2. BİYOGAZ HAKKINDA GENEL BİLGİ

Anaerobik bozunma; organik maddelerden havasız (oksijensiz) ortamda karbondioksit (CO_2), metan (CH_4) ve az miktarda da hidrojen sülfür (H_2S) oluşmasıdır. Organik maddelerin havasız ortamda bozunması sonucu oluşan %60 – 70 Metan (CH_4), %30 – 40 Karbondioksit (CO_2), %0 – 2 Hidrojen sülfür (H_2S) oranlarındaki gaz karışımına biyogaz denir. Gazın içeriği süreç koşullarına bağlı olarak değişim göstermektedir.

Biyogaz, temiz ve mavi bir alevle yanar. Ayrıca kullanılmadığı zaman içindeki H_2S 'den dolayı çürük yumurta gibi kokmaktadır. Ancak yanarken bu koku kaybolur. Bu özellik, biyogazı ileten borularda kaçak olup olmadığını anlamada kolaylık sağlar.

Biyogaz üretiminde kullanılabilecek başlıca hammaddeler; sığır, at, koyun, tavuk vb. hayvanların dışkıları, insan dışkısı, mezbaha artıkları, ince kıyılmış sap, saman vb. tarım artıkları, mısır artıkları, şeker pancarı yaprakları, bitkisel ürün işlenmesinde çıkan artıklar, yemek atıkları, peynir altı suyu, melas vb. sanayi atıklarıdır. Farklı hammaddelerden üretilen biyogaz için metan verimleri Çizelge 2.1'de gösterilmektedir [1].

Çizelge 2.1 Hammaddelere göre metan miktarındaki değişim

HAMMADDE	METAN ORANI (Hac.Yüzdesi)
Sığır Gübresi	60-70
Kanatlı Gübresi	58-69
Domuz Gübresi	58-60
Koyun Gübresi	64

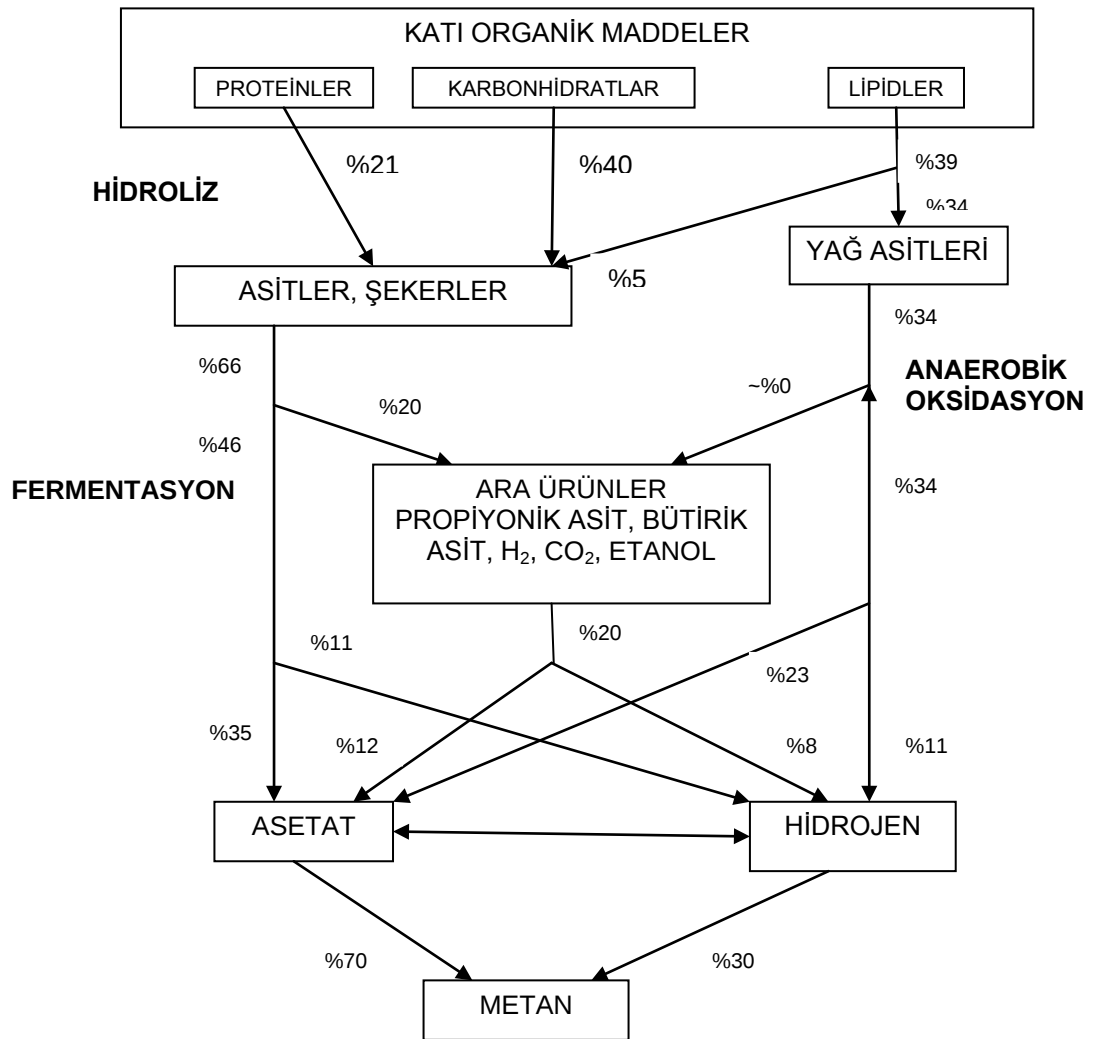
Kalori değeri açısından içindeki bileşenlere bağlı olmakla birlikte bir metreküp biyogaz 5500-6000 kcal enerjiye sahiptir. Biyogazın diğer yakıtlarla karşılaştırması da aşağıdaki gibi özetlenebilir [2] ;

$$\begin{aligned} 1 \text{ m}^3 \text{ biyogaz} &= 0,60 \text{ m}^3 \text{ doğalgaz} \\ &= 0,70 \text{ litre benzin} \\ &= 0,65 \text{ litre motorin} \\ &= 0,80 \text{ kg kok kömürü} \end{aligned}$$

2.1. Biyogaz Üretiminin Mikrobiyolojisi

Havasız arıtma süreçlerinde organik maddelerin parçalanması çok sayıda mikrobiyal tür ile gerçekleşmektedir. Tepkime türlerinin çok değişik olması nedeniyle süreçte birçok farklı bakteri türü yer almaktadır. Parçalanma tepkimelerinin adımlarının KOİ akım yüzdeleriyle gösterimi Şekil 2.1'de verilmektedir. Bu tepkimeleri sağlayan mikroorganizma türlerinin dağılımı hammadde yapısına, süreç süresince oluşan ara ürünlerin derişimlerine, pH ve sıcaklık gibi çevresel koşullara bağlıdır.

Oksijensiz bozunma sürecinde gerçekleşen tepkimeleri görev yapan mikroorganizma türlerine göre üç aşamada tanımlamak mümkündür; fermentasyon ve hidroliz, asetik asit oluşumu ve metan gazının oluşumu. Biyogaz oluşum sürecinde gerçekleşen mikrobiyolojik olaylar aşağıdaki gibi özetlenebilir.



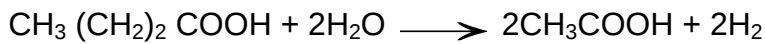
Şekil 2.1 Karmaşık maddelerin biyokimyasal tepkimeleri [3]

2.1.1. Fermentasyon ve hidroliz

İlk aşamada fermentatif ve hidrolitik bakteriler olarak isimlendirilen bakteri grupları; organik maddenin üç temel ögesi olan karbonhidratları ($C_6H_{10}O_5$)_n, proteinleri ve yağları parçalayarak şekere, amino asitlere, yağ asitlerine ve büyük bir kısmını da çözünebilir uçucu organik maddelere dönüştürürler. Hidroliz hücre dışı enzimlerle gerçekleştirilen yavaş bir süreçtir. Yağ, selüloz vb. yavaş hidroliz olan hammaddelerin anaerobik arıtımında bu basamak hız belirleyici adım olabilmektedir [4].

2.1.2. Asetik asidin oluşumu

Bu aşamada, birinci aşama sonucunda açığa çıkan aminoasidi, şekeri ve uçucu yağ asitlerini organik asitlere dönüştüren asetojen (asit oluşturan) bakteri grupları devreye girer. Bu aşamada en çok asetik asit oluşmakla birlikte az miktarlarda da formik, valerik, butirik asit oluşmaktadır. Bu gruptaki bakteriler dirençli büyürler ve çevre koşullarındaki değişimlere karşı daha dayanıklıdır. Asetojenik bakterilerin uçucu yağ asitlerini asetik asit ve hidrojene dönüştürdüğü tepkime aşağıda verilmektedir [4].



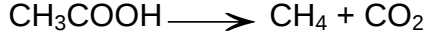
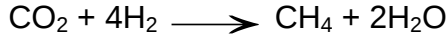
Diğer bir kısım asetojenik bakteri grubu ise açığa çıkan karbondioksit ve hidrojeni kullanarak asetik asit oluşturmaktadır. Ancak bu ikinci yolla oluşan asetik asit miktarı, birinciye oranla daha azdır [4].



Bu dönüşümler sırasında asetik asit oluşumu sonucunda ortamın pH'ı düşer. Anaerobik arıtımda pH'da önemli etkenlerden biridir ve 6,5'den küçük olması durumunda ayrışma işlemi süremez. Bu yüzden ortamın pH'ı 7,0-7,5 arasında olmalıdır. pH'ı bu aralıkta tutmak için de ortama baz eklenir ve zamanla sistemde tampon oluşur. Böylece asetik asit oluşumu pH'ı fazla etkilememeye başlar. Eğer ortamın pH'ı çok düşerse organik madde beslemesi yavaşlatılarak da denetlenebilir.

2.1.3. Metan oluşumu

Anaerobik bozunmanın son aşamasında da; metan oluşturan bakteri grupları (metanojenler) devreye girmektedir. Metan bakterilerinin bir kısım CO_2 ve H_2 kullanarak CH_4 ve H_2O açığa çıkarılırken, başka bir grup ise ikinci aşama sonucunda açığa çıkan asetik asidi kullanarak CH_4 ve CO_2 oluşturmaktadırlar [1].



Bu aşamada birinci yolla oluşan metan miktarı, ikinci yolla elde edilen metan miktarından daha azdır. Üretilen tüm metanın; %30'u birinci yolla %70'i ikinci yolla üretilmektedir.

Metan gazının oluşum basamağı anaerobik bozunumun hızını denetleyen basamağı oluşturur; çünkü bu basamak asetik asit oluşumuna göre çok daha yavaş gerçekleşir. Bu nedenle reaktörde alıkoyulma süresi metan gazının oluşum basamağına göre belirlenir. Aynı zamanda metanojenik bakteriler asetik asit oluşum basamağındaki ürünleri hammadde olarak kullandığı için iki basamağın dengeli sürmesi gerekmektedir [6].

Yukarıda anlatılan anaerobik arıtım basamaklarındaki tepkime adımları aşağıdaki gibi ayrıntılı verilebilir [3]:

- Hidrolitik mikroorganizmalar polimerlerin; monomerik organiklere hidrolizini gerçekleştirirler. Bu türler çözülmüş veya çözünmemiş halde bulunan yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerin indirgenmesini sağlayan enzimlere sahiptirler ve ürettikleri enzim türüne göre sınıflandırılırlar. Ortamda şeker veya amino asit birikmesiyle inhibe olurlar.
- Monomerik organik substratlardan; hidrojen veya format, CO_2 , pirüvat, uçucu yağ asitleri, etanol ve laktik asit gibi diğer organik ürünlerin oluşması fermentasyon bakterileri tarafından gerçekleştirilir. Bu tepkimeler bakterilerin yapılarında oluşmaktadır.
- İndirgenmiş bileşiklerin H_2 , CO_2 ve asetata oksidasyonu hidrojen üreten asetojenler tarafından gerçekleştirilir.

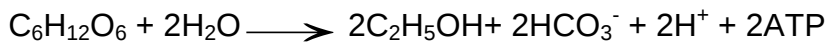
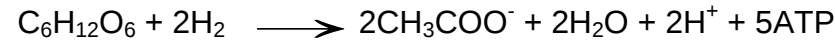
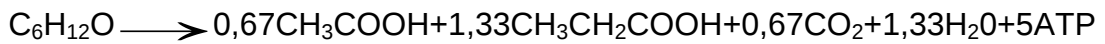
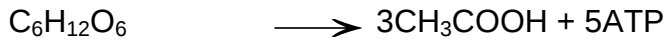
- Bikarbonatların asitojenik solunumu homoasetojenlerce olmaktadır. Ancak bu bakteriler hidrojen tükettikleri için metanojenler ile yarışmaya girerler.
- Ortamda sülfat veya nitrat olması durumunda alkoller, bütirik ve propiyonik asitler gibi indirgenmiş bileşiklerin CO₂ ve asetata oksidasyonu sülfat indirgeyen (SRB) ve nitrat indirgeyen (NRB) bakteriler tarafından gerçekleştirilir. SRB ve NRB'ler asetatin karbondioksit oksidasyonunu gerçekleştirirler. SRB ve NRB'ler hidrojenin oksidasyonunda da rol oynarlar.
- Asetik asidin metana dönüşümü metanojenler tarafından sağlanır. Bunlar asetik asidi kullanarak metan üretirler ve en önemlileri *Methanothrix* ile *Methanosarcina*'dır. Her iki mikroorganizmanın çoğalma hızları düşüktür ve ikilenme süreleri yaklaşık olarak 24 saattir. Ayrıca bunların etkinlikleri ortamdaki hidrojenin varlığına bağlıdır.
- Karbondioksitten metan oluşumu hidrojen kullanan metanojenler (HMB) tarafından gerçekleştirilen metanojik solunum ile olur. Bunlar asetik asit kullananlara göre daha hızlı çoğalırlar ve ikilenme süreleri 4 ila 6 saat arasındadır.

2.2. Biyogaz Oluşumunda Görev Yapan Bakteri Grupları

Hidrolitik Bakteriler

Hidrolitik bakteriler proteinleri, lipitleri ve benzeri diğer karmaşık yapıdaki organik maddeleri daha basit yapıdaki maddelere indirgerler. Kısacası bunlar polimer maddeleri; heksozlara ve sonrasında da 2, 3 ve 4 karbonlu metabolitlere kadar parçalarlar. Hidrolitik bakterilerin sınıflandırması ve bazı önemli tepkimeleri aşağıda verilmiştir [7].

- Gram negatif, spor oluşturmeyan anaerobik çubuklar (Örneğin; *Propionibacterium*)
- Gram negatif, spor oluşturmeyan fakültatif çubuklar (Örneğin; *Escheria* ve *Citrobacter*)
- Gram pozitif çubuk ve koklar (Örneğin; *Clostridium* ve *Thermoanaerobium*)

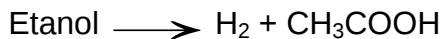


Termofilik anaerobik fermentörlerden izole edilebilen *Clostridium thermocellum* önemli hidrolitik bakteri türlerindendir. Bu bakteri yüksek sıcaklıklarda en önemli atık olan selülozu parçalayabilme özelliğindedir.

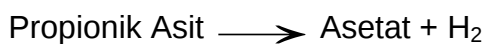
Asetojenik Bakteriler

Asetojenik bakteriler 3 – 7 karbonluya kadar uçucu yağ asitlerini asetik asite indirgerler. Asetojenik bakteriler ve önemli tepkimeleri aşağıda verilmiştir [7].

- S-organizması (Ortamda metanojen bakteriler bulunduğunda)



- *Syntrophobacter wolinii*

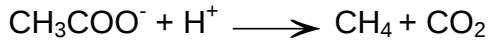
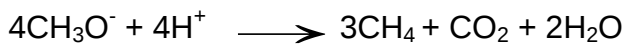
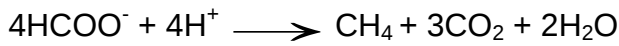


- Bir Gram Negatif Çubuk (Ortamda metanojen bakteriler bulunduğunda)

Butirik, Valerik, Kaproik ve Heptanoik Asitler $\longrightarrow$ Asetat + H₂

Metanojenik Bakteriler

Biyogaz üretiminde görev yapan diğer bir bakteri grubu da metanojenlerdir. Hidrojeni okside edebilen dört cins (*Methanobacterium*, *Methanospirillum*, *Methanosarcina* ve *Methanococcus*) bakteri türünün yanı sıra asetati metabolize eden *Methanotrix* bakterisi de bu grupta görev yapar. Metanojenler tarafından yürütülen tepkimelerin bir kısmı aşağıda verilmektedir [7].



Metanojenik Bakterilerin Sınıflandırılması

Mezofilik reaktörlerden izole edilip tanımlanan başlıca metanojenik bakteri türleri hücre yapısı ve bileşimi, lipid dağılımı, ara ürün metabolizması nükleik asit bileşimi dikkate alınarak yapılan sınıflandırılması Çizelge 2.2'de verilmektedir [7].

Çizelge 2.2 Metanojenik bakterilerin sınıflandırılması

SINIF	AİLE	CİNS	TÜR
<i>Methanobacteriales</i>	<i>Methanobacteriaceae</i>	<i>Methanobacterium</i>	<i>M.formicicum</i>
			<i>M.bryantii</i>
			<i>M.thermoautotrophicum</i>
		<i>Methanobrevibacterium</i>	<i>M.ruminantum</i>
			<i>M.arboriphilus</i>
			<i>M.smithii</i>
<i>Methanococcales</i>	<i>Methanococcaceae</i>	<i>Methanococcus</i>	<i>M.vannielii</i>
			<i>M.voltae</i>
<i>Methanomicrobiales</i>	<i>Methanomicrobiaceae</i>	<i>Methanomicrobium</i>	<i>M.mobile</i>
		<i>Methanogenium</i>	<i>M.cariaci</i>
			<i>M.marisnigri</i>
		<i>Methanospirillum</i>	<i>M.hungatii</i>
	<i>Methanorascinaeae</i>	<i>Methanosarcina</i>	<i>M.barkerii</i>

2.3. Biyogaz Oluşumunun Biyokimyası

CO₂'in metana indirgenmesi; dehidrojenazlar, elektron taşıyıcıları ve olması gereken dört redüktazı içeren elektron iletim sistemiyle olur.

2.3.1. Dehidrojenazlar

Dehidrojenazlar etanolü asetata oksitleyerek hidrojen oluşturlar. Bunun yanı sıra NADH'ın, NAD ve hidrojene ferredoksin bağımlı oksidasyonunu katalizlerler. Ferredoksin formik hidrojen liyaz sistemiyle de hidrojen üretimi için temel bileşendir. Dehidrojenazlar CO₂ ve NAD oksidayonunda etkin değildirler [7].

2.3.2. Elektron taşıyıcılar

Metan bakterilerine özgü diğer organizmalarda bulunmayan iki adet elektron taşıyıcı vardır. Bunlar; Koenzim M (2-merkaptotansülfonik asit) ve Koenzim F₄₂₀ (8-hidroksi-5-deazaflavin)'dir [7].

2.3.3. Redüktazlar

Karbondioksitin metana indirgenmesinde gerçekleştiren enzim sistemidir. Bu enzim sistemi Koenzim M'i kofaktör olarak kullanarak önemli rol oynar [7].

2.3.4. Substratlar

Metan oluşumunda aktif olarak bulunmuş ilk substrat piruvattır. Daha sonra piruvatın yalnız karboksil grubundan metan oluşumunda etkili olduğu bulunmuştur. Pek çok *metanobacterium* türü için de metan oluşumunda format iyi bir substrattır. *Methanosarcina* bakteri türleri içinde metanol substrat olarak kullanılır. Formaldehitte bu bakteriler tarafından metana dönüştürülebilir. Aynı bakteri grubu metilkobalamini de metan oluşumunda substrat olarak kullanabilir. Yapılan çalışmalar sonucu ATP eklenmesiyle metilkobalamini *Methanobacterium*ların da metan üretiminde kullanabildiği gözlenmiştir [7].

2.3.5. İnhibitörler

Oksijenin metan oluşumuna engelleyici etkisi AMP, ADP ve ATP birikimleri incelenerek belirlenebilir. Metan oluşumunun en yüksek değerine ulaştığında ATP birikimi de en yüksek düzeydedir. Bu sırada kültüre oksijen verilirse metan oluşumu engellenir; ATP birikimi azalmaya ve AMP birikimi artmaya başlar. Bunun yanı sıra kültürün her evresinde AMP+ ADP+ ATP niceliği aynıdır. ATP birikiminde benzer bir azalma da kloroform eklendiğinde görülmüştür. CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 yani klorlanmış hidrokarbonlar metan üretiminde yarışmalı engelleyicidirler.

Mineral iyonlar, ağır metaller ve deterjanlar anaerobik arıtmada mikroorganizmaların büyümelerini engeller. Az miktarda mineral iyonlar (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt) ve bazı ağır metaller (bakır, nikel, krom, çinko, kurşun) bakterilerin büyümeleri geliştirir. Ancak ağır metallerin yüksek derişimleri de bakteriler için zehir etkisi yapar. Deterjanlar, antibiyotikler, dezenfektanlar, organik çözücüler de bakterilerin metan üretim kapasitelerini düşürürler. Bu maddelerin hayvan gübresine karışması önlenmelidir bu yüzden gerekiyorsa arıtmaya geçmeden önce bu maddeler ayrı bir arıtım süreciyle temizlenmeli ya da zararsız düzeye düşürülmelidir. Bazı maddeler için engelleme düzeyi Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Bazı maddelerin bakteri engelleme düzeyleri[1]

ENGELLEYİCİLER	ENGELLEME DÜZEYİ (mg/L)
NH_4 , NH_3	1.500-2.000
Çözünmüş H_2S , HS^- , S^{2-}	100-150
Na^+	4.000-6.000
Ca^{2+}	3.000-5.000
CN^-	0,5-1,0
Alkil benzen sülfonat	500-700

2.4. Biyogaz Üretimindeki Önemli Etkenler

2.4.1. Sıcaklık

Sıcaklık anaerobik arıtım sürecinin ekonomik olmasını etkileyen en önemli değişkenlerden birisidir ve ortamın sıcaklığına göre etkin olan bakteri türleri üç gruba ayrılır [4].

- 1-) Sakrofilik Bakteriler: 5-25°C
- 2-) Mezofilik Bakteriler: 25-38°C
- 3-) Termofilik Bakteriler: 50-60°C arasında aktiflerdir.

Sıcaklık değişimi bakterilerin çalışma koşullarını doğrudan etkilediği için seçilen çalışma sıcaklığı üretilen biyogaz miktarını doğrudan etkiler. Sıcaklık arttıkça biyogaz üretim hızı da artar. Dolayısıyla sakrofilik bakteriler ile çalışıldığında biyogaz üretim hızı çok düşüktür. Bunun yanı sıra sıcaklık azaldıkça hidrolik alıkoyulma süresi arttığı için kullanılması gereken reaktör hacminde de artış olur ki bu da ilk kurulum için ek maliyet getirir. Termofilik bakterilerle çalışıldığında ise tepkime süresi kısalmış ve üretim hızı artar. Ancak bu bakterilerle çalışmakta çok tercih edilmez; çünkü tepkime süresince

reaktörü bu koşullarda tutabilmek için çok fazla ek enerji harcanması gerekmektedir ki; bu da işletme maliyetinde artışa neden olur [6].

Wellinger ve arkadaşlarının 1985 yılında yaptıkları çalışmada mezofilik koşullara uyum sağlayan bakterilerin termofilik koşullarda veya tam tersi bir durumda yeni koşullara alışmalarında herhangi bir sorun yaşanmadığını gözlemlemişlerdir. Ancak mezofilik koşullara uyum sağlamış bakterilerin sakrofilik ortam koşullarına alışması bir aya yakın sürede gerçekleşmiştir. Bunun yanı sıra sakrofilik koşullarda çalışan özümleyici mezofilik koşullardakine göre sığır gübresinde %30 daha az gaz üretildiği bulunmuştur[9]. Bu yüzden en uygun çalışma sıcaklığı aralığı 25°C - 38°C yani mezofilik bakterilerin yaşaması için uygun olan aralıkta çalışmaktır.

2.4.2. pH

Biyogaz üretim sürecinde bakterilerin etkinliğini dolayısıyla sistemin verimini etkileyen değişkenlerden biri de pH'dır. Süreçteki asetojenler 5,5 – 6,5 pH aralığında etkinliklerini sürdürürken metanojenler için en uygun çalışma aralığı pH 6,5 – 8,0'dir. Asetojenler ve metanojenler süreçte birlikte çalıştıkları için ortamın pH'ının 7,0 – 7,5 aralığında olması istenir. Asetik asit oluşumu sırasında asetik asit oluşumuyla pH düşer; ama bunu denetlemek için sisteme kalsiyum hidroksit, sodyum bikarbonat vb. bazlar eklenerek ortamda tampon oluşması sağlanır. pH düşerse denetlemek amacıyla bir süre organik madde besleme hızı da düşürülebilir [6].

2.4.3. Organik madde miktarı ve KOİ

Organik madde miktarı; 1 m³ reaktöre günlük gönderilecek organik madde olarak belirtilir. Gönderilecek organik madde; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) cinsinden ifade edilir. Kolay çözünen ve bozunan organik maddelerin (Örneğin; şeker) fazla miktarda gönderilmesi sonucu asetik aside

dönüşüm süreci hızla gerçekleşir ve pH aniden düşer. Bu da metanojen bakterilerini zehirleyerek biyogaz oluşumunu olumsuz etkiler [6].

Yapılan araştırmalarda mezofilik koşullarda çalışan özümleyicilerde en uygun organik yükleme hızları aşağıdaki gibi belirlenmiştir;

- Sığır dışkısı : 2,5 – 3,5 kg uçucu madde/m³.gün
- Ek besinlerle birlikte sığır dışkısı : 5,0 – 7,0 kg uçucu madde/m³.gün
- Domuz dışkısı : 3,0 – 3,5 kg uçucu madde/m³.gün

2.4.4. Fermentasyon süresi

Fermentasyon süresi; rektördeki hidrolik alıkoyulma süresiyle aynı anlama gelir. Hidrolik alıkoyulma süresi (HAS); bakterilerin organik maddeleri parçalamaları için gerekli süredir ve birim günlük debi başına reaktör hacmi olarak belirtilir [6].

HAS; reaktör türüne, sıcaklığa, katı oranına ve katı içeriğine bağlı olarak değişir. Sıcaklık arttıkça hidrolik alıkoyulma süresi azalır. Reaktördeki hidrolik alıkoyulma süresi sıcaklığa bağlı olarak ortalama 20 – 120 gün arasında değişim gösterir. Bunun yanı sıra hidrolik alıkoyulma süresi katı miktarına bağlıdır. Özümleyicideki katı miktarı azalırsa (su derişimi artarsa) hidrolik alıkoyulma süresi azalır. Son olarak hidrolik alıkoyulma süresi hammaddenin içeriğinden etkilenir. Bozunma hızı selüloz, hemiselüloz, protein, yağ ve karbonhidrat olmak üzere artış gösterir. Bozunma hızı azaldıkça da hidrolik alıkoyulma süresi artış gösterir. Sürekli karıştırırmalı reaktörlerde bakterilerin yıkanıp kaybolmasını önlemek için hidrolik bekletme süresi diğerlerinin iki katı alınır [4].

2.4.5. Karbon/Azot oranı

Tüm atıklar belli oranlarda karbon, azot ve oksijen içerirler. Organik maddelerdeki karbon, anaerobik bakterilerin enerji gereksinimini karşılar. Karbonun dışındaki en önemli besin maddeleri de azot ve fosfordur. Azot bakterilerin büyümesi ve çoğalması için gereklidir. Besin maddesinde azot bulunmasının iki yararı vardır. Birincisi, amino asitlerin, proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezi için gerekli elementi sağlar. İkincisi, amonyağa dönüşen azotun uçucu yağ asitlerini tamponlayarak pH'ın düşmesini önler. Böylece metanojenlerin büyümesi için uygun pH koşullarının sağlanmasında oldukça önemlidir.

Besin maddesindeki bileşikler, reaktörde bulunan farklı bakteriler tarafından kullanılırlar. Metabolik işlemler için gerekli C/N oranı bakteriler için uygun olmalıdır. Hayvan gübresinden biyogaz üreten sistemlerde C/N oranı 20/1 ile 30/1 arasında değişir ve taze hayvan gübrelerinde çoğunluğunda bu oran sağlanır [9].

2.4.6. Amonyak derişimi

Yapılan birçok çalışmada asıl zehirli maddenin serbest formdaki amonyak (NH_3) olduğunu kanıtlanmıştır. Amonyakın metanojenleri zehirlemesinde sıcaklık ve pH değerleri önem taşımaktadır. Biyogaz tesislerinde amonyak derişimi proteinlerin özümlemesi sonucunda ortaya çıkmaktadır. Protein miktarının fazla olduğunun göstergesi de; metan miktarındaki azalmanın yanı sıra uçucu yağ asit miktarındaki artış ve köpük oluşumudur [4].

2.4.7. Anaerobik arıtım için en uygun çevre koşulları

Anaerobik arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizma topluluğunun kapasitesinden en verimli şekilde yararlanabilmek için reaktörde en uygun çevre koşullarının sağlanması gerekir. Anaerobik mikroorganizmalar için en uygun çevre koşulları Çizelge 2.4'de verilmektedir.

Çizelge 2.4 Anaerobik mikroorganizmalar için en uygun çevre koşulları [1]

Parametre	En Uygun Koşullar
ARITILAN ATIĞIN BİLEŞİMİ	Karbon, temel (N,P) ve iz elementler bakımından dengeli olmalı, O ₂ , NO ₃ , H ₂ O ₂ , SO ₄ gibi oksitleyici maddeler, toksit ve inhibitör elementler içermemeli
KOİ/N/P	300/5/1
pH	6,5-8,2
SICAKLIK	25-40 (35-37) ^o C~50-60 (55) ^o C
ALKALİNİTE	1000-4000 (2000) mg/L CaCO ₃
ASETİK ASİT	<1000-1500 mg/L
ASETİK ASİT /ALKALİNİTE	<0,1

2.5. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Başlıca Reaktörler

Anaerobik arıtmada ekonomik bir süreç tasarlayabilmek için çalışma koşullarına göre uygun reaktörü seçmek önem taşınmaktadır. Anaerobik arıtmada kullanılan başlıca reaktör türleri;

1. Kesikli Reaktör
2. Tam Karıştırmalı Reaktör
3. Havasız Temas Reaktörü
4. Piston Akımlı Reaktör

5. Anaerobik Filtre Reaktör
6. Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktörü
7. Film reaktörleri
8. İki Kademeli Havasız Arıtma Sistemleri

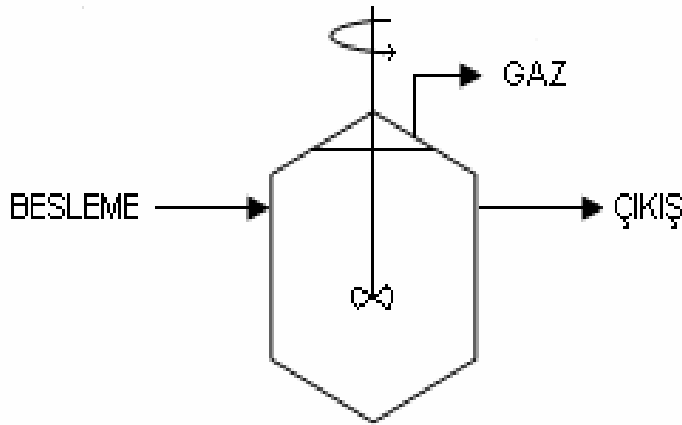
2.5.1. Kesikli reaktörler

En basit ve dünyada en yaygın olarak kullanılan anaerobik sindirim reaktörü kesikli reaktördür. Başka bir kaynaktan veya kullanılmakta olan bir anaerobik reaktörden alınan aşuya besleme eklenir. Gaz üretimi duruncaya kadar veya ihmal edilebilir duruma gelinceye kadar fermentasyona devam edilir. Bu tip üretim yaygın olarak eve ait yerlerde veya çiftliklerde kullanılır. Kesikli reaktörlerinin üstünlüğü yüksek katı derişimlerinde çalışabilmesidir. En önemli sakıncaları ise fermentasyon sırasında bakteri nüfusundaki değişiklikten dolayı bu reaktörün oldukça kararsız olması ve kontrol edilememesidir. Bu değişiklikler bakteri nüfusundaki dengesizliğe, reaktörün çalışmamasına, ürün gazının içeriğinde ve miktarında değişikliklere neden olur [10].

2.5.2. Tam karıştırmalı reaktör

Sürekli karıştırmalı tank reaktör atık su arıtma ünitelerinde genel olarak kullanılan anaerobik sindirim reaktörüdür. Reaktöre besleme verilir ve eşit hacimde atık reaktörden dışarı atılır. Bu reaktörde katı ve sıvı alıkoyulma süreleri eşittir. Yükleme hızı arttıkça alıkoyulma süresi düşer, reaksiyona uğramamış katılar ve mikroorganizmalar reaktörden dışarı çıkar. Başlangıçtaki hidroliz reaksiyonlarında azalma görülür ve yavaş büyüyen bakteriler de kendilerinden yararlanılmadan atılmış olur. Yükleme hızının artması bakteri nüfusunda dengesizliğe, uçucu asitlerin birikmesine ve reaktörün durmasına yol açabilir. Bu reaktörün başka bir sakıncası ise tam karıştırmanın büyük reaktörlerde zor gerçekleşmesidir [10].

Tam karıştırırmalı reaktörde karıştırma yapılarak bakterilerin besi maddeleri ile homojen etkileşimi sağlanır. Bunun yanı sıra karıştırma ile, katı maddelerin askıda kalmaları sağlanır. Karıştırma ve ısıtma verimliliği artırır. Tam karıştırırmalı reaktörün çizimsel gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Tam karıştırırmalı reaktörün çizimsel gösterimi [10]

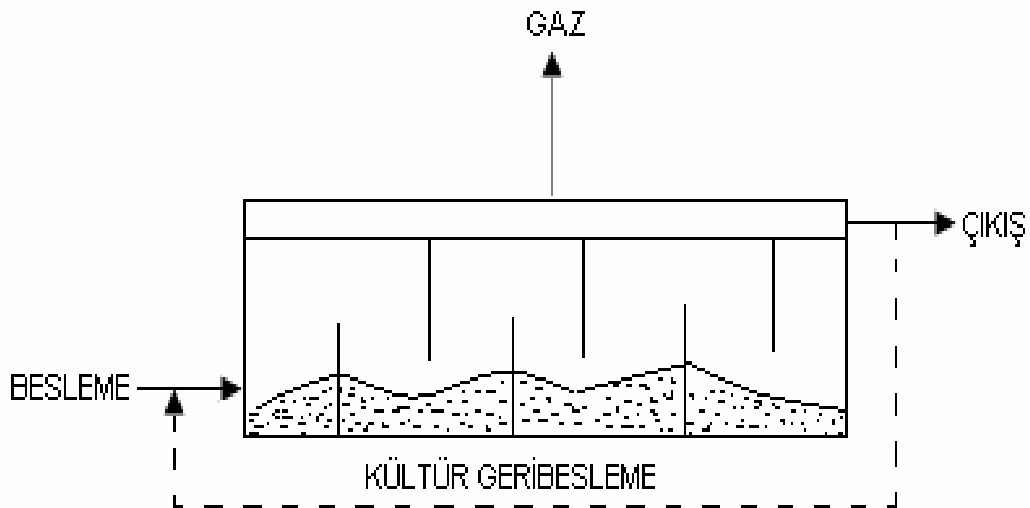
2.5.3. Havasız temas reaktörü

Havasız aktif çamur sistemi adı ile bilinen bu sürecin klasik tam karıştırırmalı reaktörden tek farkı çöktürme tankı ve geri devir düzeni ilave edilmiş olmasıdır. Bu suretle çamur yaşı artırılarak sistemin arıtma veriminin yükseltilmesi ve hacminin azaltılması sağlanmaktadır. Bu sistemin uygulamadaki en önemli sorunu anaerobik çamurların çöktürülmesindeki zorluklardır. Çöktürme verimini artırmak için vakumlu gaz ayırıcı, plakalı çökelticiler gibi sistemler kullanılmaktadır. Buna rağmen sistemdeki askıda katı madde cinsinden çamur derişiminin 12000 mg/L’yi aşması halinde çökeltmede ciddi sorunlar ortaya çıkmaktadır [1].

2.5.4. Piston akımlı reaktör

Anaerobik arıtmada kullanılan bu tür bir piston akışlı reaktör uzunca ve karıştırmasızdır. Besleme bir baştan diğer başa kadar taşınır ve buradan dışarı atılır. Gaz üretimi sırasında az miktarda dikey karıştırma gerçekleşir. Böylece faz ayrımı gerçekleşmesi sağlanır. Mekanik karıştırmanın olmamasından dolayı katılar çöktürülür ve katılar sıvı kısımdan daha fazla alıkoyulma süresine sahip olurlar. Çıkışa doğru metan üretimi artarken girişte hammadde hidrolizi ve asit üretimi gerçekleşir. Ancak işletmeye dahil edilen bir katı geri beslemesi veya girişteki besleme ile aşı temin edilmezse mikroorganizmalar işlevini yerine getiremeden sistemden çıkabilir [10].

Mikroorganizmaların işlevini yerine getirmeleri için başvurulacak başka bir yöntem de dikey setler koyarak oluşturulan ölü bölgelerde mikroorganizmaların barındırılmasını sağlamaktır. Setler konularak elde edilen bu reaktörün, sürecin kararlılığının artması, daha yüksek dönüşüm veriminin olması, maliyetinin ucuz olması gibi üstünlükleri vardır. Piston akımlı reaktörün çizimsel gösterimi Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3 Piston akımlı reaktörün çizimsel gösterimi [10]

2.5.5. Anaerobik filtre reaktör

Anaerobik filtre, içerisindeki kırma taş veya plastik dolgu maddesi bulunan ve tabandan beslenen düşey akışlı bir reaktördür. Dolgu malzemesi bakterilerin tutunması için büyük bir yüzey sağlar. Havasız filtrelerde çok yüksek miktarlarda biyokitle birikimi elde edilebilir. Çeşitli inhibitörler karşısında biyokitle kaybı sınırlı olup, sistemin yeni durumlara uyumu daha rahat olabilmektedir.

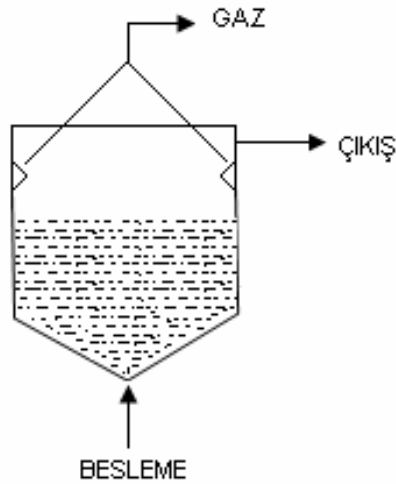
Buna karşın anaerobik filtrelerin, biyofilm oluşumunun zaman alması, yüksek oranda askıda katı madde içeren atıklarla kısa sürede tıkanman ve sentetik dolgu malzemesinin pahalı oluşu gibi sakıncaları vardır [1].

2.5.6. Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörü

YAÇYR süreçleri yukarı akan atık su içindeki atığın kalınlığı (yoğunluğu) çok fazla olan bir aktif çamurun içerisinden geçerken arıtılması sürecidir. Bu yoğun ve granüler yapıdaki çamurun çökelme özelliği çok iyidir. Bundan dolayı reaktörün tabanında veya tabanına yakın kısımlarında bir çamur yatağı oluşur. Bu tabakanın üzerinde yoğunluğu daha az olan parçacıklar yayılmış durumdadırlar. Bu tabakaya da “çamur örtüsü” veya “çamur battaniyesi” adı verilir. YAÇYR, yüksek organik yüklü atık suların arıtımında başarıyla kullanılan havasız sistemdir [1].

Sistemin karıştırılması kendi kendine olur. Yani hidrolik yukarı akıştan ve oluşan gaz kabarcıklarının yukarı doğru yükselmesiyle oluşan bir karışmadır. Atık su reaktörün altından girer ve tüm reaktör boyunca ilerleyerek yukarıdan sistemi terk eder. Bu sırada çöken maddeler üstte toplanır. Reaktörün üstünde gaz-katı ayırıcı düzenek vardır. Burada sakin bir çökelme ortamı oluşarak çamur parçacıkları çamur örtüsü üzerine çökerler. Bununla birlikte daha hafif partiküller sistemden kaçabilirler. Bunun için bekletme süresini

yeteri kadar yüksek tutmakta yarar vardır. Metan bakterileri hidrolik bekletme süresi düşük olsa bile daha yoğun tabaka oluşturlar [4]. YAÇYR'nin çizimsel gösterimi de Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4 YAÇY reaktörünün çizimsel gösterimi [10]

2.5.7. Film reaktörleri

Genleşmiş veya akışkan yataklı ve havasız filtre reaktörleri gibi film reaktörler, üzerine bakterilerin tutunduğu katı ortam içerirler. Bu, bakterilerin etkinlik göstermeden reaktörden çıkmasını önler. Mikroorganizmaların birlikteliğinin kararlı olmasına yardımcı olur. Havasız filtre reaktörü çakıl, kaya, odun kömürü veya plastik araçlarla doldurulmuş filtre yatağı içerir. Bu araçlar rastgele veya yönlendirilmiş olabilir. Akış aşağı veya yukarı doğru olabilir.

Bu tip sistem, çözünebilir atıkların metanojenik dönüşümünün yüksek hızda olmasını sağlar. Havasız filtre çift fazlı sistemlerin metan fazı kısmı için düşünülebilir. Yüksek askıdaki katı miktarı içeren beslemeler sistemi engelleyeceği için uygun değildir [10].

İkinci bir film reaktörü tipi ise genişletilmek ve akınlaştırılmak için yeterli küçüklükte kararlı parçacıklar içerir. Bakteri parçacıklara bağlanır ve reaktör içerisinde tutulur.

Dolgulu yatak sisteminin iki önemli üstünlüğü vardır. Birincisi; organizmaların yapışması için geniş yüzey alanın bulunmasıdır. İkincisi; tanecikli besleme, kararlı parçacıkların arasından onları reaktörden uzaklaştırmadan geçebilir. Bu reaktör, tanecikli ve çözülebilir beslemeler için karışık fazlı reaktör olarak kullanılabilir. İki fazlı sistemler için metan fazı olarak kullanılabilir.

2.5.8. İki kademeli havasız arıtma sistemleri

İki kademeli havasız arıtma sistemlerinde asit ve metan üretimleri iki ayrı reaktörde gerçekleştirilir. Son yıllarda iki kademeli sistemler tek kademeliye göre daha çok kullanılmaktadır. Bu sistemlerde organik yükün % 50'ye yakın oranda artırılması mümkündür. Asit reaktörünün metan reaktörü ile aynı tip bir sistem olması da gerekmez. Böyle bir uygulama ile toplam hacimde %30–40 oranında bir küçülme sağlanabilmektedir [1].

Havasız reaktörlerin tek veya iki kademeli işletme hallerinin karşılaştırması Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5 Tek ve iki kademeli sistemlerin karşılaştırması [1]

	TEK KADEMELİ	İKİ KADEMELİ
ÜSTÜNLÜKLERİ	-Yatırım maliyeti daha düşük -İşletme ve denetim kolaylığı	-Daha hızlı işletmeye alma -Sürecin daha kararlı olması -Arıtma veriminin daha yüksek oluşu -Katı organik maddelerin daha iyi parçalanması
SAKINCALARI	-Daha uzun sürede işletmeye alma -Daha kararsız süreç -Organik yük değişimlerine duyarlı oluşu	-Daha yüksek yatırım maliyeti -Denetimin daha zor oluşu -pH denetimi gerekliliği

2.6. Anaerobik Arıtımın Aerobik Arıtıma Göre Üstünlükleri ve Sakıncaları

Hayvansal ve bitkisel organik atık/artık maddeler, çoğunlukla ya doğrudan doğruya yakılmakta ya da uzun süreli bekletmeden sonra yanmış halde tarım topraklarına gübre olarak verilmektedir. Bu tür atıkların özellikle yakılarak ısı üretiminde kullanılması daha yaygın olarak görülmektedir. Bu şekilde istenilen özellikte ısı üretilmediği gibi, ısı üretiminden sonra atıkların gübre olarak kullanılması da mümkün olmamaktadır. Anaerobik arıtmada ise organik kökenli atık/artık maddelerden hem enerji üretimine hem de atıkların toprağa kazandırılmasına (nitelikli organik gübre oluşumuyla) olanak tanınmaktadır.

Anaerobik arıtımın birçok açıdan yararı vardır. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz [11];

- Ucuz, yenilenebilir, çevre dostu enerji ve gübre kaynağıdır.
- Hastalık yapıcı organizmaların (patojenler), kurt yumurtalarının ve

sineklerin yok olması için gerekli koşulların gelişmesi sağlanır.

- Biyogaz üretimi sonucu hayvan gübresinde bulunabilecek yabancı ot tohumları çimlenme özelliğini yitirir.
- Biyogaz üretimi sonucu hayvan gübresinin kokusu duyulmayacak ölçüde giderilmektedir.
- Hayvan gübrelerinden kaynaklanan insan sağlığını ve yeraltı sularına zarar verecek etkenlerin büyük ölçüde azalması sağlanır.
- Hem gübre hem de enerji üretimi yapılabilmesiyle çiftçiye ek gelir kaynağı olur. Böylece hayvan çiftçiliği ve tarım kazançları artar.

Anaerobik arıtımının sakıncaları [11];

- Mikroorganizmalar ile çalışıldığı için sıcaklık ve pH vb. çevre koşullarındaki değişimlerden çok çabuk etkilenirler. Düşük sıcaklıklarda tepkime hızı azalır ve bu da verimde düşüşe neden olur.
- Mikroorganizmaların zehirli maddelere karşı duyarlı olması nedeniyle ön işlem yapılması gerekir.
- Biyogaz üretimi sonucunda az miktarda da olsa oluşan hidrojen sülfür çürük yumurta gibi kokar bu da koku problemi yaratır. Hidrojen sülfürün tutulmasıyla bu problemin giderilmesi olasıdır.

2.7. Türkiye'deki Büyükbaş Hayvan Dışkısından Biyogaz Potansiyeli

- Ülkemizde TÜİK'in istatistiklerine göre 2006 yılında toplam 10 971 880 adet büyükbaş hayvan bulunmaktadır [12].
- Ortalama bir büyükbaş hayvan günlük olarak 29 kg dışkı üretmektedir.
- 1 kg metanın yakılması sonucunda 50,56 kJ/kg metan enerji elde edilmektedir. Biyogazda yaklaşık %70 oranında metan içerdiğine göre bir kg metanın yakılmasından da 32,86 kJ enerji elde edilir.

- Ülkemizdeki tüm büyükbaş hayvanlar yıllık ortalama $1,16 \times 10^{11}$ kg dışkı üretirler. 1 kg dışkıdan günde yaklaşık 53,91 litre biyogaz üretilebilir.
- 1 yılda ülkedeki tüm büyükbaş hayvan dışkılarından 34 295 GWh enerji üretilir.
- EÜAŞ'nın 2006 yılı verilerine göre 175 691 GWh enerji üretilmiştir. Bu verilere göre büyükbaş hayvan dışkılarının biyogaz üretiminde kullanılmasıyla bu üretimin %19,52'si bu kaynaktan karşılanabilecektir.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Amon ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada sığırların beslenmesinin metan verimine ve gübre özelliklerine etkisini incelemişlerdir. 1 litre çaplı reaktörler her 10 dakikada 10 saniye manyetik karıştırıcı ile karıştırılıp sıcaklık 38⁰C sabit tutularak yapılan üç tekrar deneyi sonunda üretilen metan ölçülmüştür. Yapılan ölçümler sonucunda protein ağırlıklı beslenen hayvanların gübresinden daha yüksek metan verimi elde edilirken, lignin içeriğinin olumsuz yönde etkilediği gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra en yüksek metan verimi; dengeli beslenen yani mısır, saman ve çimenden ortalama değerlerde verilen sığırdan elde edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda organik maddenin içeriğine (protein, yağ, selüloz ve hemiselüloz) bağlı olarak elde edilebilecek metan (L/kg uçucu madde) değerini veren model eşitliği geliştirilmiştir [11].

Amon ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları benzer bir çalışmada da gliserin verilen domuzların dışkılarından gliserinin metan verimliliğine etkisini incelemişlerdir. 2007 yılında yaptıkları çalışmadaki koşulları kullanmışlardır. Sonuç olarak gliserin eklemenin metan verimini belirli bir miktara kadar arttırdığını gözlemişlerdir. Gliserinin en etkili olduğu aralığın ise %3–6 arasında olduğu belirlenmiştir. Kararlı bir özümleme için gliserin miktarı %6'yı geçmemesi gerektiği de makalenin sonuçları arasında yer almıştır [12].

Umetsu ve arkadaşlarının 2006 yılında Japonya'da yaptıkları çalışmada soğuk bölgelerde termofilik koşullarda çalışan, inek gübresinin besleme olarak verildiği birleşik ısı güç çevrimli sistemde biyogaz üretimini incelemişlerdir. Çalışmada inek gübresi saman ile karıştırıldıktan sonra öğütülerek beslenmiştir. Karıştırma tankının hacmi 60 m³ olup dışı 150 mm kalın poliüretan köpük ile yalıtılmıştır. Her 15 dakikada 5 dakika karıştırılan besleme buradan özümleyici tanka gönderilmiştir. Oluşan gaz hidrojen sülfür yıkayıcıdan geçirildikten sonra gaz toplama kabında toplanmıştır. Üretilen

biyogaz elektrik ve sıcak su üretiminde kullanılmıştır. Çalışmanın yapıldığı Obihiro kentinde en düşük sıcaklık -23°C dolaylarında olup reaktör sıcaklığı $55\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'da sabit tutulmuştur. Bunun yanı sıra Haziran–Kasım ayları arasında gübre miktarındaki azalmadan dolayı sisteme günde $2,8 \text{ kg/m}^3$ besleme gönderilebilmiştir. Bu aylarda hidrolik alıkoyulma süresi 25 gün olarak ayarlandığında günde $70\text{--}100\text{m}^3$ biyogaz üretilmiştir. Diğer aylarda besleme miktarı günde $5,0 \text{ kg/m}^3$ olup hidrolik alıkoyulma süresi 14 gün olarak seçilmiştir. Bu aylarda da günde $120\text{--}150 \text{ m}^3$ biyogaz üretilmiştir. Üretilen biyogazda metan ortalama olarak %54–58 aralığında değişim göstermiştir. Çalışmada ayrıca biyogaz üretimi sırasında üretilen ve tüketilen elektrik enerjisi de incelenmiştir. Sonuç olarak da günde 20 kWh enerjinin çiftliğe kalacağı sonucuna varılmıştır [13].

Karim ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları iki ayrı çalışmada hayvan gübresinin anaerobik bozunmasına karıştırmanın etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık $35\pm 2^{\circ}\text{C}$, alıkoyulma süresi 16,2 gün, birim hacmin karıştırılması için kullanılacak enerji miktarı 8 W/m^3 ve her bir reaktörün hacmi 3,73 L olarak seçilmiştir. Biyogaz üretimine katı oranının ve karıştırma türünün etkisi incelenmiştir. Yapılan ilk çalışmada katı oranı %5 , %10 ve %15 olarak, karıştırma türleri ise; biyogaz döngüsü ile karıştırma, çamur döngüsü ile karıştırma ve karıştırıcı pervane olarak belirlenmiştir. Karıştırıcıların etkisini belirlemek için tanık deney olarak da hiç karıştırma yapılamayan reaktör kullanılmıştır. Yapılan deney sonucunda %5 katı içeren reaktörlerde karıştırma yapılmayan reaktör ve yapılan reaktörler arasında pek bir fark gözlenmemiştir. Bunun nedeninin de katı oranı az olan reaktörlerde oluşan gazın yukarı çıkarken yaptığı karıştırmanın yeterli olmasıdır. Bunun yanı sıra %10 katı kullanılarak yapılan denemelerde çamur geri döngüsüyle karıştırmada, karıştırıcı kullanılanda ve biyogaz geri döngüsüyle karıştırılan reaktörlerde karıştırma yapılamayana göre sırasıyla %29, %22 ve %15 fazla biyogaz üretilmiştir. Bu sonuçlarda karıştırmanın öneminin katı oranı arttıkça önem kazandığını göstermiştir. %15 katı oranı ile yapılan çalışmada,

kullanılan gübre derişik olduğu için peristaltik pompa yardımıyla pompalamak çok zor olacağı için çamur geri döngüsüyle karıştırma kullanılmamıştır. Diğer karıştırma türleri kullanıldığında %15 katı oranında işletmeye alma süresi (start-up) 30 gün, karıştırma yapılmayan reaktörde ise 20 gün olarak gözlenmiştir; yani karıştırma yüksek derişimlerde işleme alma süresinin uzamasına neden olmuştur. Bunun yanı sıra karıştırma yapılan reaktörlerde pH değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. pH'ın düşük çıkmasının nedeni olarak da; hidroliz aşamasının karıştırma ile hızlanması sonucunda uçucu yağ asiti derişiminin artması gösterilmiştir. 36 – 60. günler arasındaki veriler incelendiğinde biyogaz geri döngüsüyle karıştırma yapılan reaktörün kararlı yapıya ulaşamadığı gözlenmiştir ve bu nedenle önerilmemiştir. Bunun yanı sıra biyogaz döngülü reaktörde biyogaz üretim hızı diğer iki reaktöre göre daha fazladır; ancak bu da reaktördeki tıkanmadan kaynaklanmaktadır. Reaktörde tıkanmalar oluşunca katı daha uzun süre reaktörde kalmış ve dolayısıyla biyogaz üretiminde artış gözlenmiştir [14].

Liden ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları çalışmada lama ve inek gübresinden biyogaz üretimi üzerine yüksekliğin etkisi incelenmiştir. Çalışmada basınç 495 mmHg ve 760 mmHg, sıcaklık 11⁰C ve 35⁰C, hidrolik bekletme süresi 20 ve 50 gün, katı oranı %10 - %20 - %50 olarak değiştirilmiştir. Tüm reaktörler yarı sürekli olarak 50-100 gün arasında çalıştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda biyogaz üretimi üzerinde en etkili değişken olan sıcaklığının artırılması sonucunda biyogaz ve metan verimi artmıştır. İkinci etkili değişken olan bekletme süresinin de her iki gübre türünde de biyogaz üretimi üzerinde pozitif bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık ve hidrolik bekletme süresi kadar etkili olmasa da önemli değişkenlerden biri olan katı oranındaki artışında biyogaz üretime olumlu etki yapmıştır. Bunun yanı sıra basıncın biyogaz verimi üzerine belirgin bir etkisine rastlanmamıştır. Ayrıca iki gübre türü karşılaştırıldığında lama gübresinden biyogaz üretimi yapmanın ekonomik açıdan daha uygun olduğu sonucunda varılmıştır. Bunun nedeni ise; lama gübresinin diğer gübre

türlerine göre daha fazla uçucu katı, azot, fosfor içeriği ve daha kolay parçalanabilir olması olarak belirlenmiştir [15].

Demirer ve Chen 2004 yılında yaptıkları çalışmada elenmemiş mandıra gübresinin anaerobik özümlemesinde iki fazlı sistemin geleneksel tek fazlıya göre üstünlüklerini belirlemişlerdir. Asetojenik mikroorganizmaların kısa hidrolik alıkoyulma süresinde ve düşük pH'da çalışmaları methanojen bakterileri üzerinde olumsuz etki yapabilir. Bu yüzden anaerobik sistemlerde koşullar daha yavaş çalışan methanojenlere göre ayarlanır. Demirer ve Chen'de bu durumu göz önüne alarak iki fazlı anaerobik özümleme yapmanın daha yararlı olacağını düşünmüşlerdir. Karşılaştırma yapabilmek için bir tek fazlı reaktör bir de iki fazlı reaktör düzeneği kurmuşlardır. Tek fazlı sistemde hidrolik alıkoyulma süresi 20 gün iken, iki fazlı sistemde ilk reaktör olan asetojenlerin etkin olduğu bölümde 2 gün, diğerinde ise 8 gün toplam (10 gün) alıkoyulma süresi belirlenmiştir. Tek fazlı reaktörün hacmi 2 L, iki fazlıda ilk reaktör 0,4 L, ikinci reaktör 1,6 L'dir. Tüm reaktörler $36\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta su banyosu yardımıyla sabit tutulmuş ve günde bir kere karıştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda iki fazlı sistemin anaerobik özümlemede daha ekonomik ve etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sistemde hem tek fazlı sisteme göre %50 – 67 daha fazla biyogaz üretilmiş hem de tek fazlı sistemde özümlemesi mümkün olmayan yüksek katı oranını (%12,6 g uçucu katı /L) özümledebilmiştir [16].

Møller ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları çalışmada gübreden metan üretimi üzerine çalışmışlardır. Farklı besinler verilen sığır ve domuz dışkıları ve domuz dışkısının merkezkaç (santrifüj), kimyasal işlemler ve buharlaştırma ile katı kısmının ayrılması ile elde edilen dışkı hammadde olarak kullanılmıştır. Hammaddelerin özellikleri; toplam azot, uçucu katı, protein, lipid, kolay bozunan ve bozunamayan karbonhidrat, kuramsal metan verimliliği belirlenmiştir. Sığır gübresinde lignin ve zor bozunan karbonhidratların oranı domuz gübresine göre daha yüksektir. Bunun yanı

sıra domuz gübresindeki protein ve lipit miktarı sığır gübresinden fazladır. Bu oranların sonucunda domuz gübresinde kuramsal metan verimi sığır gübresine göre yüksek hesaplanmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda hesaplanan en son metan verimi de sığır gübresinde domuz gübresine göre oldukça düşük çıkmıştır. Domuz dışkısında katı kısmı ayırmak için yapılan merkezkaç, kimyasal çöktürme ve buharlaştırma işlemleri sonucunda da yüksek uçucu katı derişimi sağlanabilirse diğer sulandırılan gübrelerle göre 2,6–3,5 kat daha fazla metan üretilbildiği gözlemlenmiştir. Katının ayrılmasında kullanılan bu üç yöntemle yaklaşık aynı uçucu katı derişimi ve dolayısıyla benzer metan verimi elde edilmiştir [17].

Sung ve Santha 2002 yılında yaptıkları çalışmada sıcaklık fazlı anaerobik özümleme (TPAD) sistemde sığır gübresinden biyogaz üretimi üzerine çalışmışlardır. Bu sistem Iowa Devlet Üniversitesi'nin patentli süreci olup ardışık çalışan iki reaktörden oluşmuştur. İlk reaktör termofilik koşullarda (55°C), ikinci reaktör ise mezofilik koşulda (35°C) çalıştırılmıştır. Sistemde gübrenin alıkoyulma süresi termofilik koşulda 4, mezofilik koşulda 10 gün olmak üzere toplam 14 gün olacak şekilde ayarlanmıştır. Toplam katı içeriği % 3,46 – 14,54 arasında değiştirilerek, altı deney yapılmıştır. Katı giderimi, patojen yıkımı ve metan oluşumu ve alkalinite ölçümleri yapılmıştır. Yapılan katı giderimi analizi %14,54 katı derişimi olan reaktörde köpüklenme sonucunda sistem performansının düştüğü gözlenmiştir. En fazla uçucu katı gideriminin %42,6 ile %10,35 katı derişimi ile çalışan reaktörde olduğu belirlenmiştir. Patojen gideriminde ise tüm katı derişimlerinde standartlarda belirtilen patojen verilerinin altına inilebildiği gözlemlenmiştir. Metan oluşumu açısından incelendiğinde de; en fazla metan üretimi de yine %10,35 katı derişimi ile çalışıldığında elde edilmiştir. Reaktörlerden elde edilen biyogazın metan içeriği de %58–62 arasında değişmiştir. Normal çalışan özümleyicilerde alkalinite uçucu yağ asitlerinin pH'ını nötralize etmektedir. Yapılan analizlerde de uçucu yağ asiti/alkalinite oranının katı derişimi %10,35 olana kadar çok büyük bir değişiklik olmamıştır; ancak bu orandan sonra

hızlı bir artış gözlemlenmiştir. Bunun nedeni de alkalinitenin daha fazla uçucu yağ asitlerini nötralize edememesidir. Bunun deney sonucunda yüksek derişimli hayvan gübresi özümlemesinde, termofilik reaktörlerde uçucu yağ asiti/alkalinite oranının 0,35, mezofiliklerde ise 0,10 olmasının en uygun değer olacağına karar verilmiştir. Diğer çalışmalarla kıyaslamasını yaptıklarında da yüksek derişimli hayvan gübrelerinin anaerobik özümlemesinde sıcaklık fazlı anaerobik özümleyici kullanmanın ekonomik açıdan da uygun olabileceğine karar verilmiştir [18].

4. DENEYSEL

4.1. Deneyde Kullanılan Hammaddeler

Deneylerde kullanılan büyükbaş hayvan gübresi Atatürk Orman Çiftliği'nin (AOÇ) tesislerinden alınmıştır. AOÇ'deki hayvanların beslenmesinde kullanılan 1 ton yem yaklaşık olarak 400 kg buğday, 250 kg arpa, 100 kg mısır, 200 kg ayçiçeği küspesi ve kalan 50 kg'da katkı maddeleri (mineral tozu, vitamin, tuz vb.) içermektedir. Gübre alınırken taze olmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca alınan gübrenin içindeki saman vb. yabancı maddeler temizlendikten sonra kullanılmıştır.

Reaktörlere aşı olarak eklenen özümleyici (atıksu arıtma tesisi çamuru) ise ASKİ'nin Ankara Merkezi Atıksu Arıtma Tesisinde bulunan anaerobik çamur çürütme tanklarından alınmıştır. Bu tankların sıcaklığı anaerobik arıtım için mezofilik koşullarda en uygun sıcaklık olan 35°C'de sabit tutulmaktadır. Yapılan denemelerde de sıcaklık mikroorganizmaların alışık olduğu 35°C'de yapılmıştır. ASKİ'den alınan özümleyicinin denemede kullanılabileceği kadar aynı sıcaklıkta korunmasını sağlamak, mikroorganizmaların etkinliklerini sürdürmesi için önem taşımaktadır. Bu yüzden özümleyiciler tesisten termoslarla alınmıştır. Laboratuvar da reaktörlere koyulana kadar 35°C'daki etüvde saklanmıştır.

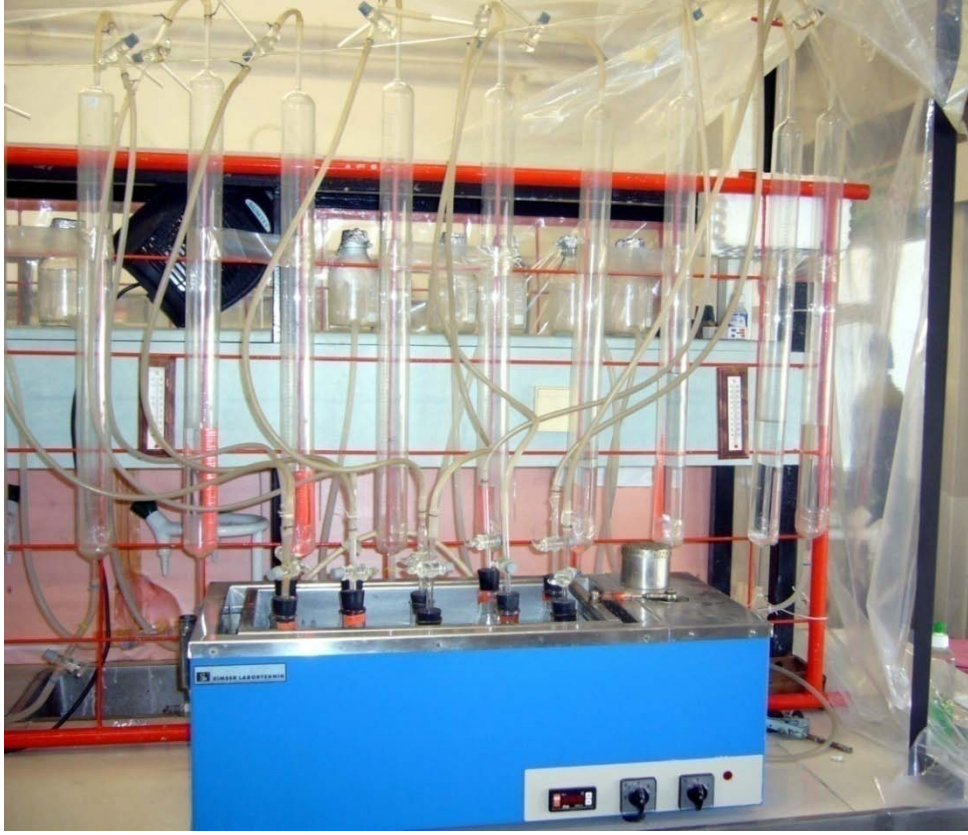
Gübrenin ve özümleyicinin toplam kuru madde miktarı, sabit ve uçucu madde miktarı, azot miktarı, fosfor miktarı, karbon miktarı, asetik asit miktarı, alkanitesi, KOİ değeri Bölüm 4.3.'de belirtilen standart analiz yöntemleri [19] kullanılarak belirlenmiştir.

4.2. Deney Düzeneği

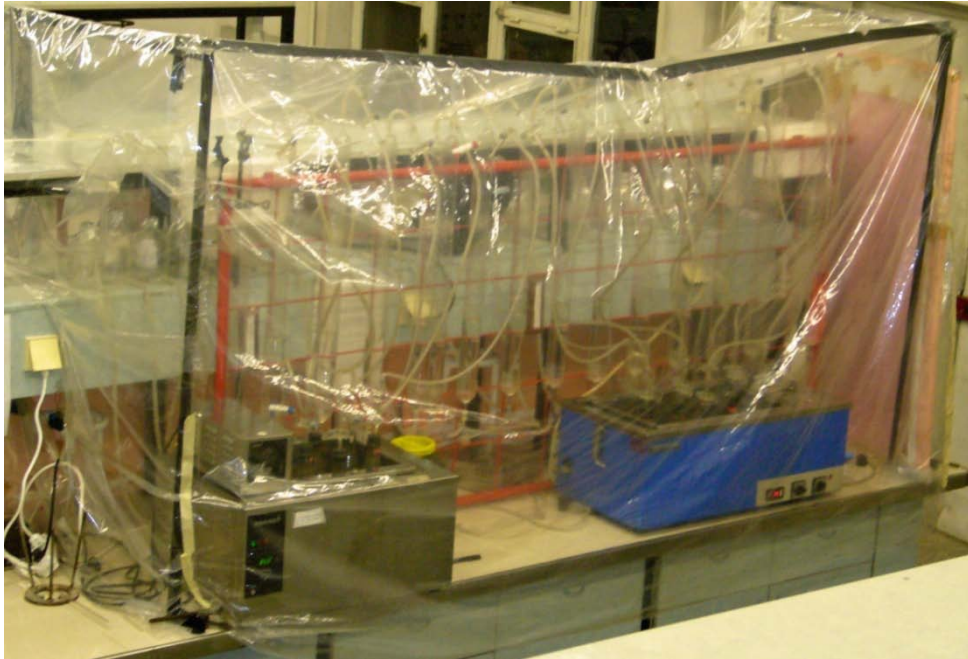
Büyükbaş hayvan dışkısından biyogaz üretiminde uygun koşulların belirlenmesi için yapılan çalışmamız da kesikli sistemde Box – Wilson deneysel yöntemi kullanılarak çalışılmıştır. Deneylerde reaktör olarak 250 ml'lik 14 adet erlen kullanılmıştır. Reaktörler 35⁰C'ye ayarlanmış su banyosuna koyulmadan önce çalkalanarak gübre, su ve özümleyicinin homojen şekilde karışması sağlanmıştır. Hazırlanan reaktörler su banyosuna koyulduktan sonra ağızları mantar tıpa ile kapatılarak oksijenle etkileşimleri engellenmiştir.

Deney düzeneğinde reaktör ile gaz toplama büreti arasında bir adet iki yollu musluk, bir adet üç yollu musluk kullanılmıştır. İki yollu musluk, pH ayarlaması için reaktör açıldığı zaman toplanan gazın sistemden kaçmasına engel olmak için kullanılmıştır. Üç yollu musluk ise; gaz analizinde toplanan gazın cihaza aktarılmasında kullanılmıştır. Gaz toplama büreti ile düzey şişesi arasında da bir adet iki yollu musluk takılmıştır. Bu musluktan gaz toplama büretine çözeltinin doldurulmasında ve düzeyinin ayarlanmasında yararlanılmıştır. Sistemde malzemeler arasındaki bağlantılar da silikon hortum ile yapılmıştır. Kullanılan silikon hortum boylarının tüm sistemde eşit olmasına dikkat edilmiştir. Sistem kurulduktan sonra reaktörlerden hava basılarak sistemden hava kaçağı olup olmadığı denetlenmiştir.

Biyogaz üretiminde önemli etkenlerden birisi olan sıcaklık, deney düzeneğimizde sabit tutulmuştur. Reaktörlerin aynı sıcaklıkta kalmasını sağlamak için su banyosu kullanılmıştır. Ancak deneylerin kış mevsiminde yapılması sonucunda laboratuvarın sıcaklığının düşük olması nedeniyle sistem polietilen ve strafor ile izole edilerek içeriye koyulan ısıtıcılar yardımıyla deney düzeneğinin sıcaklığı 30±2 derecede kalması sağlanmıştır. Deney düzeneği çizimsel gösterimi Şekil 4.1'de fotoğrafları ise Resim 4.1'de verilmiştir.



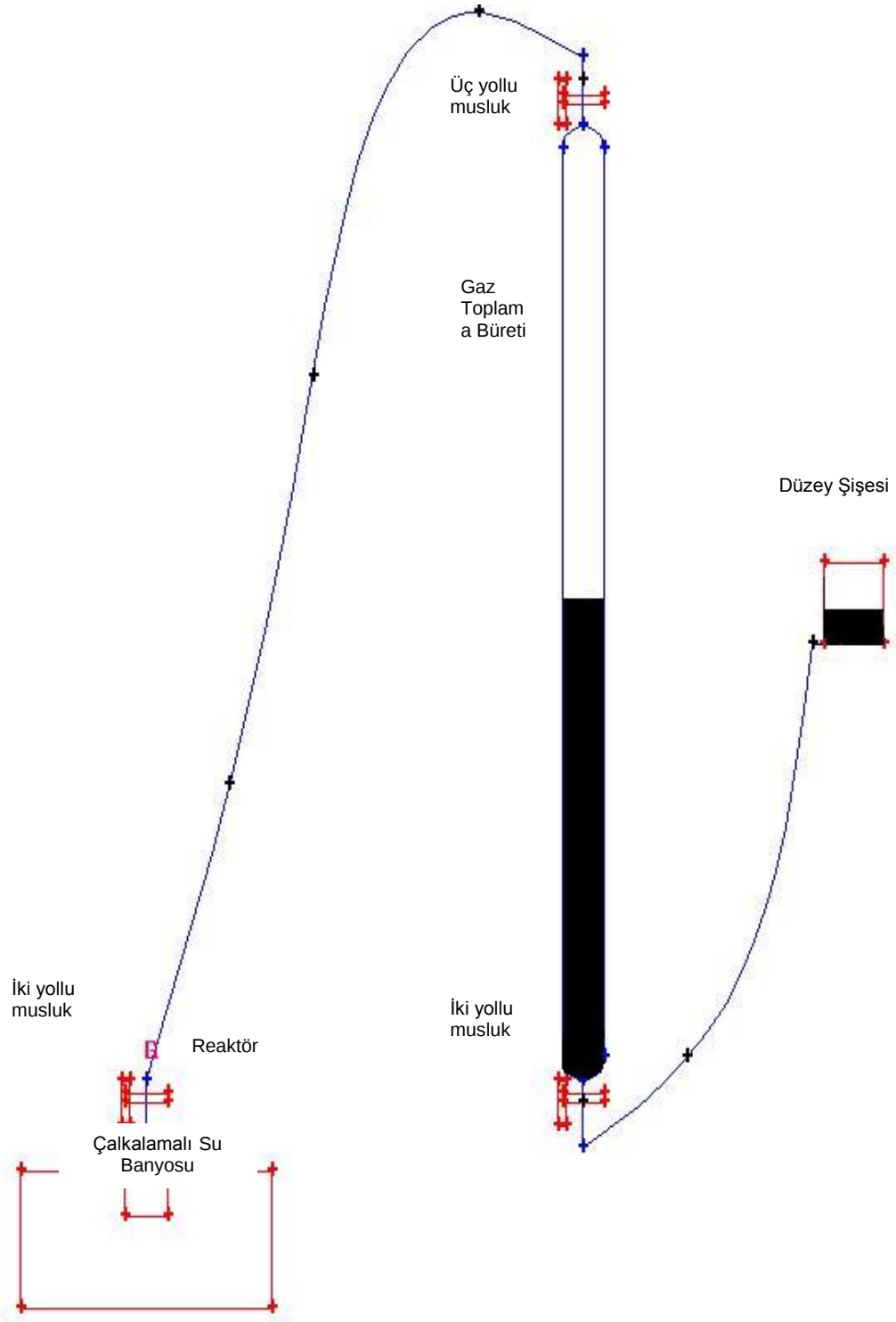
a)



(b)

Resim 4.1 Deney düzeneği

a) Deneyde kullanılan bağlantılar b) İzole deney düzeneği



Şekil 4.1 Deney düzeneğinin şematik gösterimi

4.3. Yapılan Analizler

4.3.1. Kuru madde analizi

Analizde kullanılacak kurutma kabı $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ ayarlı etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletilir ve ağırlığı kaydedilir. Homojen dağılımlı gübreden yaklaşık 0,2 gram alınarak, daha önce sabit tartıma getirilmiş olan kroze koyularak tartılır ve ağırlığı kaydedilir. $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'a ayarlı etüve koyulur. Sabit tartıma gelene kadar belirli aralıklarla ölçüm alınarak işleme devam edilir. 105°C 'da kuru madde tayini için aşağıdaki eşitlikler kullanılır;

$$\text{Kuru Madde} \left(\frac{g \text{ kuru madde}}{g \text{ gübre}} \right) = \frac{A - B}{\text{Başlangıçtaki Gübre Miktarı (g)}} \quad (4.1)$$

Burada A; Kurutmadan sonra kabın ve gübrenin ağırlığı (g)

B; Kabın sabit ağırlığı (g)

$$\% \text{ Kuru Madde} = \frac{A - B}{\text{Başlangıçtaki Gübre Miktarı (g)}} \times 100 \quad (4.2)$$

4.3.2. Sabit (inorganik) ve uçucu (organik) madde analizi

Sabit ve uçucu madde analizi için öncelikle porselen kroze $550 - 600^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa ayarlanmış fırında sabit tartıma getirilir. Porselen krozenin sabit tartımdaki ağırlığı kaydedilir. Daha sonra 105°C 'da kurutulan gübre örneğinden 0,1 – 0,2 gram alınarak porselen kroze koyulur. Kroze $550 - 600^{\circ}\text{C}$ ayarlı fırına tekrar yerleştirilerek her 15 – 20 dakikada bir sabit tartıma gelene kadar ölçüm yapılır. Sabit (inorganik) madde içeriğinin belirlenmesinde Eş. 4.3-4.4 kullanılırken uçucu (organik) madde içeriğinin belirlenmesinde Eş. 4.5-4.6 kullanılır.

$$\text{Sabit Madde Miktarı} \left(\frac{g \text{ sabit madde}}{g \text{ gübre}} \right) = \frac{A - B}{\text{Başlangıçtaki Gübre Miktarı (g)}} \quad (4.3)$$

Burada A; Yakma işleminden sonra krozenin ve gübrenin ağırlığı (g)

B; Krozenin ağırlığı (g)

$$\% \text{Sabit Madde} = \frac{A - B}{\text{Başlangıçtaki Gübre Miktarı (g)}} \times 100 \quad (4.4)$$

$$\text{Uçucu Madde Miktarı} \left(\frac{g \text{ organik madde}}{g \text{ gübre}} \right) = 1 - \text{Sabit Madde Miktarı} \left(\frac{g \text{ sabit madde}}{g \text{ gübre}} \right) \quad (4.5)$$

$$\% \text{Uçucu Madde} = 100 - \% \text{Sabit Madde} \quad (4.6)$$

4.3.3. Toplam azotun belirlenmesi

Kullanılan kimyasal maddeler

1. Teknik sülfürik asit
2. Tuz karışımı: 500 g Na₂SO₄ + 50 g Fe SO₄ + 25 g CuSO₄.5 H₂O karıştırılır ve havanda toz haline getirilir.
3. 10 N NaOH çözeltisi
4. Standart 0,1 N H₂ SO₄ ve 0,1 N NaOH
5. Kongo kırmızısı indikatörü: %70'lik 250 ml alkolde veya damıtık suda 0,25 g Kongo kırmızısı çözülür.

Deneyin yapılışı

Öğütülmüş ve 105⁰C'de kurutulmuş gübre örneğinden 0,5 – 1,0 g tartılarak Kjeldahl balonuna koyulur. Daha sonra 10 g tuz karışımı ile 25-35 ml teknik H₂SO₄ koyulur. Balon yavaş yavaş çevrilmek suretiyle gübre örneğinin asit ile iyice ıslanması sağlanır. Yakma aygıtı üzerinde ve düşük alevde köpürme tamamen duruncaya kadar 20 – 30 dakika bırakılır. Daha sonra alev

yavaş yavaş yükseltilir ve yakma sürdürülürken balonlar sık sık çevrilerek organik maddelerin düzenli bir şekilde yanması sağlanır. Gübre çözeltisi açık sarı ya da gri renk aldıktan sonra en az bir saat daha aynı şekilde yakma sürdürülür.

Ortamda kömürleşmiş halde parçacıklar hiç kalmadığı anda alev söndürülür. Balon içerisindeki asit buharları bitinceye kadar beklenir ve kristaller oluşmaya başladığında sürekli çalkalayarak deiyonize su koyulur.

500 ml'lik erlene 25 ml 0,1 N H₂SO₄ ile iki damla kongo kırmızısı indikatörü koyulur ve damıtma cihazına bağlanır. Su koyulmasından sonra yeterince soğutulan Kjeldahl balonuna bir kaç tane kaynama taşı atılır ve balon 45⁰lik eğim ile tutularak 10 N NaOH çözeltisinden yaklaşık 125 ml koyulur. Çalkalanıp karıştırılmadan Kjeldahl balonu damıtma aygıtına bağlanır ve sonra yakılan bek alevi üzerinde bir iki kez kuvvetle çalkalanır. Alev yavaş yavaş yükseltilir ve erlen içerisinde 150 ml kadar çözelti toplandığında damıtma işlemine son verilir. Erlene iki damla daha kongo kırmızısı karıştırılarak standart NaOH çözeltisi ile çözelti rengi kırmızı olana kadar titre edilir. Aynı işlemler tanık deney için de tekrarlanır. Yüzde azot miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\% \text{Azot miktarı} = \frac{(D - T) \times N \times 1,4}{M} \quad (4.7)$$

Burada D; Örneğin titrasyonunda harcanan NaOH hacmi (L)

B; Tanığın titrasyonunda harcanan NaOH hacmi (L)

N; Standart NaOH normalitesi

M; Analiz edilen gübre miktarı (g)

4.3.4. Fosfor miktarının belirlenmesi

Kullanılan kimyasal maddeler

1. Barton Çözeltisi: 25 g saf Amonyum molibdat, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 400ml damıtık suda çözülür. Çözünmeyi kolaylaştırmak için 50°C 'a ısıtılır ve gerekirse süzülür. 1,25g Amonyum metavanadat, NH_4VO_3 , 1 L balonda 300 ml kaynar damıtık su ile çözülür. Oda sıcaklığına soğuduktan sonra üzerine 250 ml derişik nitrik asit eklenir ve çalkalanır. Asitin eklenmesinden sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan Amonyum metavanadat çözeltisinin üzerine, Amonyum molibdat çözeltisi çalkalanarak eklenir ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır.

2. Standart fosfor çözeltisi: 1 litrelik balona 40°C 'da kurutulmuş 0,2196 g KH_2PO_4 bir miktar damıtık suda çözülür ve damıtık su ile 1 litreye tamamlanır. Bu çözelti 50 ppm (50 mg/L) fosfor içerir.

Deneyin yapılışı

0,5 g gübre örneği sülfürik asit ile ısıtılır ve son hacim damıtık su ile 100 ml'ye tamamlanır. Bu gübre çözeltisinden 5 ml alınarak 50 ml'lik balona koyulur. Balon hacmi yaklaşık 40 ml olacak şekilde damıtık su koyulur. Çalkalayarak 5 ml Barton çözeltisi eklenir ve damıtık su ile 50 ml'ye tamamlanır. Barton çözeltisi koyulmasından 10 dakika sonra 430 nm dalga boyunda spektrofotometrede absorbansı okunur. Tanık deney için gübre eklenmeden aynı işlemler yinelenir.

Standart fosfor çözeltisinden damıtık su kullanılarak seyreltme yapılarak 0,1,4,6,8,10,12 ppm fosfor içeren standart çözeltiler hazırlanır. Standart çözeltilere de Barton çözeltisi eklenir ve aynı şekilde absorbansı okunur. Standart çözeltilerden okunan değerlere göre ölçümleme (kalibrasyon)

eğrisi hazırlanır ve bu eğri kullanılarak da gübrenin ne kadar fosfor içerdiği belirlenir.

4.3.5. Karbon miktarının belirlenmesi

Organik madde miktarından karbon miktarının belirlenmesinde korelasyon katsayısı (R^2) 0,82 olan Eş. 4.8 kullanılmıştır [20].

$$C_t = 3,2 \times \sqrt{\%Organik\ madde} \quad (4.8)$$

Burada C_t ; %Karbon miktarı

4.3.6. Alkanite ve asetik asit miktarının belirlenmesi

Kullanılan malzemeler ve kimyasallar

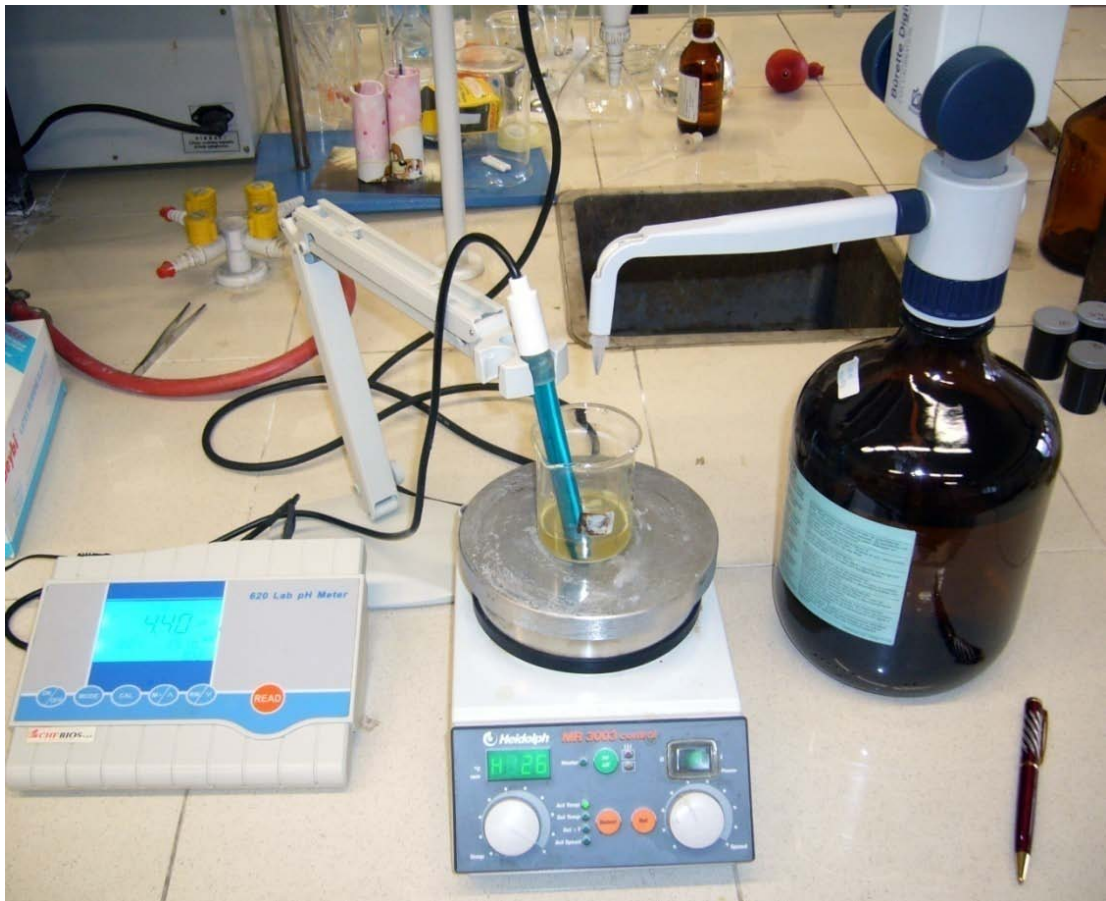
1. Santrifüj cihazı ve tüpleri
2. 50 ml'lik beher
3. 1,5 cm manyetik balık
4. 5 ml'lik pipet
5. 100 ml balon joje
6. Otomatik büret (BRAND Bürette Digital III)
7. Manyetik karıştırıcı (HEIDOLPH MR 3003 control)
8. pH-metre (CHEBIOS 620 Lab pH meter)
9. 0,02 N H_2SO_4

Deneyin yapılışı

Katı yüzdesi, %4 ile %8 arasında olan örnekler 20 saniye santrifüjlenir ve duru sıvı kısmından 4 ml çekilir. Balon jöjeye alınan sıvı kısım damıtık su ile 100 ml'e tamamlanır. Hazırlanan çözeltiden 20 ml çekilerek 50 ml'lik behere koyulur. Çözeltinin homojen olmasını sağlamak için manyetik karıştırıcı kullanılır. Resim 4.2'de görüldüğü gibi hazırlanan deney düzeneğinde

çözeltinin başlangıç pH ölçülerek not edildikten sonra 0,02 N H_2SO_4 ile titre edilir. Çözeltinin pH değeri 5 olana kadar harcanan sülfürik asit miktarı (A) yazılır. Daha sonra otomatik büret sıfırlanarak titrasyon sürdürülür. Çözeltinin pH değeri 4,4 olunca titrasyon sonlandırılır ve pH 5,0 ile 4,4 arasında harcanan asit miktarı da (B) yazılır.

Katı yüzdesi %12 ve daha yüksek katılarda santrifüj sonucunda sıvı kısım oluşmadığı için önce bu örneklerden 10 gram alınarak 10 ml sıvı ile seyreltilir. Daha sonra düşük katı yüzdelilerindeki işlemler yinelenir; ancak hesaplamalarda yapılan bu seyreltme faktörü eklenir.



Resim 4.2 Deney düzeneği

Alkanite miktarı Eş. 4.9 ile asetik asit miktarı da Eş. 4.10 ile hesaplanır.

$$\text{Alkalinite (mg CaCO}_3\text{)} = \frac{A \times \text{CaCO}_3 \text{ eşdeğer ağırlığı}}{V_{\text{çözelti}}} \quad (4.9)$$

Burada; A, pH 5,0 olana kadar harcanan asit miktarı

CaCO₃ eşdeğer ağırlığı; 1 mL 0,02 N H₂SO₄ = 1 mg*CaCO₃

V_{çözelti}; Titrasyon yapılan çözelti miktarı (20 ml)

$$\text{Asetik asit miktarı (mg CH}_3\text{COOH/L)} = \left(\left[\frac{B}{5} \times 1,66 \right] - 0,15 \right) \times 500 \quad (4.10)$$

Burada; B, pH 5,0 ile 4,4 arasında harcanan asit miktarı

4.3.7. Kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) belirlenmesi

Kullanılan Malzemeler

1. KOİ kitleri
2. Pipet
3. Ölçülü silindir
4. 250 ml'lik balon joje
5. Reaktör (WTW CR 2200)
6. Fotometre (WTW Photo Flex Series)
7. Homojenleştirici (X120 CAT)

Deneyin Yapılışı

KOİ kitlerinin hazırlanmasında kullanılan deneysel yöntem, malzemeler ve KOİ kalibrasyon grafiği EK-A'da verilmektedir. Örnekler homojenleştiriciden geçirilir. Kalibrasyon grafiğinin absorbans aralığına girecek şekilde ve eş dağılımlı duruma gelen örnekten çekilerek seyreltilir. Hazırlanan çözeltilerden 2 ml çekilerek hazırlanan KOİ kitlerine koyulur. Tanık deney için de kite 2

ml damıtık su koyulur. Hazırlanan KOİ kitleri 10 saniye süre ile çalkalanır, 148°C'ye ısıtılan reaktöre konularak 2 saat süreyle bekletilir. Süre sonunda çıkarılan kitler, oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur. Soğuyan kitler spektrofotometrede 594 nm dalga boyunda ölçülür ve kalibrasyon grafiği kullanılarak absorbans değerlerinden KOİ değerlerine geçilir.

4.3.8. Gaz ölçümü ve %CH₄ analizi

Kullanılan Malzemeler

1. Doygun NaSO₄ – H₂SO₄ çözeltisi (800 mL damıtık su içinde 200 g NaSO₄ çözülür ve üzerine 30 mL derişik H₂SO₄ eklenir).
2. Gaz toplama büreti
3. Gaz analiz cihazı (MADUR ELECTRONICS GA-21)
4. Düzey şişesi
5. Bağlantı öğeleri

Deneyin Yapılışı

Gaz ölçümünde bir litre hacimli gaz toplama büreti kullanılır. Gaz toplama büreti sisteme Resim 4.1. de gösterildiği gibi bağlanır. Gaz toplama büretinin içinde doygun NaSO₄ – H₂SO₄ çözeltisi kullanılır. Reaktör içinde oluşan gaz bürete yukarıdan girer ve oluşan gaz basıncı nedeniyle doygun çözeltinin düzey şişesine dolmasını sağlar. Gaz toplama büretindeki hacim değişimi belirli saat aralarında ölçülerek gaz miktarı hesaplanır. Toplanan gazın Madur Electronics GA-21 cihazında analizi sonucunda da %CH₄ içeriği belirlenir.

4.4. Deneysel Tasarım

4.4.1. Box – Wilson deneysel tasarım yöntemi [21]

Süreçlerde, en yüksek verimin ekonomik olarak elde edildiği koşulların belirlenmesi için optimizasyon yapılır. Sürecin optimizasyonunda çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerin başlıcaları; analitik ve sayısal yöntemler ve dinamik programlamalardır.

Her üç optimizasyon yönteminde de bir parametre değiştirilerek diğer parametrelere bu değişimin etkisi incelenmektedir. Dolayısıyla elde edilen verilere de yalnız bu parametreye bağlı olmaktadır. Bu yüzden de analiz için birçok deney yapılması gerekmektedir. Bu şekilde optimizasyon için çok zaman harcanır ve parametrelerin birbiri arasındaki etkileşimlerini incelemek mümkün olmaz. İstatistiksel optimizasyon yöntemleri de bu nedenlerden dolayı diğer üç yönteme seçenek olarak uygulanmaya başlanmıştır.

İstatistiksel modelleme yöntemlerinden süreçlerin parametrelerinin belirlenmesi ve optimum denetim sistemlerinin kullanılmasında daha çok yararlanılır. İstatistiksel yöntemler arasında en etkin ve son yıllarda daha çok geliştirilmekte olanı deneylerin çok faktörlü optimal planlama yöntemleridir. Bu yöntemlerin oluşturulmasında İngiliz bilim adamı R. Fischer'in ve Amerikalı bilim adamı J. Box'un çalışmaları oldukça önemlidir.

Box – Wilson deneysel tasarım yöntemi, deneysel tasarımla istatistiksel ve matematiksel teknikleri içeren bir yöntemdir; problemlerin modellenmesini ve analizini içerir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre üstünlüğü bütün parametrelerin aynı zamanda değişimine bakılmasıdır. Bu yöntemde ise deneylerin sayısı diğer yöntemle kıyaslandığında son derece azdır ve doğruluğu daha fazladır. Bu yöntem, en çok bilgiye ulaşılacak noktalarda deney yapılmasını sağlar. Sistem için en uygun işletme koşullarının

belirlenmesi veya en uygun işletme koşullarının sağlandığı bağımsız değişken alanının belirlenmesi bu yöntemin amacıdır.

Deneysel tasarım yöntemlerinde belirlenmesi gereken aşamalar şöyledir;

1. Problemin tanımlanması
2. Faktör, seviye ve aralık seçimi
3. Cevap değişkeni seçimi
4. Deneysel tasarım matrisi oluşturulması
5. Deneylerin yapılması
6. Verilerin istatistiksel analizi
7. Sonuçların değerlendirilmesi

Cevap yüzeyi yöntemi uygulanan birçok problemde bağımsız değişken ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişki bilinmez. Bunun için öncelikle bağımsız değişkenlerle bağımlı değişken arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tanımlamak üzere uygun yaklaşım yapılmalıdır. İstatistiksel modellerin oluşturulmasında doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon denklemlerinin birinci ve ikinci dereceden polinomlarından yararlanılır. Eğer sistemde değişken bağımsız değişkenlerce doğrusal fonksiyonla tanımlanabiliyorsa, fonksiyon birinci mertebe modelle tanımlanır.

$$Y = f(X) = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i<j}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (4.11)$$

Burada Y; bağımlı değişken

$X_1; X_2 \dots X_k$, bağımlı değişken üzerine etkisi olan giriş değişkenleri

β_0 ; kayma

β_i ; doğrusal modelin katsayıları

β_{ij} ; karesel modelin katsayıları

ε , Y için hata

Eğer sistemde dönüm noktası varsa daha yüksek mertebeden örneğin

ikinci mertebeden doğrusal olmayan modelle tanımlanır.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^2 \beta_i X_i + \sum_{i < j}^2 \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^2 \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad (4.12)$$

Eş. 4.12'e göre iki değişkenli bir problemin cevap fonksiyonu aşağıda gösterildiği şekilde olması beklenmektedir;

$$Y = f(x) = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_1^2 + \beta_4 X_2^2 + \beta_5 X_1 X_2 \quad (4.13)$$

Doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin değişkenlerinin belirlenmesi optimal plan matrislerinin oluşturulmasıyla elde edilir. Plan matrisinin oluşturulmasında Eş.4.14 kullanılarak değişkenlerin kodlanmış değerleri hesaplanır ve modelin oluşturulmasında bu kodlanmış değerlerden yararlanılır.

$$U_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i} \quad (4.14)$$

Burada; U_i , i parametresinin kodlaştırılmış değeri,

X_{i0} : i parametresinin ortalama değeri,

X_i : i parametresinin gerçek değeri,

ΔX_i : i parametresinin adım aralığıdır.

Parametrelerin kodlanmış değeri (+1), (-1) ve (0) olmak üzere üç değer taşıyabilir. Burada (+1) yüksek seviyeyi, (-1) düşük seviyeyi, (0) ise orta seviyeyi gösterir. Orta seviyeye aynı zamanda ortalama (merkez) veya sıfır seviyesi de denir. Bu durum deney sonuçlarının boyutsuz bir şekilde işaretlenmesini sağlar ve hesaplamayı kolaylaştırır. Plan matrisleri oluşturulurken, önce her bir parametre için değişim aralığının seçilmesi gerekmektedir. Bu aralıkta deney yapanın deneyimine, araştırılan sürecin

tanımlanmasına ve kaynak araştırmasına bağlıdır. Tasarımdaki deney sayısı (N_d) belirlenmesinde Eş. 4.15 kullanılır.

$$\begin{aligned} N_d &= 2^K + 2K + N_0 & K < 5 \\ N_d &= 2^{K-1} + 2K + N_0 & K \geq 5 \end{aligned} \quad (4.15)$$

Burada K; değişken sayısı

N_0 : merkez noktada yapılan deney sayısı

Tasarım kuralı üç çeşit kombinasyonu içerir; eksen noktaları, etken noktaları ve merkez (orta) noktalarıdır. Eksen noktalarında, diğerleri merkez nokta düzeyinde iken her bir değişkenin uç noktalarını (alt ve üst sınır değerlerini) içerir. Alt sınır değeri $-\alpha$ ile üst sınır değeri ise $+\alpha$ ile gösterilir. Etken noktaları, merkezden yaklaşık eşit uzaklıktaki düzeyler için yapılan deneylerdir, +1 veya -1 kullanılarak gösterilir. Merkez noktalar ise 0 ile gösterilir ve deneysel hatayı azaltmak için genellikle üç ya da beş kez yapılır. İki faktörlü doğrusal olmayan plan matrisi Çizelge 4.1'de verilmektedir.

İkinci derece eksen üzerinde değiştirilebilir tasarımda α değerleri Eş. 4.16 kullanılarak hesaplanır;

$$\begin{aligned} \alpha &= 2^{K/4} & K < 5 \\ \alpha &= 2^{(K-1)/4} & K \geq 5 \end{aligned} \quad (4.16)$$

İki değişkenli bir sistem için α değeri $= 2^{2/4} = 1,414$ 'dür.

Çizelge 4.1 İki faktörlü ikinci dereceden plan matrisi

DENEY NO	A	B	GÖZLENEN DEĞER
1	-1	-1	Y_1
2	+1	-1	Y_2
3	-1	+1	Y_3
4	+1	+1	Y_4
5	-1,414	0	Y_5
6	+1,414	0	Y_6
7	0	-1,414	Y_7
8	0	+1,414	Y_8
9	0	0	Y_9
10	0	0	Y_{10}
11	0	0	Y_{11}
12	0	0	Y_{12}
13	0	0	Y_{13}
14	0	0	Y_{14}

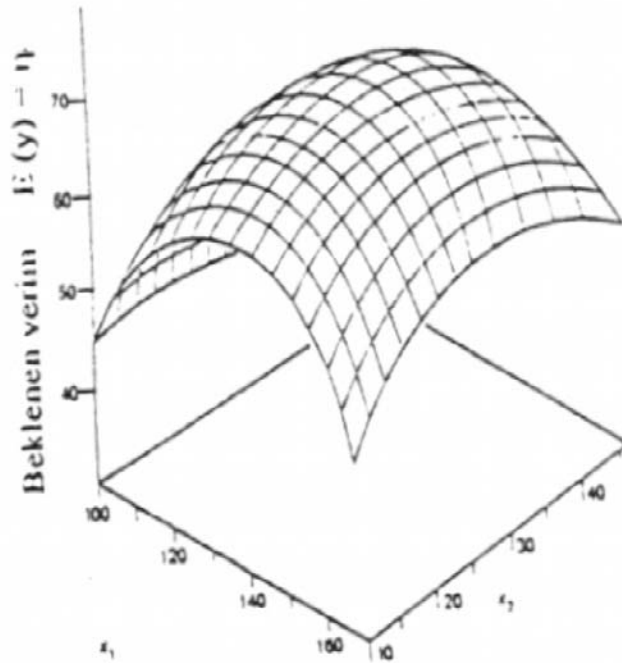
Model katsayılarının (β_i , β_{ii} , β_{ij}) belirlenmesinde Taylor serisi kullanılır.

$$\beta_i = \left. \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|_{x_j=0} \quad \beta_{ij} = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x_j=0} \quad \beta_{ii} = \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} \right|_{x_j=0}$$

Bu katsayıların bulunması için en küçük kareler yöntemi kullanılır. En küçük kareler yöntemine göre gözlenen fonksiyonun değerleri ile hesaplanan fonksiyonun değerleri arasındaki farkın en az olması gerekir.

Cevap Yüzeyi Yöntemi

Bir ya da daha fazla ölçülebilen değişkenle, girdi değişkenleri arasındaki regresyon modelinin deneysel olarak tanımlanması ve bu modele göre bağımsız değişkenin en yüksek ve en düşük seviyeleri arasında bağımlı değişkenin cevap yüzeyinin incelenmesine dayanır. Cevap yüzeyi, üç boyutlu bir alan olarak düşünülebilir. Şekil 4.2’de ölçülen değer X_1 ve X_2 ’nin fonksiyonu olarak değişiminin üç boyutlu gösterimi verilmektedir.



Şekil 4.2 Ölçülen değer (Y) X_1 ve X_2 ’nin fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi [20]

Cevap yüzeyini daha rahat görmek üzere, sabit bağımlı değişkenin doğruları X_1 , X_2 ekseninde çizilir ve buna çevre çizgisi (kontur plot) adı verilir. Böylelikle X_1 ve X_2 ’nin cevap yüzeyinde oluşturduğu değişiklik kolaylıkla anlaşılabilir.

4.4.2. Biyogaz üretimine özümleyici miktarı ve pH'ın etkilerinin incelenmesi

Büyükbaş hayvan dışkısından biyogaz üretiminde uygun etkenlerin belirlenmesinde Box – Wilson deneysel tasarım yöntemine göre belirlenen koşullarda kesikli sistemde çalışılmıştır. Bu sistemde bağımsız değişken olarak biyogaz üretimini etkileyen faktörlerden pH ve özümleyici etkisi incelenmiştir. Sıcaklık 35⁰C'de, katı yüzdesi ise %8,68'de sabit tutulmuştur. Bağımlı değişkenler ise; asetik asit oluşumu, gaz oluşumu, KOİ giderimi ve organik madde miktarındaki değişimdir.

Deneysel değişkenlerin aralıklarının belirlenmesi

pH

Anaerobik arıtlımlarda pH aralığı verimi etkileyen önemli etkenlerden birisidir. Asetojenler ve metanojenler farklı pH aralıklarında aktif olduğu için her iki türün de aktif olduğu bir aralık seçilmelidir. Yapılan kaynak araştırması sonucunda biyogaz üretiminde en uygun pH aralığının 7,00 - 7,50 olduğu belirlenmiştir [5]. ASKİ'nin tesisinin pH değeri özümleyicinin alındığı dönemde 7,30'dur. Bu değer kaynak araştırmasına da uygun olduğu için yapılan çalışmada pH 7,30 değeri orta nokta olarak belirlenmiştir. ± 1 değerleri ise; $\pm \alpha$ değerleri asetojenleri ve metanojenleri etkileyecek seviyeye gelmesine dikkat ederek belirlenmiştir. Buna göre +1 değeri 6,8, -1 değeri 7,8 olarak hesaplanmıştır. Deney süresince pH ayarı farklı derişimlerdeki sodyum hidroksit ve sülfürik asit kullanılarak yapılmıştır.

Özümleyicinin Etkisi

Yapılan çalışmalarda özümleyici miktarı; biyogaz üretimini değiştiren etkenlerden birisidir. Aşı miktarının belirli bir yüzdesine kadar

arttırıldığında üretimi hızlandıracağı; ancak belirli bir yüzdeden sonra da toplam organik yük azalacağı için olumsuz etki yapacağı düşünülmüştür. Bu yüzden orta nokta 100 gram, adım aralığı da 50 gram olarak belirlenmiştir. Buna göre +1 değeri 150 gram, -1 değeri 50 gram olarak hesaplanmıştır.

Parçacık Büyüklüğü

Parçacık büyüklüğünün çok küçük ya da çok büyük olmasının üretimi olumsuz yönde etkilediği, yapılan kaynak araştırmasında belirlenmiştir. Ayrıca kullanılan dışkının eş dağılımlı olmasını sağlamak amacıyla ev tipi parçalayıcı kullanılarak 3 dakika süreyle parçacık boyutu küçültülmüştür.

Karıştırma

Anaerobik arıtımda karıştırmanın etkisi yapılan kaynak incelenmesinde belirlenmiştir. Karıştırma ile hem reaktörde eş dağılımlı bir karışım elde edilmesi hem de aşağıda biriken gazın yukarıya çıkması sağlanmaktadır. Yapılan deneyde bu özellik göz önünde bulundurularak her saat başı reaktörler 10 saniye süre ile çalkalanmıştır.

Deney Süresi

Anaerobik arıtımda deney süresi kullanılan hammaddenin özelliklerine göre değişim göstermekle birlikte arıtım ve biyogaz üretim verimini etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Yapılan çalışmada deney süresi 10 gün olarak belirlenmiştir.

Box – Wilson deneysel tasarım yöntemine göre belirlenen deneysel koşullar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge 4.2’de verilen aralıklara göre belirlenen deneysel koşullar Çizelge 4.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 Biyogaz üretimine özümleyici miktarı ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyi için bağımsız değişkenlerin aralık değerleri

	-1,414 (- α)	-1	0	+1	+1,414(+ α)
pH	6,59	6,80	7,30	7,80	8,01
Özümleyici Miktarı (g)	29,30	50,00	100,00	150,00	170,70

Çizelge 4.3 Biyogaz üretimine özümleyici miktarı ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyi için Box – Wilson yöntemine göre belirlenen deney koşullarının kodlanmış ve gerçek değerleri

DENEY NO	KODLANMIŞ DEĞERLERİ		GERÇEK DEĞERLERİ	
	pH	Özümleyici Miktarı	pH	Özümleyici Miktarı* (gram)
1	-1	-1	6,80	50,00
2	+1	-1	7,80	50,00
3	-1	+1	6,80	150,00
4	+1	+1	7,80	150,00
5	0	0	7,30	100,00
6	0	0	7,30	100,00
7	0	0	7,30	100,00
8	-1,414(- α)	0	6,59	100,00
9	+1,414(+ α)	0	8,01	100,00
10	0	-1,414(- α)	7,30	29,30
11	0	+1,414(+ α)	7,30	170,70
12	0	0	7,30	100,00
13	0	0	7,30	100,00
14	0	0	7,30	100,00

* Özümleyici bileşimi Çizelge 5.1'de verilmiştir.

4.4.3. Biyogaz üretimine katı yüzdesi ve pH'ın etkilerinin incelenmesi

Büyükbaş hayvan dışkısından biyogaz üretiminde uygun etkenlerin belirlenmesi için yapılan ikinci set deneylerde de Box – Wilson deneysel tasarım yöntemine göre belirlenen koşullarda kesikli sistemde çalışılmıştır. İkinci set deneylerde ise; biyogaz üretimine katı yüzdesinin ve pH'ın etkisi incelenmiştir. Sıcaklık 35°C'da, özümleyici miktarı ise 20 gramda sabit tutulmuştur. Bağımlı değişkenler ise; asetik asit oluşumu, gaz oluşumu ve organik madde miktarındaki değişimdir.

Deneysel değişkenlerin aralıklarının belirlenmesi

Katı Yüzdesi

Anaerobik özümlemede önemli etkenlerden birisinin de beslemedeki katı yüzdesi olduğu yapılan kaynak araştırması sonucunda belirlenmiştir. Katı yüzdesini değiştirmenin iki yolu vardır. Bunlar; gübre miktarını ya da özümleyici miktarını değiştirmektir. İlk set deneylerde özümleyicinin etkisi incelendiği için bu deneyde özümleyici miktarı sabit (20 gram) tutularak gübre miktarı değiştirilerek farklı katı yüzdelерinde çalışılmıştır. Yapılan kaynak araştırmasına göre en uygun katı yüzdesi değeri %8 olduğu için bu nokta orta değer olarak belirlenmiştir. Adım aralığı ise; 4 olarak seçilmiştir. Buna göre +1 değeri %12 gram, -1 değeri %4 gram olarak hesaplanmıştır.

pH

İlk set deneyler sonucunda, ikinci deney için pH değerinin orta noktasının 7,20 olmasının daha uygun olacağına karar verilmiştir. ± 1 değerleri ise; $\pm \alpha$ değerleri asetojenleri ve metanojenleri etkileyecek seviyeye gelmesine dikkat ederek belirlenmiştir. Buna göre +1 değeri 6,90, -1 değeri 7,50 olarak hesaplanmıştır. Deney süresince pH ayarı yine farklı derişimlerdeki

sodyum hidroksit ve sülfürik asit kullanılarak yapılmıştır.

Parçacık Büyüklüğü ve Karıştırma

Parçacık büyüklüğünün ayarlanması ve karıştırma işlemleri ilk deney ile aynı şekilde yapılmıştır.

Deney Süresi

Yine kesikli sistemde çalışılmış olup deney süresi 3 gün olarak seçilmiştir.

Box – Wilson deneysel tasarım yöntemine göre belirlenen deneysel koşullar Çizelge 4.4’de verilmiştir. Çizelge 4.4’de verilen aralıklara göre belirlenen deneysel koşullar Çizelge 4.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 Biyogaz üretimine katı yüzdesi ve pH’ın etkilerinin belirlenmesi deneyi için bağımsız değişkenlerin aralık değerleri

	-1,414 (- α)	-1	0	+1	+1,414(+ α)
pH	6,78	6,90	7,20	7,50	7,62
Katı Yüzdesi	2,34	4,00	8,00	12,00	13,66

Çizelge 4.5 Biyogaz üretimine katı yüzdesi ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyi için Box – Wilson yöntemine göre belirlenen deney koşullarının kodlanmış ve gerçek değerleri

DENEY NO	KODLANMIŞ DEĞERLERİ		GERÇEK DEĞERLERİ	
	Katı Yüzdesi	pH	Katı Yüzdesi	pH
1	-1	-1	4,00	6,90
2	+1	-1	12,00	6,90
3	-1	+1	4,00	7,50
4	+1	+1	12,00	7,50
5	-1,414(- α)	0	2,34	7,20
6	+1,414(+ α)	0	13,66	7,20
7	0	-1,414(- α)	8,00	6,78
8	0	+1,414(+ α)	8,00	7,62
9	0	0	8,00	7,20
10	0	0	8,00	7,20
11	0	0	8,00	7,20
12	0	0	8,00	7,20
13	0	0	8,00	7,20
14	0	0	8,00	7,20

5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Özümleyici Miktarı ve pH'ın Biyogaz Üretimine Etkilerinin Belirlenmesi Deneyinin Bulguları

Özümleyici miktarı ve pH'ın biyogaz üretimine etkisinin 10 günlük sürede incelendiği deneyde kullanılan gübre ve özümleyicinin analizleri deneye başlamadan önce Bölüm 4.3.'de verilen analiz yöntemlerine göre yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Deneyde reaktörler sisteme bağlanmadan önce bir adet ve bağlandıktan sonra her gün bir adet olmak üzere toplam 10 adet örnek alınmıştır.

Çizelge 5.1 Gübre ve özümleyicinin başlangıç analizleri

	GÜBRE	ÖZÜMLEYİCİ
% KURU MADDE	%18,68	%8,86
% UÇUCU KATI*	%89,79	%38,83
% SABİT KATI*	%10,21	%61,17
% KARBON*	%30,22	%19,94
% AZOT*	%1,63	-
KARBON/AZOT	18,54	
% FOSFOR*	%0,65	-
ASETİK ASİT MİKTARI (mg asetik asit/L g katı)	150,24	193,34
KOİ (mg O ₂ /L g katı)	412,48	270,72
KOİ:AZOT:FOSFOR	635:2,51:1	

*Analizler kuru madde üzerinden yapılmıştır.

5.1.1. Özümleyici miktarının ve pH'ın asetik asit miktarındaki değişime etkisi

Biyogaz oluşumunda etkin iki basamak vardır; asetik asit üretimi, metan üretimi. Metan oluşum basamağında önemli hammaddelerden biri asetik asittir. Dolayısıyla asetik asit oluşumu için en uygun koşulların belirlenmesi metan oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle bağımlı değişkenlerden birisi asetik asit oluşumu olarak seçilmiştir. Asetik asit analizinde de Bölüm 4.3.6.'da verilen yöntem kullanılmıştır. Deneye başlamadan önce alınan örneğin (1.örnek), 5. günde (5.örnek) ve 10. günde (10.örnek) alınan örneklerin asetik asit analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre hesaplanan gram gübre başına asetik asit miktarları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi 5. güne kadar hemen hemen tüm erlenlerde asetik asit miktarında artış gözlenmiştir. Ancak 10. günde asetik asit değerlerinde tüm deney koşullarında düşüş olmuştur. Bu sonuçlara göre ilk beş günde asetik asit basamağının metandan daha etkinken beşinci günden sonra durumun tersine döndüğü gözlenmiştir.

Çizelge 5.2 Özümlayici miktarının ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyleri için gram gübre başına asetik asit miktarları

DENEY NO	pH	Özümlayici Miktarı (gram)	BİRİM HACİMDEKİ ASETİK ASİT MİKTARI (mg a.a./L.g gübre)		
			1.örnek (Deneye başlamadan önce)	5.örnek (5.gün)	10.örnek (10.gün)
1	6,80	50,00	4,395	6,159	1,174
2	7,80	50,00	6,764	7,284	3,834
3	6,80	150,00	11,785	9,481	5,058
4	7,80	150,00	6,669	7,850	1,896
5	7,30	100,00	7,995	7,801	1,936
6	7,30	100,00	7,237	7,371	1,968
7	7,30	100,00	7,806	7,990	2,729
8	6,59	100,00	6,858	6,868	1,571
9	8,01	100,00	7,901	7,294	2,894
10	7,30	29,30	4,300	6,985	3,951
11	7,30	170,70	5,248	9,279	5,019
12	7,30	100,00	6,858	7,669	2,013
13	7,30	100,00	5,342	7,531	1,924
14	7,30	100,00	7,237	7,838	2,300

Asetik Asit Miktarındaki Değişim İçin Model Denkliğinin Kurulması

Çizelge 5.2'de verilen 5. gün (5. örnek) ile 10. gün (10. örnek) arasındaki değişim değerleri, Design–Expert 7.0.0 programı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda, bağımsız değişkenlere bağlı değişimi içeren model denklemi, uygulanan modelin regresyon katsayısı (R^2), en yüksek asetik asit miktarını veren özümlayici miktarı ve pH belirlenmiştir. Kullanılan

programda doğrusal olmayan regresyon analizi uygulanmış ve güven aralığı 0,05 olarak belirlenmiştir. Model için analiz sonuçları Çizelge 5.3'de verilmektedir.

Çizelge 5.3 Özümleyici miktarı ve pH'ın asetik asit miktarına etkisinin model denkleği için analiz sonuçları

DEĞİŞKENLER	OLASILIK (P) DEĞERİ	STANDART HATA	HESAPLANAN KATSAYILAR
Kayma		0,13	5,56
pH (A)	0,2024	0,11	-0,16
Özümleyici Miktarı (B _{ÖZ})	0,0039	0,11	0,46
AB _{ÖZ}	0,0015	0,16	0,77
A ²	0,0792	0,12	-0,24
B _{ÖZ} ²	0,0001	0,12	-0,84

Çizelge 5.3'de verilen ve Design–Expert 7.0.0 programında hesaplanan katsayılara göre model denkleğini aşağıda verilmektedir;

$$Y_{AA} \text{ (mg a.a./L. g gübre)} = 5,56 - 0,16 * A + 0,46* B_{ÖZ} + 0,77 *A * B_{ÖZ} - 0,24*A^2 - 0,84* B_{ÖZ}^2$$

Çizelgede gösterilmekte olan olasılık (P) değeri eğer 0,05'den büyük ise modele olan etkisi ihmal edilmektedir. Olasılık değeri en küçük olan bağımsız değişken modele en çok etki eden değişkeni göstermektedir. Çizelge 5.3.'e göre en etkin değişken, B_{ÖZ}² yani özümleyici miktarı olduğu görülmüştür. Yine olasılık değerlerine bakılarak A ve A² yani pH'ın birinci ve ikinci dereceden etkisinin modeli değiştirmedığı varsayılarak çıkarılmıştır.

Bu iki terim ihmal edildiğın model aşığıdaki gibi düzenlenir;

$$Y_{AA} \text{ (mg a.a./L. g gübre)} = 5,41 + 0,46 * B_{ÖZ} + 0,76 * A * B_{ÖZ} - 0,82 * B_{ÖZ}^2$$

Analiz sonucunda asetik asit miktarındaki değışim için elde edilen model denkliğinin doğru olması için regresyon 1,0'e ne kadar yakınsa ve yüzde hata değıerleri ne kadar küçükse, modelin o kadar doğru olduğunu gösterir. Elde edilen model denkleminin ANOVA analizine göre kontrol edilmiş ve regresyon katsayısı hesaplanmıştır. ANOVA'da hesaplanan değıerler Çizelge 5.4'de gösterilmiştir. R^2 değıeri; model hataların toplamının toplam hata değıerine bölünmesiyle bulunur. Buna göre R^2 değıeri; 0,9202'dir.

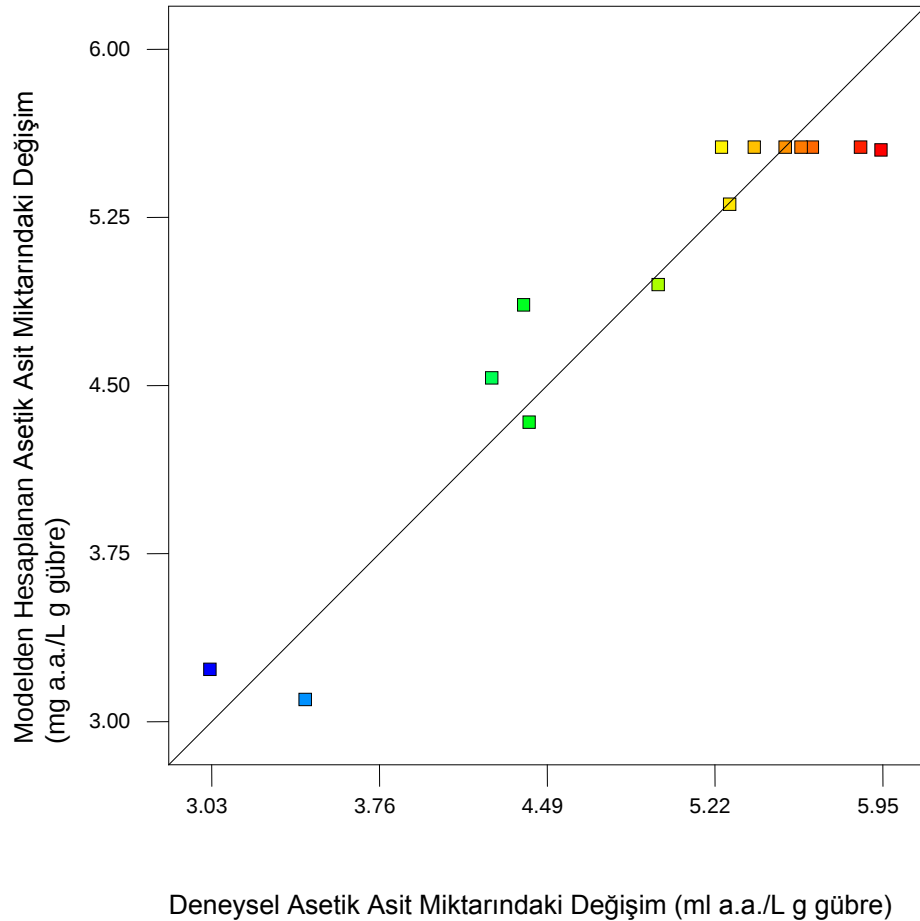
Çizelge 5.4 Özümleyici miktarı ve pH'ın asetik asit miktarına etkisinin ANOVA testi sonuçları

	SERBESTLİK DERECESİ (df)	HATALARIN TOPLAMI	KARELERİN ORANI
MODEL	5	9,68	1,94
HATA	8	0,84	0,10
TOPLAM	13	10,52	

Deneysel ve Modelden Hesaplanan Değıerlerin Karşılaştırılması

Bağımsız değışkenler model denkliğinde yerine koyularak 5. ve 10. günler arasında birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değışim hesaplanmıştır. Bu hesaplanan model değıerleri ile deneysel veriler karşılaştırılarak da her bir deneyde yüzde hata hesaplanmıştır. Eş. 5.1 kullanılarak hesaplanan yüzde hata değıerleri Çizelge 5.5'de verilmiştir. Bu değıerler kullanılarak çizilen grafik ise Şekil 5.1'de verilmektedir.

$$\% \text{ Hata} = \left[\frac{\text{Modelden Hesaplanan} - \text{Deneysel Hesaplanan}}{\text{Deneysel Hesaplanan}} \right] \times 100 \quad (5.1)$$



Şekil 5.1 Asetik asit miktarlarındaki değişimin deneysel olarak ve modelden belirlenmesi

Şekil 5.1’de değerlerin diyoganol üzerinde veya diyagonale yakın olması model ile deneysel verilerin uyuştüğünü gösterir. Çizilen eğrinin R^2 değeri de 0,9202’dir ve hesaplanan yüzde hata değerleri yüksek değildir; yani modelden hesaplanan veriler deneysel veriler ile bir çok noktada yakındır. Bunlarda modelin doğruluğunun göstergesidir.

Çizelge 5.5 Deneysel olarak ve modelden belirlenen asetik asit miktarındaki değişim (5.gün-10.gün) ve yüzde hata değerleri

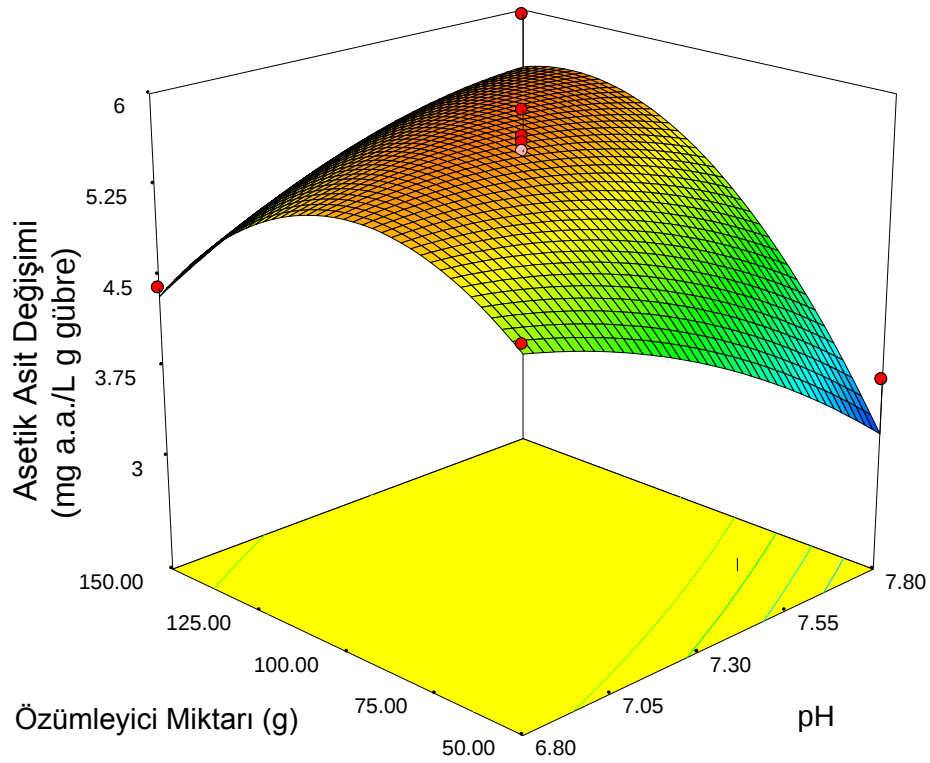
DENEY NO	pH	ÖZÜMLEYİCİ MİKTARI (gram)	DENEYSEL (mg a.a./L.g gübre)	MODELDEN HESAPLANAN (mg a.a./L.g gübre)	%HATA
1	6,80	50,00	4,985	4,941	-0,881
2	7,80	50,00	3,450	3,090	-10,426
3	6,80	150,00	4,424	4,328	-2,168
4	7,80	150,00	5,954	5,543	-6,914
5	7,30	100,00	5,296	5,301	0,086
6	7,30	100,00	4,400	4,851	10,252
7	7,30	100,00	3,034	3,225	6,297
8	6,59	100,00	4,261	4,525	6,210
9	8,01	100,00	5,866	5,555	-5,291
10	7,30	29,30	5,403	5,555	2,814
11	7,30	170,70	5,261	5,555	5,591
12	7,30	100,00	5,657	5,555	-1,794
13	7,30	100,00	5,607	5,555	-0,921
14	7,30	100,00	5,538	5,555	0,312

Cevap Yüzey Eğrilerinin Çizilmesi

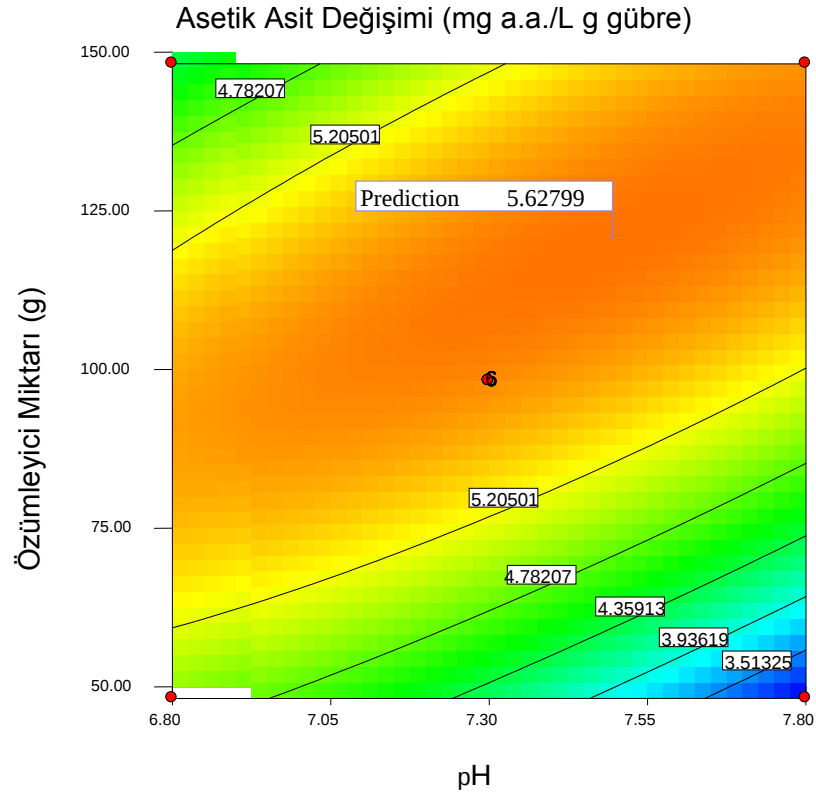
Özümleyici miktarının ve pH'ın, 5. ve 10. günler arasında birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişime etkisi incelenmiştir. Bu değişkenlerin etkisini incelemek için Design – Expert 7.0.0. programı kullanılarak cevap yüzey eğrileri çizilmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde x ve y düzlemleri bağımsız değişkenleri, z düzlemi ise bağımlı değişkeni göstermektedir. Bu sistemde x ve y düzlemlerine pH ve özümleyici miktarını, z düzleminde ise birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişim gösterilmiştir. Cevap yüzey eğrisi üç boyutlu olarak Şekil 5.2'de gösterilmektedir. Aynı etkinin eş derişim eğrisi (contour plot) şeklinde gösterimi de Şekil 5.3'de verilmektedir.

Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'e göre birim gübre başına asetik asit miktarında pH 7,49'a ve özümleyici miktarı 122,56 grama kadar değişim artmakta ve bu noktada sonra azalmaktadır.

Özümleyici sistemde aşı, özellikle asetojen kaynağı, olarak kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek pH değerleri asetojenlerin çalışması için pek uygun değildir. Dolayısıyla düşük özümleyici miktarı ve yüksek pH değerinde grafiklerden de görüldüğü üzere asetik asit oluşumunun en düşük seviyededir.



Şekil 5.2 Özümleyici miktarının ve pH'ın birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişime etkisinin üç boyutlu gösterimi



Şekil 5.3 Özümlenici miktarının ve pH'ın birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişime etkisinin eş derişim eğrisi ile gösterimi

5.1.2. Özümlenici miktarının ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisi

Yapılan çalışmanın amacı biyogaz üretimi için en uygun koşulların bulunmasıdır. Dolayısıyla da oluşan gaz miktarının ölçülmesi ve bu ölçümün optimize edilmesi önem taşımaktadır. Gaz ölçüm sistemi deneysel bölümünde anlatıldığı şekilde yapılmış olup deney süresince toplanan gaz hacimleri ve gaz üretim hızı Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Özümleyici miktarı ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneyleri için toplam gaz hacimleri ve gaz oluşum hızları

DENEY NO	pH	ÖZÜMLEYİCİ MİKTARI (gram)	GAZ HACMİ (mL)	GAZ OLUŞUM HIZI (mL/gün g gübre)
1	6,80	50,00	327,00	0,821
2	7,80	50,00	88,00	0,232
3	6,80	150,00	331,00	1,266
4	7,80	150,00	300,00	1,165
5	7,30	100,00	408,00	1,785
6	7,30	100,00	504,00	1,739
7	7,30	100,00	413,00	1,727
8	6,59	100,00	391,00	1,354
9	8,01	100,00	227,00	0,800
10	7,30	29,30	126,00	0,199
11	7,30	170,70	159,00	1,187
12	7,30	100,00	493,00	1,740
13	7,30	100,00	473,00	1,796
14	7,30	100,00	475,00	1,756

Gaz Oluşum Hızı İçin Model Denkliğinin Kurulması

Gaz miktarlarını değerlendirirken Çizelge 5.6'da verilen gaz oluşum hızı kullanılmıştır. Gaz oluşum hızı değerleri kullanılırken toplam gaz hacmi deney süresine bölünerek hesaplama yapılmıştır. Dolayısıyla burada deney süresince her gün eşit miktarda gaz üretimi olduğu kabul edilmiştir. Bu değerler, Design–Expert 7.0.0 programı kullanılarak analiz edilmiştir. Model için analiz sonuçları Çizelge 5.7'de verilmektedir.

Çizelge 5.7 Özümleyici miktarı ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin model denkliği için analiz sonuçları

DEĞİŞKENLER	OLASILIK (P) DEĞERİ	STANDART HATA	HESAPLANAN KATSAYILAR
Kayma		0,011	1,76
pH (A)	<0,0001	0,009	-0,18
Özümleyici Miktarı (B _{ÖZ})	<0,0001	0,009	0,35
AB _{ÖZ}	<0,0001	0,013	0,12
A ²	<0,0001	0,010	-0,34
B _{ÖZ} ²	<0,0001	0,010	-0,54

Çizelge 5.7'de verilen Design Expert 7.0.0. programında hesaplanan katsayılara göre model denklemini aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$Y_{GOH} \text{ (mL/gün g gübre)} = 1,76 - 0,18 \cdot A + 0,35 \cdot B_{ÖZ} + 0,12 \cdot A \cdot B_{ÖZ} - 0,34 \cdot A^2 - 0,54 \cdot B_{ÖZ}^2$$

Çizelge 5.7'e göre, tüm parametreler etkin olduğu için denklikte herhangi bir sadeleştirme yapılmamıştır.

Elde edilen model denklemi ANOVA analizine göre denetlenmiş ve regresyon katsayısı hesaplanmıştır. ANOVA'da hesaplanan değerler Çizelge 5.8'de gösterilmiştir. Çizelge 5.8'e göre hesaplanan R² değeri; 0,9987'dir.

Çizelge 5.8 Özümleyici miktarı ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisi için ANOVA testi sonuçları

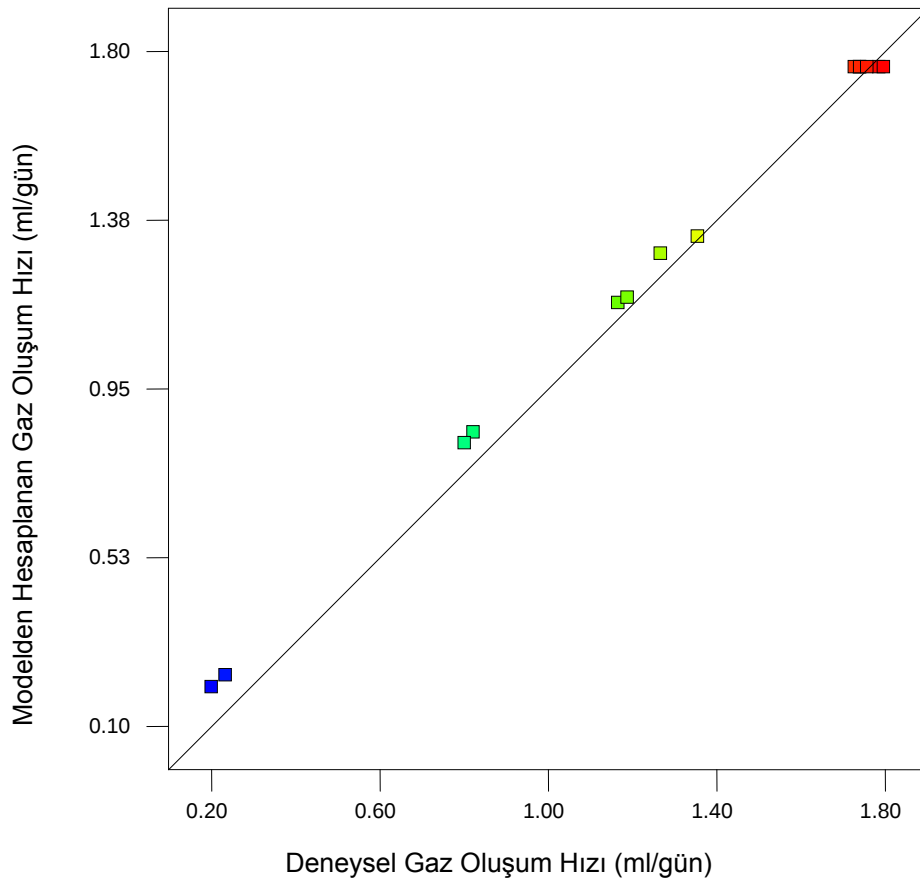
	SERBESTLİK DERECESİ (df)	HATALARIN TOPLAMI	KARELERİN ORANI
MODEL	5	4,090	0,820
HATA	8	0,005	0,007
TOPLAM	13	4,095	

DeneySEL ve Modelden Hesaplanan Değerlerin Karşılaştırılması

Bağımsız değişkenler model denkleğinde yerine koyularak gaz oluşum hızları hesaplanmıştır. Bu hesaplanan model değerleri ile deneysel veriler karşılaştırılarak da her bir deneyde yüzde hata hesaplanmıştır. Eş. 5.1 kullanılarak hesaplanan yüzde hata değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir. Bu değerler kullanılarak çizilen grafik ise Şekil 5.4'de verilmektedir.

Çizelge 5.9 Deneysel olarak ve modelden belirlenen gaz oluşum hızları ve yüzde hata değerleri

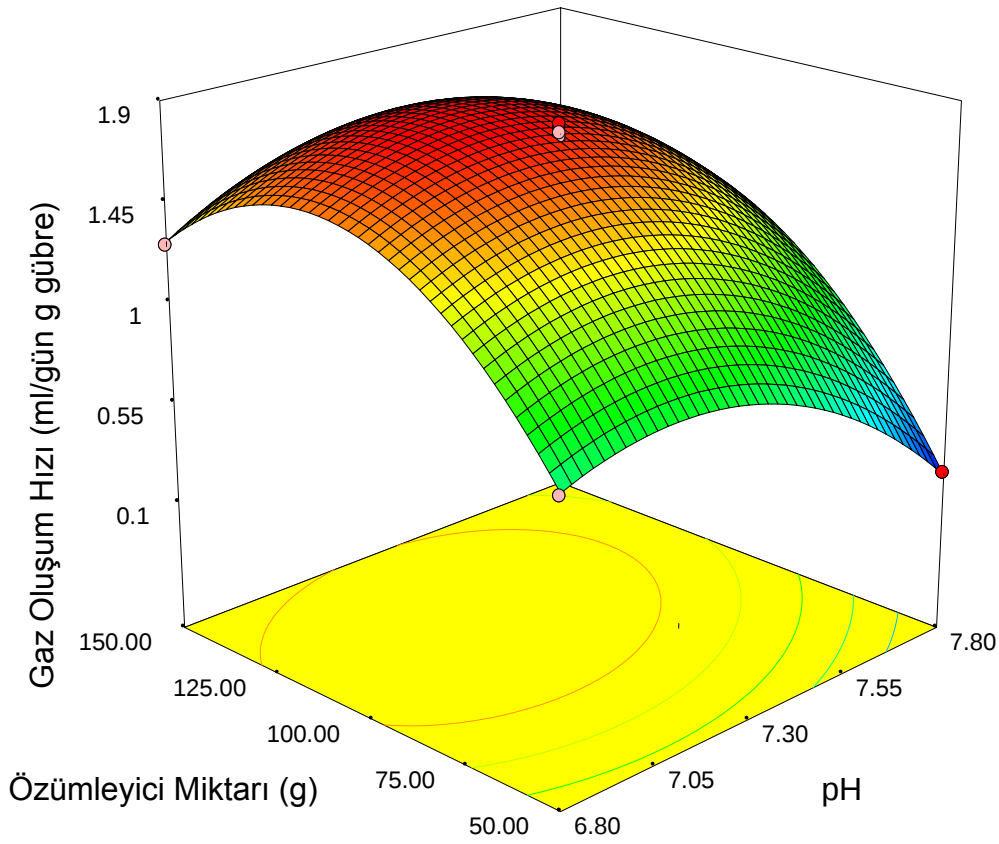
DENEY NO	pH	ÖZÜMLEYİCİ MİKTARI (gram)	DENEYSEL (mL/gün g gübre)	MODELDEN HESAPLANAN (mL/gün g gübre)	YÜZDE HATA
1	6,80	50,00	0,821	0,837	1,989
2	7,80	50,00	0,232	0,225	-3,006
3	6,80	150,00	1,266	1,287	1,683
4	7,80	150,00	1,165	1,163	-0,173
5	7,30	100,00	1,785	1,757	-1,545
6	7,30	100,00	1,739	1,757	1,036
7	7,30	100,00	1,727	1,757	1,757
8	6,59	100,00	1,354	1,331	-1,746
9	8,01	100,00	0,800	0,810	1,165
10	7,30	29,30	0,199	0,196	-1,827
11	7,30	170,70	1,187	1,177	-0,899
12	7,30	100,00	1,740	1,757	0,991
13	7,30	100,00	1,796	1,757	-2,155
14	7,30	100,00	1,756	1,757	0,039



Şekil 5.4 Gaz oluşum hızlarının deneysel olarak ve modelden belirlenmesi

Cevap Yüzey Eğrilerinin Çizilmesi

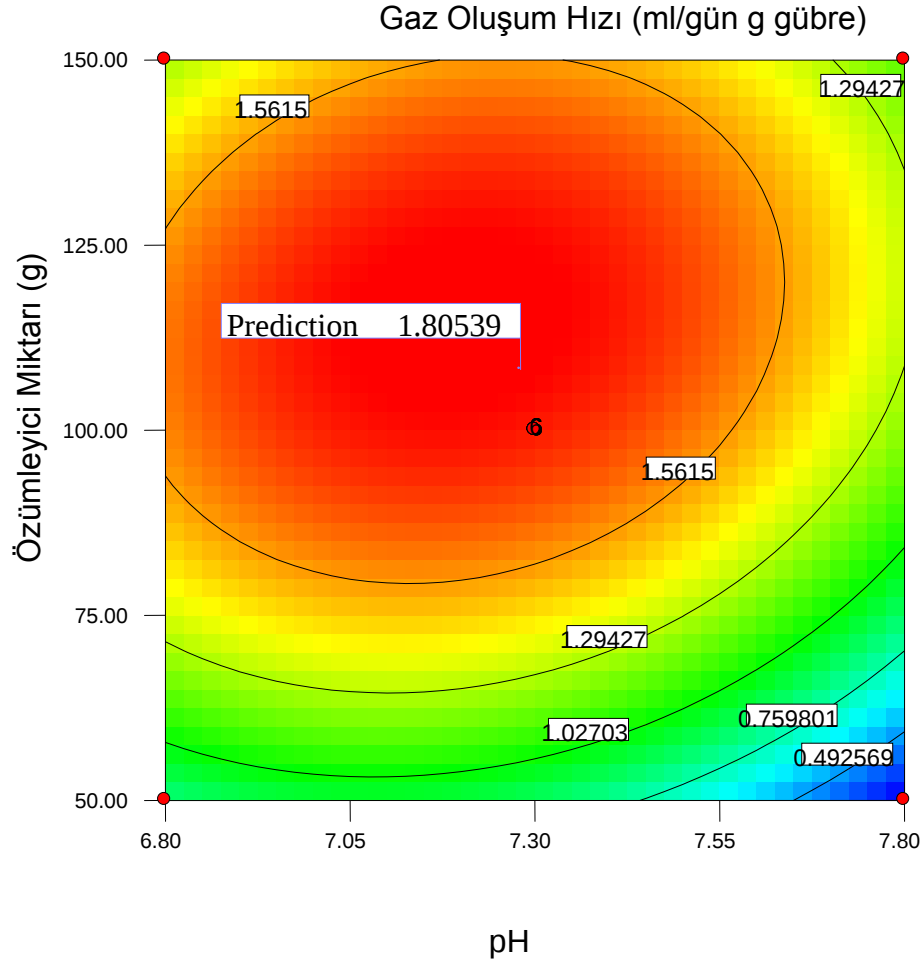
Günlük gaz oluşum hızına pH ve özümleyici miktarının etkisini incelemek için Design – Expert 7.0.0. programı kullanılarak cevap yüzey eğrileri çizilmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde x ve y düzlemlerine pH ve özümleyici miktarı, z düzleminde ise gaz oluşum hızı gösterilmiştir. Cevap yüzey eğrisi üç boyutlu olarak Şekil 5.5’de gösterilmektedir. Aynı etkinin eş derişim eğrisi (contour plot) şeklinde gösterimi de Şekil 5.6’da verilmektedir.



Şekil 5.5 Özümleyici miktarı ve pH'nın gaz oluşum hızına etkisinin üç boyutlu gösterimi

Design Expert 7.0.0. programında hesaplanan en uygun değer olarak pH 7,28 ve özümleyici miktarı 108,17 gram da; gaz oluşum hızı 1,805 mL/gün g gübre'dir.

Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da da görüldüğü gibi yüksek pH ve düşük özümleyici miktarında gaz oluşum hızı en azdır. Gaz oluşum hızı, pH'ın ve özümleyici miktarının en uygun değerine kadar artış gösterip sonra azalmaktadır. Bu veriler asetik asit miktarındaki değişim için çizilen cevap yüzey eğrileriyle de benzerlik göstermektedir. Biyogaz üretiminde, metanojenler asetik asit basamağının ürününü besin olarak kullanarak gaz üretimi yaptıkları için, birbirini takip eden iki basamak için hesaplanan en uygun koşullarında birbiriyle uyumlu olması gerekmektedir.



Şekil 5.6 Özümlenici miktarı ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin eş derişim eğrisi ile gösterimi

5.1.3. Özümlenici miktarı ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisi

Deney süresince alınan örneklere uçucu madde analizi yapılmıştır. Böylece gaz üretimi sırasında uçucu maddelerin parçalanma miktarı da optimize edilmiştir. Bölüm 4.3.2.'de anlatıldığı şekilde uçucu madde analizleri tamamlanmış olup Çizelge 5.10'de verilmiştir. Yapılan analizler sonucu hesaplanan değişimin ortalama olarak her gün aynı olduğu kabul edilerek bulunan sonuçlar deney süresi olan 10 güne bölünerek günlük uçucu madde giderimi hesaplanmıştır.

Çizelge 5.10 Özümleyici miktarı ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneylerinde giderilen uçucu madde yüzdeleri

DENEY NO	pH	Özümleyici Miktarı (gram)	Başlangıç Uçucu Madde Yüzdesi	Deney Sonunda Uçucu Madde Yüzdesi	Giderilen Uçucu Madde Yüzdesi	Günlük Giderilen Uçucu Madde Yüzdesi
1	6,80	50,00	76,74	75,14	1,60	0,160
2	7,80	50,00	76,59	73,29	3,30	0,330
3	6,80	150,00	62,42	58,47	3,95	0,395
4	7,80	150,00	62,34	59,57	2,77	0,277
5	7,30	100,00	71,22	66,22	5,00	0,500
6	7,30	100,00	81,85	76,70	5,15	0,515
7	7,30	100,00	57,85	52,84	5,01	0,501
8	6,59	100,00	71,89	67,69	4,20	0,420
9	8,01	100,00	71,54	66,67	4,87	0,487
10	7,30	29,30	71,71	70,14	1,57	0,157
11	7,30	170,70	71,18	68,41	2,77	0,277
12	7,30	100,00	71,45	66,51	4,94	0,494
13	7,30	100,00	71,90	66,68	5,22	0,522
14	7,30	100,00	71,63	66,68	4,95	0,495

Uçucu Madde Giderimi İçin Model Denkliğinin Kurulması

Çizelge 5.10'da verilen günlük giderilen uçucu madde yüzdesi değerleri, Design–Expert 7.0.0. programı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda bağımsız değişkenlere bağlı değişimi içeren model denklemi, uygulanan modelin regresyon katsayısı (R^2), en yüksek uçucu madde giderimini veren özümleyici miktarı ve pH belirlenmiştir.

Çizelge 5.11 Özümleyici miktarının ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisi için model denkleği analiz sonuçları

DEĞİŞKENLER	OLASILIK (P) DEĞERİ	STANDART HATA	HESAPLANAN KATSAYILAR
Kayma		0,010	0,500
pH (A)	0,0685	0,009	0,018
Özümleyici Miktarı (B _{ÖZ})	0,0010	0,009	0,044
AB _{ÖZ}	0,0004	0,012	-0,072
A ²	0,0038	0,009	-0,037
B _{ÖZ} ²	<0,0001	0,009	-0,150

Çizelge 5.11'de verilen Design Expert 7.0.0. programından hesaplanan katsayılara göre model denkleğini aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$Y_{GYUMA} = 0,50 + 0,018 \cdot A + 0,044 \cdot B_{\text{ÖZ}} - 0,072 \cdot A \cdot B_{\text{ÖZ}} - 0,037 \cdot A^2 - 0,15 \cdot B_{\text{ÖZ}}^2$$

Çizelge 5.11'de verilen olasılık (P) değerlerine göre, B_{ÖZ}² yani özümleyici miktarının ikinci dereceden etkisi en etkin parametredir. Bunun yanı sıra A yani; pH'ın birinci dereceden etkisi de modelde ihmal edilebilir. Buna göre model denkleği aşağıdaki şekilde sadeleştirilebilir;

$$Y_{GYUMA} = 0,50 + 0,044 \cdot B_{\text{ÖZ}} - 0,072 \cdot A \cdot B_{\text{ÖZ}} - 0,037 \cdot A^2 - 0,15 \cdot B_{\text{ÖZ}}^2$$

Elde edilen model denklemini ANOVA analizine göre kontrol edilmiş ve regresyon katsayısı hesaplanmıştır. ANOVA'da hesaplanan değerler Çizelge 5.12'de gösterilmiştir. Çizelge 5.12'ye göre hesaplanan R² değeri; 0,9778'dir.

Çizelge 5.12 Özümleyici miktarının ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisi için ANOVA testi sonuçları

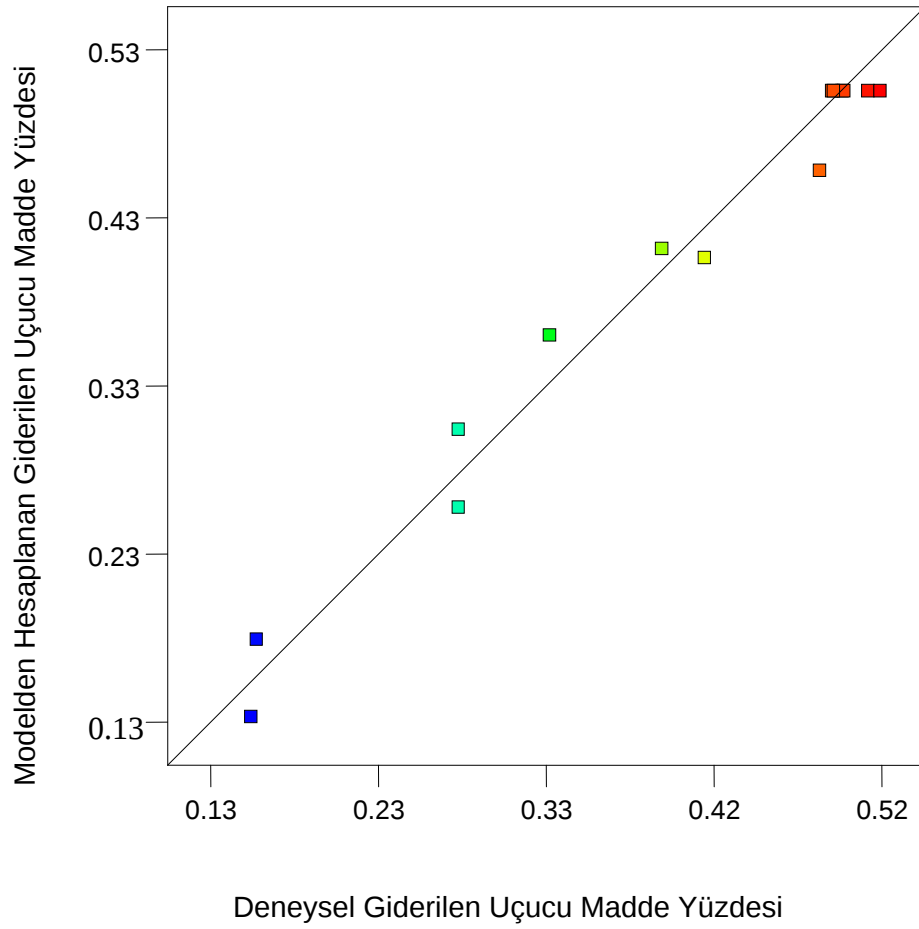
	SERBESTLİK DERECESİ (df)	HATALARIN TOPLAMI	KARELERİN ORANI
MODEL	5	0,220	0,0440
HATA	8	0,005	0,0006
TOPLAM	13	0,225	

Deneysel ve Modelden Hesaplanan Değerlerin Karşılaştırılması

Bağımsız değişkenler model denkleğinde yerine koyularak yüzde uçucu madde giderimi değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplanan model değerleri ile deneysel veriler karşılaştırılarak da her bir deneyde yüzde hata hesaplanmıştır. Eş. 5.1 kullanılarak hesaplanan yüzde hata değerleri Çizelge 5.13'de verilmiştir. Bu değerler kullanılarak çizilen grafik ise Şekil 5.7'de verilmektedir.

Çizelge 5.13 Deneysel olarak ve modelden belirlenen uçucu madde giderim yüzdesi ve yüzde hata değerleri

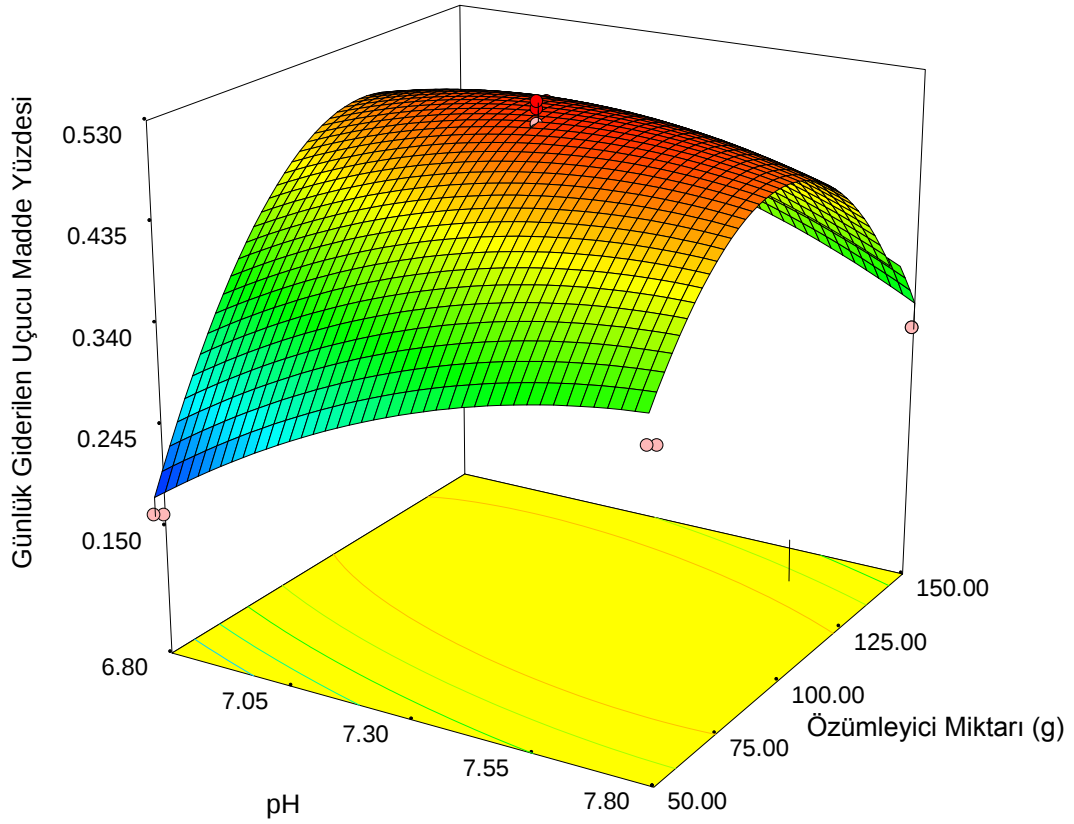
DENEY NO	pH	ÖZÜMLEYİCİ MİKTARI (gram)	DENEYSEL (%)	MODELDEN HESAPLANAN (%)	%HATA
1	6,80	50,00	0,160	0,178	11,557
2	7,80	50,00	0,330	0,359	8,820
3	6,80	150,00	0,395	0,411	3,922
4	7,80	150,00	0,277	0,303	9,437
5	7,30	100,00	0,500	0,505	0,900
6	7,30	100,00	0,515	0,505	-2,039
7	7,30	100,00	0,501	0,505	0,699
8	6,59	100,00	0,420	0,405	-3,519
9	8,01	100,00	0,487	0,457	-6,126
10	7,30	29,30	0,157	0,132	-15,590
11	7,30	170,70	0,277	0,257	-7,293
12	7,30	100,00	0,494	0,505	2,126
13	7,30	100,00	0,522	0,505	-3,352
14	7,30	100,00	0,495	0,505	1,919



Şekil 5.7 Giderilen uçucu madde yüzdesinin deneysel olarak ve modelden belirlenmesi

Cevap Yüzey Eğrilerinin Çizilmesi

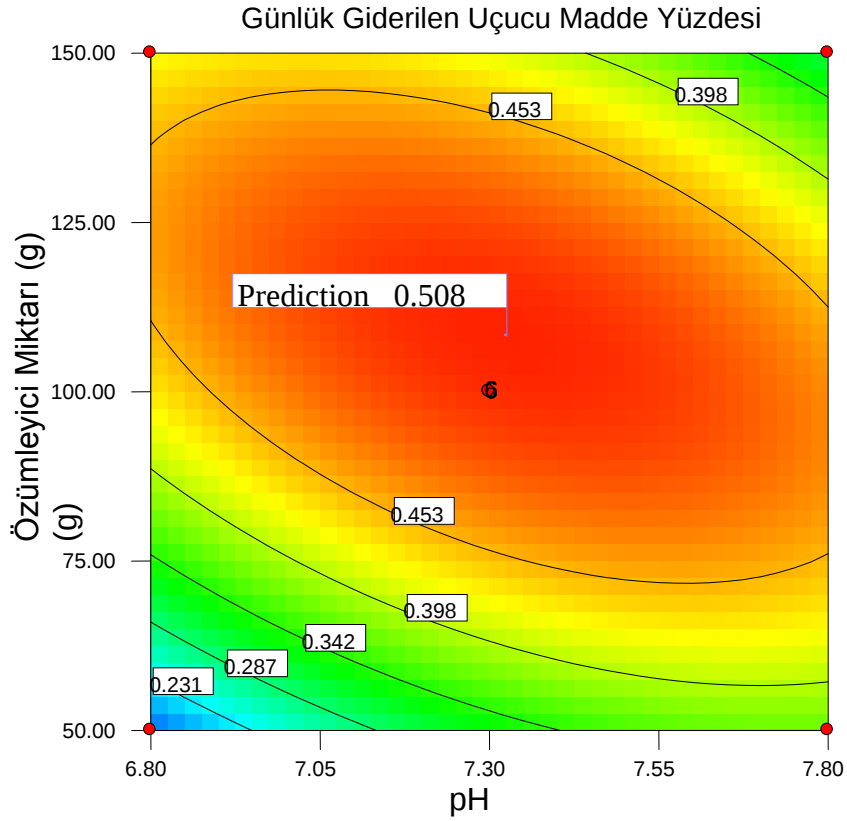
Günlük uçucu madde giderimine pH ve özümleyici miktarının etkisini incelemek için Design – Expert 7.0.0. programı kullanılarak cevap yüzey eğrileri çizilmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde x ve y düzlemlerine pH ve özümleyici miktarı, z düzleminde ise günlük giderilen uçucu madde yüzdesi gösterilmiştir. Cevap yüzey eğrisi üç boyutlu olarak Şekil 5.8’de gösterilmektedir. Aynı etkinin eş derişim eğrisi (contour plot) şeklinde gösterimi de Şekil 5.9’da verilmektedir.



Şekil 5.8 Özümleyici miktarı ve pH'ın günlük giderilen uçucu madde yüzdesine etkisinin üç boyutlu gösterimi

Design Expert 7.0.0. programında yapılan analize göre günlük %0,508 uçucu madde giderimiyle en uygun değer; pH 7,37 ve özümleyici miktarı 105,45 gram olarak belirlenmiştir.

Özümleyici miktarı 105,45 grama ve pH değeri 7,37'ye kadar uçucu madde giderimindeki yüzde azalma miktarı artmakta ve sonra azalmaktadır. Düşük pH değerlerinde metanojenler aktif olmadığı için sadece asetojenlerin yaptığı dönüşümler sonucu giderim olur. Ayrıca düşük özümleyici miktarı da özümleyici ile gelen bakteri miktarının giderimi için yetersiz kalır. Dolayısıyla düşük özümleyici miktarı ve pH değerinde uçucu madde giderimi düşüktür.



Şekil 5.9 Özümlenici miktarı ve pH'ın günlük giderilen uçucu madde yüzdesine etkisinin eş derişim eğrisi ile gösterimi

5.2. Biyogaz Üretimine Katı Yüzdesi ve pH'ın Etkileri Deneylerinin Bulguları

Biyogaz üretimine katı yüzdesi ve pH'ın etkilerinin 3 günlük sürede incelendiği deneylerde kullanılan gübre ve özümlenicinin analizleri deneye başlamadan önce Bölüm 4.3.'de anlatılan analiz yöntemlerine göre yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları Çizelge 5.14'de verilmiştir. Deneyde reaktörler sisteme bağlanmadan önce bir adet ve bağlandıktan sonra her gün bir adet olmak üzere toplam 4 adet örnek alınmıştır.

Çizelge 5.14 Gübre ve özümleyicinin başlangıç analizleri

	GÜBRE	ÖZÜMLEYİCİ
% KURU MADDE	%17,04	%3,89
% UÇUCU KATI*	%83,39	%49,32
% SABİT KATI*	%16,61	%50,68
% KARBON*	%29,22	%22,47
ASETİK ASİT MİKTARI (mg asetik asit/L g gübre)	126,49	262,40

*Analizler kuru madde üzerinden yapılmıştır.

5.2.1. Katı yüzdesinin ve pH'ın asetik asit miktarındaki değişime etkisi

Birinci set deneyde olduğu gibi bu denemede de bağımlı değişkenlerden birisi, asetik asit oluşumu olarak belirlenmiştir. Asetik asit analizinde de Bölüm 4.3.6.'da verilen yöntem kullanılmıştır. Alınan örneklerin tamamının asetik asit analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre hesaplanan birim hacimde gram gübre başına asetik asit miktarları Çizelge 5.15'de verilmiştir. Deney süresince asetik asit miktarındaki değişim için en uygun koşullar belirlendiği için çizelgede sadece deney başlamadan önceki ve deney bitiminde alınan örneklerin asetik asit analiz sonuçları gösterilmiştir. Çizelgede 1. örnek ve 4. örnek olarak adlandırılanlar sırasıyla deneye başlamadan önce ve deney sonunda, 3. günde alınan örneklerdir.

Çizelge 5.15'de görüldüğü gibi 1 ve 5 numaralı deneylerde asetik asit miktarında azalma gözlenirken kalan deneylerde artış olmuştur. Azalma gözlenen deneylerde katı miktarı düşük olup, katı miktarı azaldıkça asetik asit oluşum basamağı olumsuz etkilenmiştir.

Çizelge 5.15 Katı yüzdesi ve pH'ın etkisi deneyleri için gram gübre başına asetik asit miktarları

DENEY NO	KATI YÜZDESİ	pH	BİRİM HACİMDEKİ ASETİK ASİT MİKTARI (mg asetik asit/L.g gübre)		
			1.ÖRNEK (Deneye başlamadan önce)	4.ÖRNEK (3.gün)	FARK
1	4,00	6,90	0,6275	0,7034	0,0759
2	12,00	6,90	0,8490	1,5036	0,6547
3	4,00	7,50	0,5756	0,8969	0,3213
4	12,00	7,50	0,7798	1,3189	0,5391
5	2,34	7,20	0,7613	0,7745	0,0132
6	13,66	7,20	0,7460	1,2812	0,5353
7	8,00	6,78	0,8066	1,2765	0,4699
8	8,00	7,62	0,7547	1,3990	0,6443
9	8,00	7,20	0,7547	1,4328	0,6781
10	8,00	7,20	0,7625	1,4405	0,6781
11	8,00	7,20	0,7806	1,5522	0,7716
12	8,00	7,20	0,8066	1,6058	0,7992
13	8,00	7,20	0,7547	1,5454	0,7907
14	8,00	7,20	0,7677	1,4542	0,6866

Asetik Asit Miktarındaki Değişim İçin Model Denkliğinin Kurulması

Çizelge 5.15'de verilen asetik asit miktarındaki değişim değerleri, Design–Expert 7.0.0 programı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda; bağımsız değişkenlere bağlı değişimi içeren model denklemi, uygulanan modelin regresyon katsayısı (R^2), en yüksek asetik asit miktarını veren katı yüzdesi ve pH değerleri belirlenmiştir. Model için analiz sonuçları Çizelge 5.16'da verilmektedir.

Çizelge 5.16 Katı yüzdesi ve pH'ın asetik asit miktarına etkisinin model denkliği için analiz sonuçları

DEĞİŞKENLER	OLASILIK (P) DEĞERİ	STANDART HATA	HESAPLANAN KATSAYILAR
KAYMA		0,020	0,730
pH (A)	0,0292	0,018	0,047
KATI YÜZDESİ (B _{KY})	< 0,0001	0,018	0,190
AB _{KY}	0,0070	0,025	-0,090
A ²	0,0010	0,018	-0,093
B _{KY} ²	< 0,0001	0,018	-0,230

Design Expert 7.0.0. programında hesaplanan ve Çizelge 5.16'da verilen katsayılara göre model denkleğini aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$Y_{AA} \text{ (mg a.a./L g gübre)} = 0,73 + 0,047 \cdot A + 0,19 \cdot B_{KY} - 0,090 \cdot A \cdot B_{KY} - 0,230 \cdot B_{KY}^2 - 0,093 \cdot A^2$$

Çizelge 5.16'da verilen olasılık (P) değerlerine göre en etkin değişkenlerin B_{KY}² ve B_{KY} yani katı yüzdesinin ikinci ve birinci dereceden etkisinin olduğu görülmüştür.

Elde edilen model denklemi ANOVA analizine göre denetlenmiş ve regresyon katsayısı hesaplanmıştır. ANOVA'da hesaplanan değerler Çizelge 5.17'de gösterilmiştir. Çizelge 5.17'ye göre hesaplanan R² değeri; 0,9753'dür.

Çizelge 5.17 Katı yüzdesi ve pH'ın asetik asit miktarına etkisinin ANOVA testi sonuçları

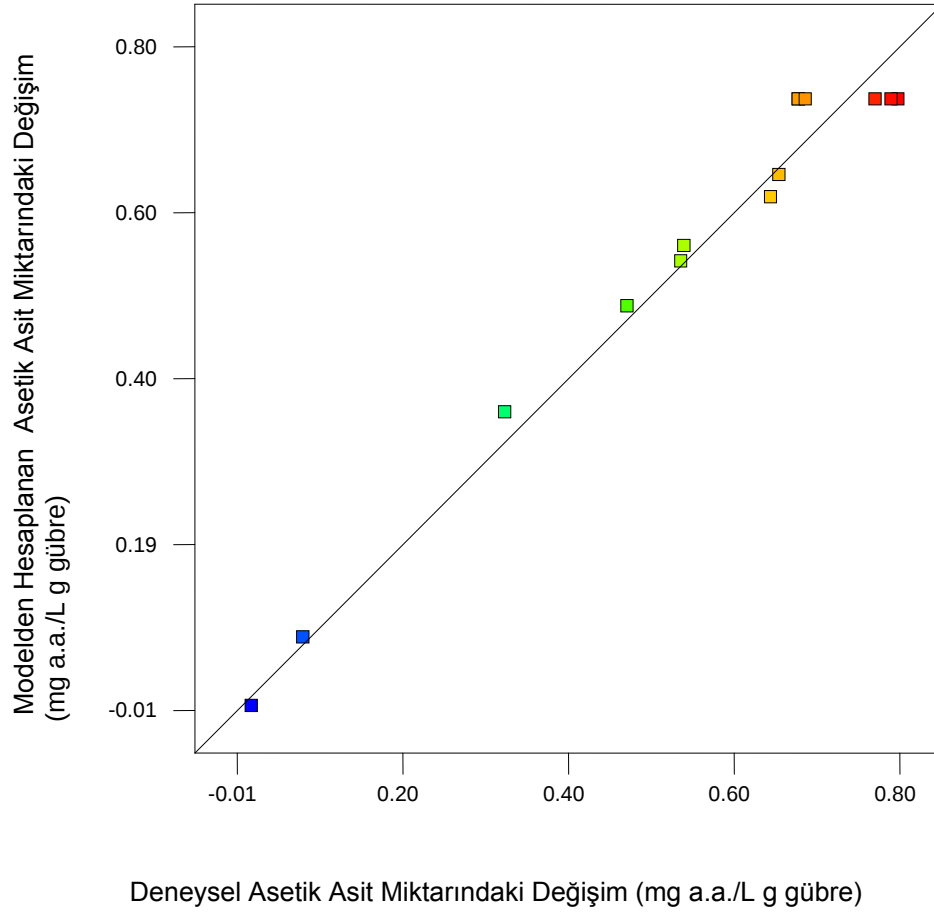
	SERBESTLİK DERECESİ (df)	HATALARIN TOPLAMI	KARELERİN ORANI
MODEL	5	0,790	0,160
HATA	8	0,020	0,003
TOPLAM	13	0,810	

Deneysel ve Modelden Hesaplanan Değerlerin Karşılaştırılması

Bağımsız değişkenler model denkliğinde yerine koyularak birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişim hesaplanmıştır. Bu hesaplanan model değerleri ile deneysel veriler karşılaştırılarak da her bir deneydeki yüzde hata hesaplanmıştır. Eş. 5.1 kullanılarak hesaplanan yüzde hata değerleri Çizelge 5.18'de verilmiştir. Bu değerler kullanılarak çizilen grafik ise Şekil 5.10'da verilmektedir.

Çizelge 5.18 Deneysel olarak ve modelden belirlenen asetik asit miktarındaki değişim ve yüzde hata değerleri

DENEY NO	KATI YÜZDESİ	pH	DENEYSEL (mg a.a./L.g gübre)	MODEL DEN HESAPLANAN (mg a.a./L.g gübre)	%HATA
1	4,00	6,90	0,0759	0,0874	15,1876
2	12,00	6,90	0,6547	0,6401	-2,2293
3	4,00	7,50	0,3213	0,3620	12,6735
4	12,00	7,50	0,5391	0,5537	2,7090
5	2,34	7,20	0,0132	0,0144	8,6957
6	13,66	7,20	0,5353	0,5407	1,0097
7	8,00	6,78	0,4699	0,4775	1,6138
8	8,00	7,62	0,6443	0,6106	-5,2317
9	8,00	7,20	0,6781	0,7341	8,2476
10	8,00	7,20	0,6781	0,7341	8,2586
11	8,00	7,20	0,7716	0,7341	-4,8664
12	8,00	7,20	0,7992	0,7341	-8,1546
13	8,00	7,20	0,7907	0,7341	-7,1670
14	8,00	7,20	0,6866	0,7341	6,9136

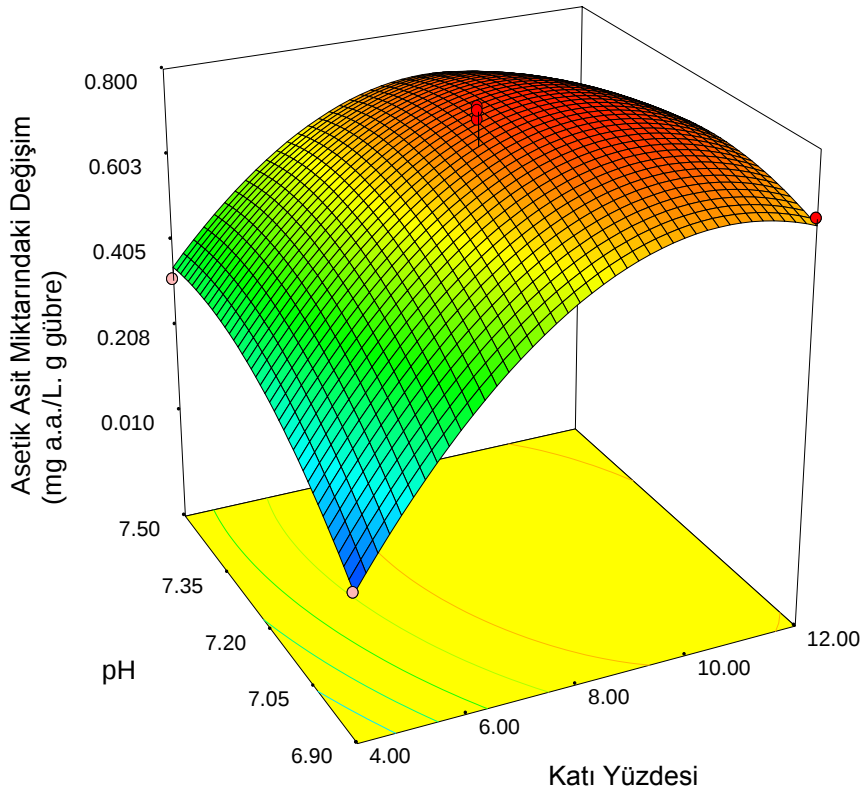


Şekil 5.10 Deneysel olarak ve modelden belirlenen asetik asit miktarlarındaki değişim

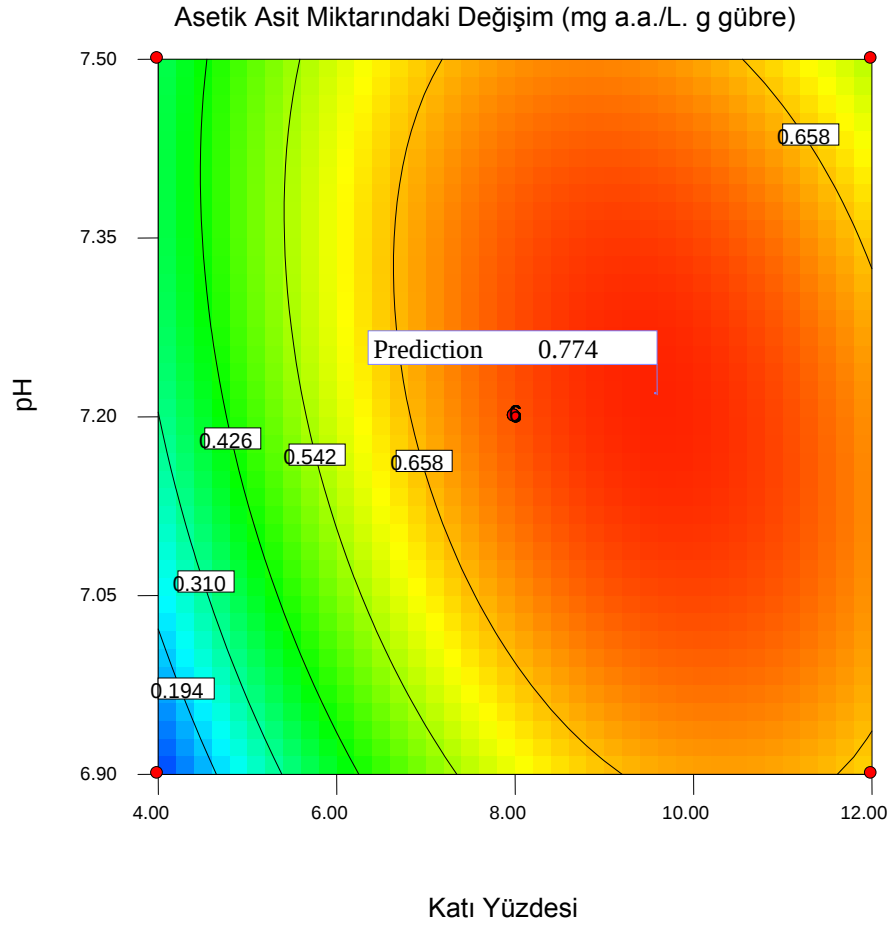
Şekil 5.10'da değerlerin diyoganol üzerinde veya diyagonale yakın olması model ile deneysel verilerin uyduğunu gösterir. Çizilen eğrinin R^2 değeri 0,9753'dür ve yüzde hata değeri düşüktür; yani modelden hesaplanan veriler deneysel verilerin hemen hemen hepsi diyoganolin yakınındadır.

Cevap Yüzey Eğrilerinin Çizilmesi

Yapılan deneyde üç gün süreyle birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişimine, pH ve katı yüzdesinin etkisi incelenmiştir. Bu değişkenlerin etkisini incelemek için Design – Expert 7.0.0. programı kullanılarak cevap yüzey eğrileri çizilmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde x ve y düzlemleri bağımsız değişkenleri, z düzlemi ise bağımlı değişkeni göstermektedir. Bu sistemde x ve y düzlemlerine pH ve katı yüzdesini, z düzleminde ise birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişimi gösterilmiştir. Cevap yüzey eğrisi üç boyutlu olarak Şekil 5.11’de gösterilmektedir. Aynı etkinin eş derişim eğrisi (contour plot) şeklinde gösterimi de Şekil 5.12’de verilmektedir.



Şekil 5.11 Katı yüzdesi ve pH'ın birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişime etkisinin üç boyutlu gösterimi



Şekil 5.12 Katı yüzdesi ve pH'ın birim gübre ağırlığı başına asetik asit miktarındaki değişime eş derişim eğrileri ile gösterimi

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de verilen grafiklere göre katı yüzdesi %9,59'a pH değeri 7,22'ye kadar birim gübre başına asetik asit miktarında artış gözlenmiştir. Bu noktada değişim en yüksek değer olan 0,774 mg a.a/L. g gübre'dir. Düşük katı derişiminde birim gübre başına düşen asetik asit miktarı özellikle düşük pH değerlerinde çok düşüktür.

5.2.2. Katı yüzdesi ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisi

Katı yüzdesi ve pH'ın biyogaz üretimine etkisinin incelendiği deneylerde bağımlı değişkenlerden birisi de gaz oluşum hızıdır. Deney süresince toplanan gaz hacimleri ve gaz oluşum hızları Çizelge 5.19'da verilmiştir.

Çizelge 5.19 Katı yüzdesi ve pH'ın etkisi deneylerinde toplam gaz hacimleri ve gaz oluşum hızları

DENEY NO	KATI YÜZDESİ	pH	GAZ HACMI (mL)	GAZ OLUŞUM HIZI (mL/g örnek. gün)
1	4,00	6,90	29,586	0,072
2	12,00	6,90	43,259	0,115
3	4,00	7,50	51,709	0,125
4	12,00	7,50	42,899	0,105
5	2,34	7,20	50,016	0,119
6	13,66	7,20	48,727	0,123
7	8,00	6,78	32,108	0,079
8	8,00	7,62	41,671	0,106
9	8,00	7,20	100,004	0,253
10	8,00	7,20	101,670	0,258
11	8,00	7,20	102,660	0,262
12	8,00	7,20	106,679	0,284
13	8,00	7,20	95,013	0,252
14	8,00	7,20	110,003	0,284

Gaz Oluşum Hızı İçin Model Denkliğinin Kurulması

Gaz miktarları değerlendirilirken Çizelge 5.19'da verilen gram örnek başına gaz oluşum hızı değerleri kullanılmıştır. Bu değerler, Design–Expert 7.0.0 programı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda bağımsız değişkenlere bağlı değişimi içeren model denklemi, uygulanan modelin regresyon katsayısı (R^2), en yüksek gaz miktarını veren katı yüzdesi ve pH belirlenmiştir. Model için analiz sonuçları Çizelge 5.20'de verilmektedir.

Çizelge 5.20 Katı yüzdesi ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin model denkliği için analiz sonuçları

DEĞİŞKENLER	OLASILIK (P) DEĞERİ	STANDART HATA	HESAPLANAN KATSAYILAR
KAYMA		0,0005	0,270
pH (A)	0,0422	0,0004	0,010
KATI YÜZDESİ (B_{KY})	0,4390	0,0004	0,003
AB_{KY}	0,0292	0,0006	-0,016
A^2	<0,001	0,0004	-0,087
B_{KY}^2	<0,001	0,0004	-0,073

Design Expert 7.0.0. programında hesaplanan ve Çizelge 5.20'de verilen katsayılar göre model denkliği aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$Y_{GOH} \text{ (mL/g örnek.gün)} = 0,27 + 0,010 \cdot A + 0,003 \cdot B_{KY} - 0,016 \cdot A \cdot B_{KY} - 0,087 \cdot A^2 - 0,073 \cdot B_{KY}^2$$

Çizelge 5.20’de verilen olasılık (P) değerlerine göre, sadece A^2 ve B_{KY}^2 yani katı yüzdesinin ve pH’ın ikinci dereceden etkileri modelde etkin parametrelerdir. Bunun yanı sıra B_{KY} yani; katı yüzdesinin birinci dereceden etkisi de modelde ihmal edilebilir. Buna göre model denkliği aşağıdaki şekilde sadeleştirilebilir;

$$Y_{GOH} \text{ (mL/g örnek.gün)} = 0,27 + 0,010 \cdot A - 0,016 \cdot A \cdot B_{KY} + 0,087 \cdot A^2 - 0,073 \cdot B_{KY}^2$$

Elde edilen model denklemi ANOVA analizine göre kontrol edilmiş ve regresyon katsayısı hesaplanmıştır. ANOVA’da hesaplanan değerler Çizelge 5.21’de gösterilmiştir. Çizelge 5.21’ye göre hesaplanan R^2 değeri; 0,9891’dir.

Çizelge 5.21 Katı yüzdesi ve pH’ın gaz oluşum hızına etkisinin ANOVA testi sonuçları

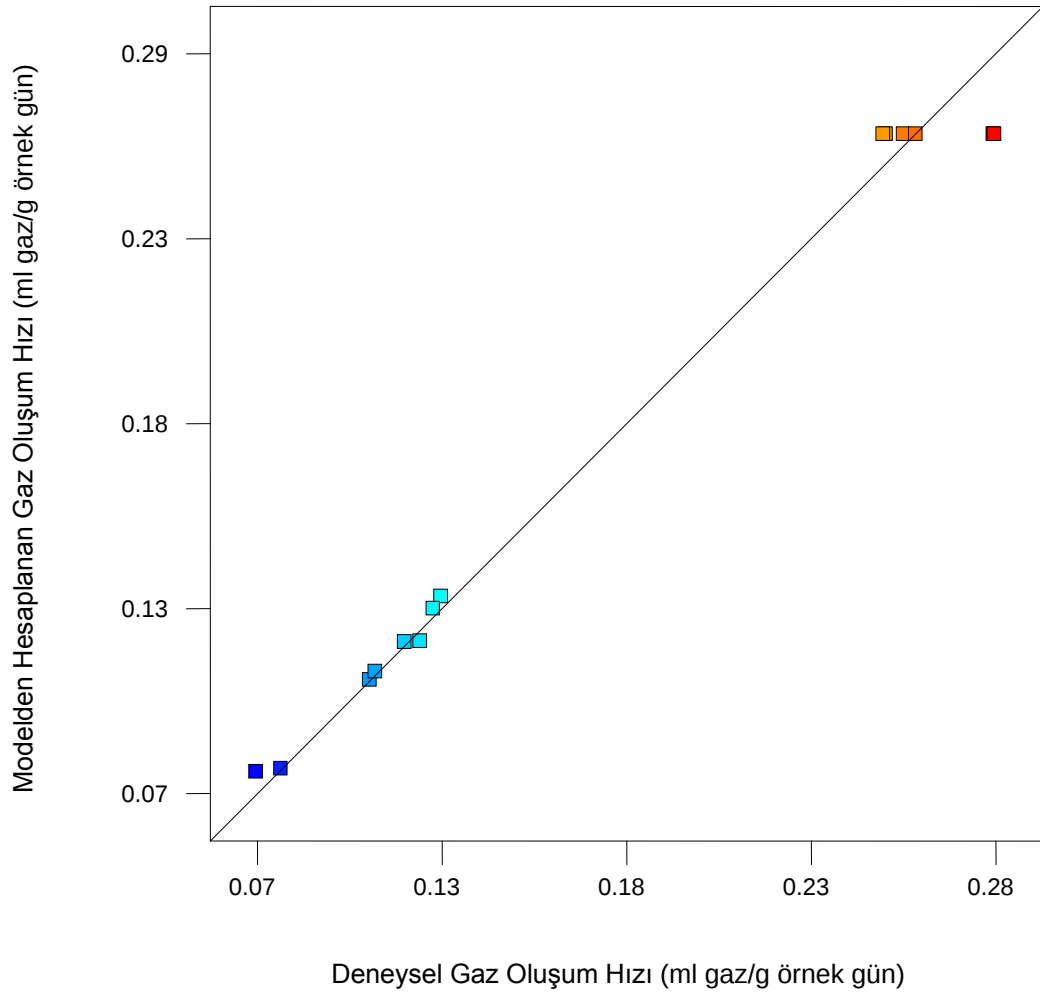
	SERBESTLİK DERECESİ (df)	HATALARIN TOPLAMI	KARELERİN ORANI
MODEL	5	0,091	0,0180
HATA	8	0,001	0,0001
TOPLAM	13	0,092	

DeneySEL ve Modelden Hesaplanan Değerlerin Karşılaştırılması

Bağımsız değişkenler model denkliğinde yerine koyularak gaz oluşum hızı hesaplanmıştır. Bu hesaplanan model değerleri ile deneysel veriler karşılaştırılarak da her bir deneyde yüzde hata hesaplanmıştır. Eş. 5.1. kullanılarak hesaplanan yüzde hata değerleri Çizelge 5.22’de verilmiştir. Bu değerler kullanılarak çizilen grafik ise Şekil 5.13’de verilmektedir.

Çizelge 5.22 Deneysel olarak ve modelden belirlenen gaz oluşum hızları ve yüzde hata değerleri

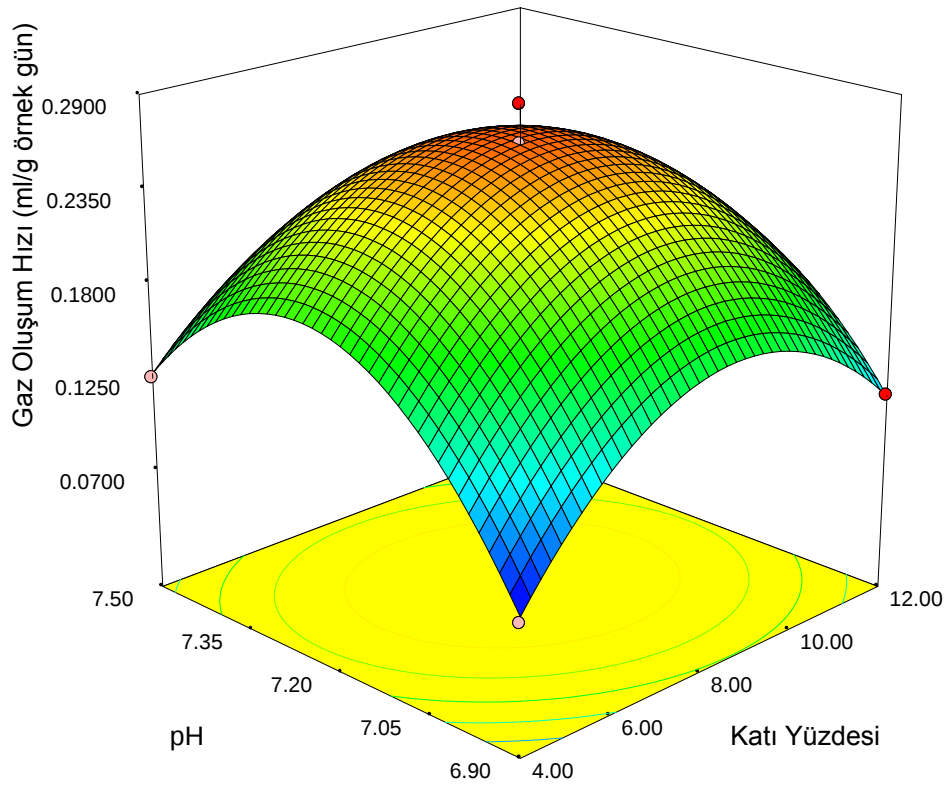
DENEY NO	KATI YÜZDESİ	pH	DENEYSEL (mL/g örnek. gün)	MODELDEN HESAPLANAN (mL/g örnek. gün)	%HATA
1	4,00	6,90	0,072	0,076	5,679
2	12,00	6,90	0,115	0,115	-0,127
3	4,00	7,50	0,125	0,128	2,308
4	12,00	7,50	0,105	0,103	-1,282
5	2,34	7,20	0,119	0,115	-3,662
6	13,66	7,20	0,123	0,125	1,318
7	8,00	6,78	0,079	0,077	-2,802
8	8,00	7,62	0,106	0,106	-0,496
9	8,00	7,20	0,253	0,266	4,945
10	8,00	7,20	0,258	0,266	2,872
11	8,00	7,20	0,262	0,266	1,497
12	8,00	7,20	0,284	0,266	-6,473
13	8,00	7,20	0,252	0,266	5,236
14	8,00	7,20	0,284	0,266	-6,572



Şekil 5.13 Deneysel olarak ve modelden belirlenen gaz oluşum hızları

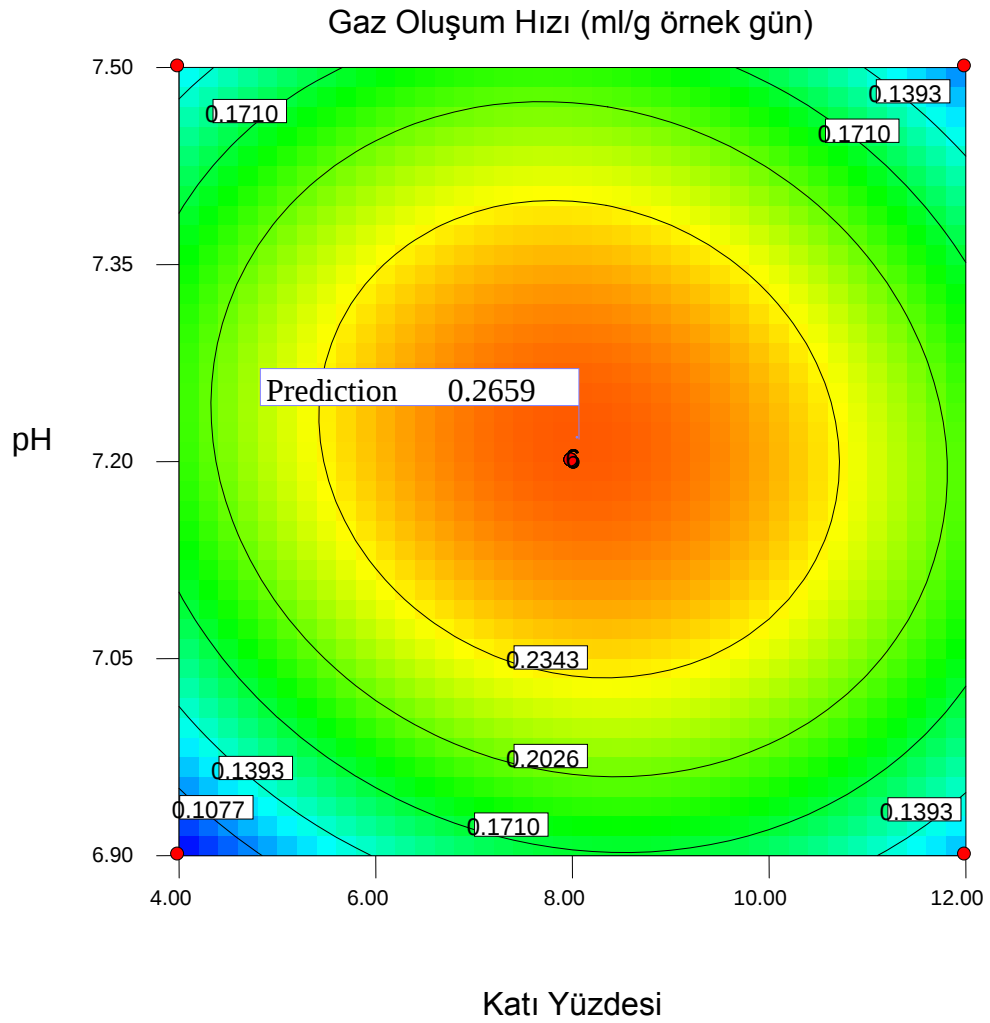
Cevap Yüzey Eğrilerinin Çizilmesi

Deney süresince gram örnek ağırlığı başına toplanan gaz miktarına pH ve katı yüzdesinin etkisini incelemek için Design – Expert 7.0.0. programı kullanılarak cevap yüzey eğrileri çizilmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde x ve y düzlemlerine pH ve katı yüzdesi, z düzleminde ise günde gram örnek başına gaz oluşum hızı gösterilmiştir. Cevap yüzey eğrisi üç boyutlu olarak Şekil 5.14’de gösterilmektedir. Aynı etkinin eş derişim eğrisi (contour plot) şeklinde gösterimi de Şekil 5.15’de verilmektedir.



Şekil 5.14 Katı yüzdesinin ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin üç boyutlu gösterimi

Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de verilen grafiklere göre katı yüzdesi değeri %8,07'e pH değeri 7,22'ye kadar birim gübre başına asetik asit miktarında artış gözlenmiştir. Bu noktada değişim en yüksek değer olan 0,2659 mL/g örnek.gün'dür. Asetik asit miktarındaki değişim grafiklerinde olduğu gibi burada da düşük katı derişiminde birim örnek başına düşen gaz oluşum hızı özellikle düşük pH değerlerinde çok düşüktür.



Şekil 5.15 Katı yüzdesinin ve pH'ın gaz oluşum hızına etkisinin eş derişim eğrisi ile gösterimi

5.2.3. Katı yüzdesi ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisi

Bölüm 5.1.4.'de anlatıldığı gibi birinci set deneyde yapıldığı gibi bu deneyde de uçucu maddedeki değişimi gözlemlemek için Bölüm 4.3.2.'de anlatıldığı şekilde alınan örneklerin analizleri tamamlanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 5.23'de verilmiştir.

Çizelge 5.23 Katı yüzdesi ve pH'ın etkilerinin belirlenmesi deneylerinde giderilen uçucu madde yüzdeleri

DENEY NO	Katı Yüzdesi	pH	Başlangıç Uçucu Madde Yüzdesi	Deney Sonunda Uçucu Madde Yüzdesi	Günlük Giderilen Uçucu Madde Yüzdesi
1	4,00	6,90	78,78	78,64	0,14
2	12,00	6,90	80,96	80,81	0,15
3	4,00	7,50	78,51	78,13	0,38
4	12,00	7,50	80,34	80,09	0,25
5	2,34	7,20	78,17	78,00	0,17
6	13,66	7,20	81,59	81,47	0,12
7	8,00	6,78	79,08	78,88	0,20
8	8,00	7,62	79,97	79,64	0,33
9	8,00	7,20	79,58	79,15	0,43
10	8,00	7,20	78,66	78,23	0,43
11	8,00	7,20	79,9	79,45	0,45
12	8,00	7,20	79,61	79,13	0,48
13	8,00	7,20	79,58	79,14	0,44
14	8,00	7,20	79,81	79,33	0,48

Uçucu Madde Giderimi İçin Model Denkliğinin Kurulması

Çizelge 5.23'de verilen günlük giderilen uçucu madde yüzdesi değerleri, Design–Expert 7.0.0 programı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda bağımsız değişkenlere bağlı değişimi içeren model denklemi, uygulanan modelin regresyon katsayısı (R^2), en yüksek uçucu madde giderimini veren katı yüzdesi ve pH belirlenmiştir. Model için analiz sonuçları Çizelge 5.24'de verilmektedir.

Çizelge 5.24 Katı yüzdesi ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisinin model denkliği için analiz sonuçları

DEĞİŞKENLER	OLASILIK (P) DEĞERİ	STANDART HATA	HESAPLANAN KATSAYILAR
KAYMA		0,012	0,450
pH (A)	0,0002	0,011	0,066
KATI YÜZDESİ (B _{KY})	0,0467	0,011	-0,025
AB _{KY}	0,0559	0,015	-0,034
A ²	<0,0001	0,011	-0,086
B _{KY} ²	< 0,0001	0,011	-0,150

Design Expert 7.0.0. programında hesaplanan ve Çizelge 5.24'de verilen katsayılara göre model denkliğini aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$Y_{GYUMA} = 0,450 + 0,066 \cdot A - 0,025 \cdot B_{KY} - 0,034 \cdot A \cdot B_{KY} - 0,086 \cdot A^2 - 0,150 \cdot B_{KY}^2$$

Çizelge 5.24'de verilen olasılık (P) değerlerine göre, A² ve B_{KY}² yani katı yüzdesinin ve pH'ın ikinci dereceden etkileri en etkin parametrelerdir. Bunun yanı sıra AB_{KY}; katı yüzdesi ve pH etkileşimi modelde ihmal edilebilir. Buna göre model denkliği aşağıdaki şekilde sadeleştirilebilir;

$$Y_{GYUMA} = 0,450 + 0,066 \cdot A - 0,025 \cdot B_{KY} - 0,086 \cdot A^2 - 0,150 \cdot B_{KY}^2$$

Elde edilen model denklemi ANOVA analizine göre kontrol edilmiş ve regresyon katsayısı hesaplanmıştır. ANOVA'da hesaplanan değerler Çizelge 5.25'de gösterilmiştir. Çizelgeye göre hesaplanan R² değeri; 0,9727'dir.

Çizelge 5.25 Katı yüzdesinin ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisinin ANOVA testi sonuçları

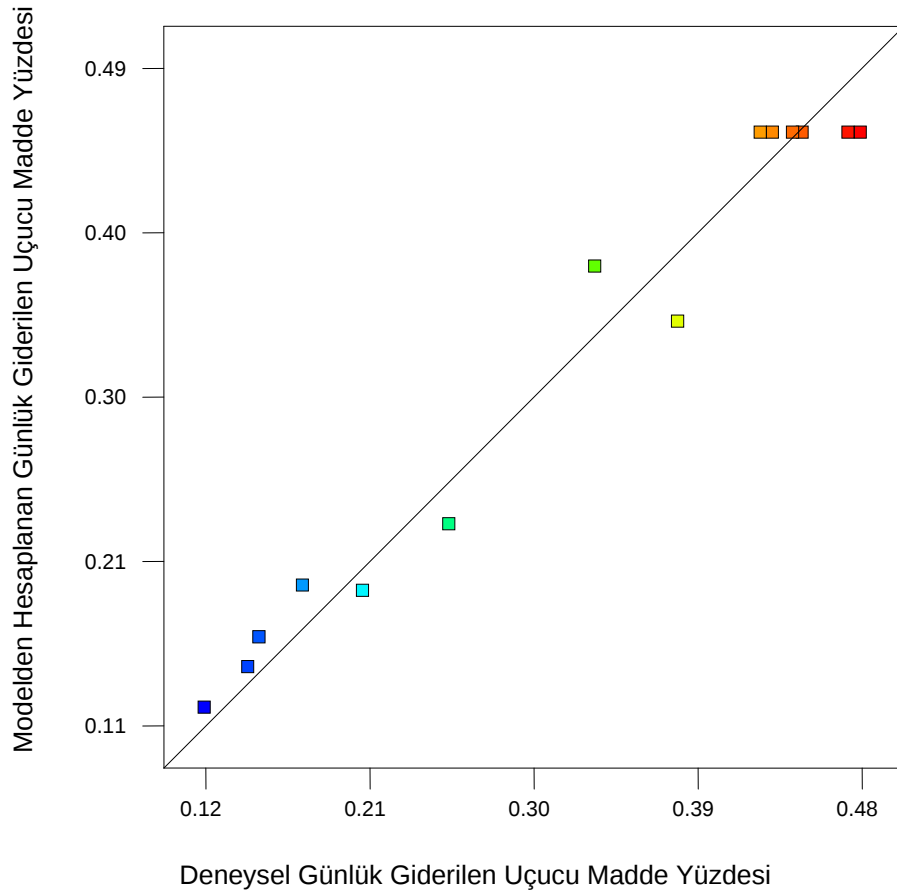
	SERBESTLİK DERECESİ (df)	HATALARIN TOPLAMI	KARELERİN ORANI
MODEL	5	0,250	0,0500
HATA	8	0,007	0,0009
TOPLAM	13	0,257	

DeneySEL ve Modelden Hesaplanan Değerlerin Karşılaştırılması

Bağımsız değişkenler model denkleğinde yerine koyularak gaz oluşum miktarları hesaplanmıştır. Bu hesaplanan model değerleri ile deneysel veriler karşılaştırılarak da her bir deneyde yüzde hata hesaplanmıştır. Eş. 5.1 kullanılarak hesaplanan yüzde hata değerleri Çizelge 5.26'de verilmiştir. Bu değerler kullanılarak çizilen grafik ise Şekil 5.16'da verilmektedir.

Çizelge 5.26 Deneysel olarak ve modelden belirlenen günlük giderilen uçucu madde yüzdesi ve yüzde hata değerleri

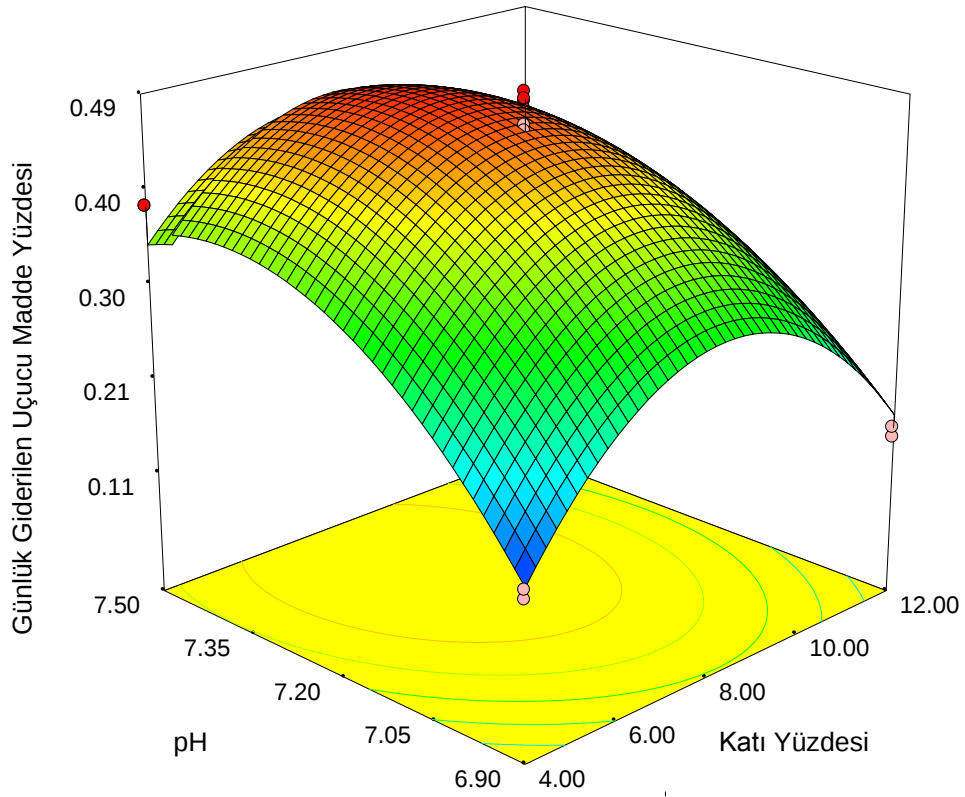
DENEY NO	KATI YÜZDESİ	pH	DENEYSEL (%)	MODELDEN HESAPLANAN (%)	%HATA
1	4,00	6,90	0,140	0,155	10,803
2	12,00	6,90	0,146	0,164	11,823
3	4,00	7,50	0,380	0,336	-11,791
4	12,00	7,50	0,252	0,219	-13,225
5	2,34	7,20	0,171	0,190	10,988
6	13,66	7,20	0,116	0,113	-2,264
7	8,00	6,78	0,204	0,202	-1,014
8	8,00	7,62	0,334	0,369	10,424
9	8,00	7,20	0,427	0,452	5,971
10	8,00	7,20	0,433	0,452	4,342
11	8,00	7,20	0,450	0,452	0,453
12	8,00	7,20	0,483	0,452	-6,296
13	8,00	7,20	0,445	0,452	1,689
14	8,00	7,20	0,476	0,452	-4,932



Şekil 5.16 Giderilen uçucu madde yüzdesinin deneysel olarak ve modelden belirlenmesi

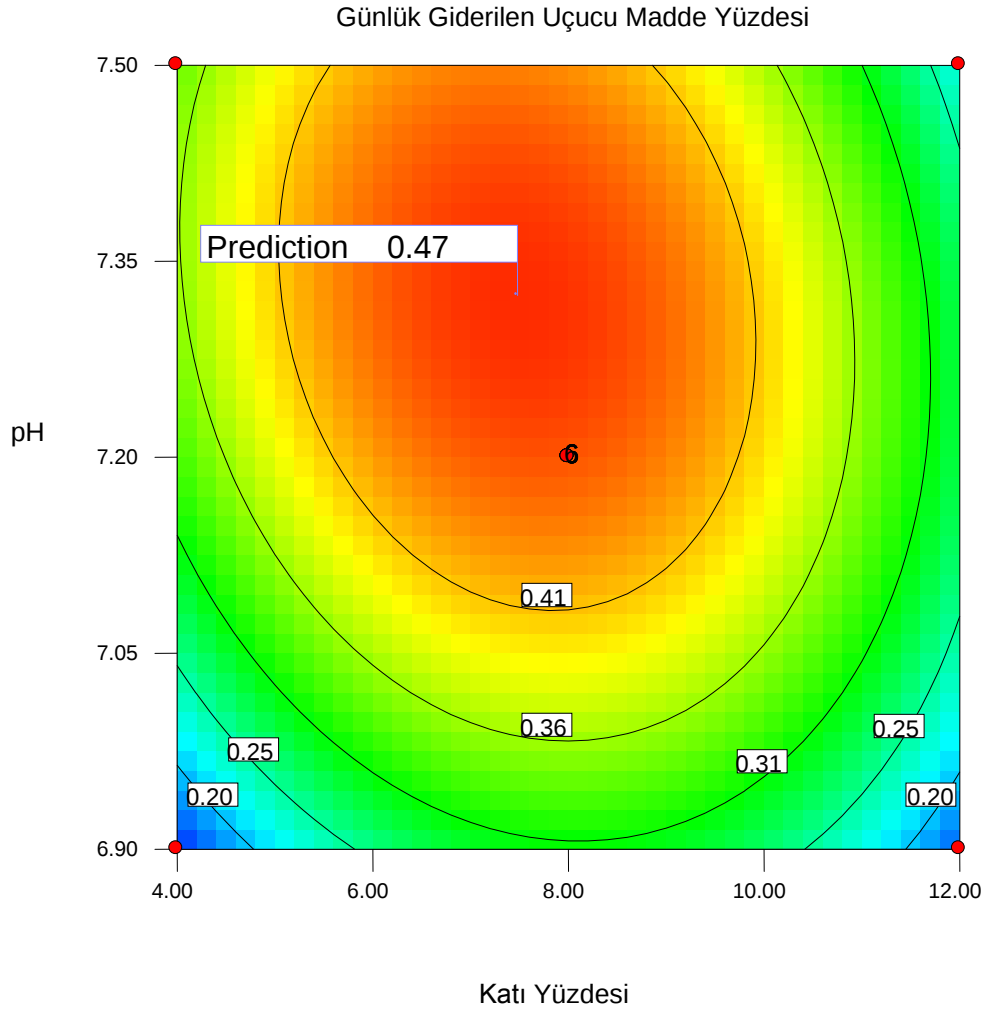
Cevap Yüzey Eğrilerinin Çizilmesi

Deney süresince toplanan uçucu madde yüzde giderimine pH ve katı yüzdesinin etkisini incelemek için Design – Expert 7.0.0. programı kullanılarak cevap yüzey eğrileri çizilmiştir. Cevap yüzey eğrilerinde x ve y düzlemlerine pH ve katı yüzdesini, z düzleminde ise günlük giderilen uçucu madde yüzdesi gösterilmiştir. Cevap yüzey eğrisi üç boyutlu olarak Şekil 5.17’de gösterilmektedir. Aynı etkinin eş derişim eğrisi (contour plot) şeklinde gösterimi de Şekil 5.18’de verilmektedir.



Şekil 5.17 Katı yüzdesinin ve pH'ın uçucu madde giderimine etkisinin üç boyutlu gösterimi

Günlük %0,47 uçucu madde giderimiyle en uygun değer; pH 7,32 ve %7,48 katı oranında elde edilmiştir. Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de verilen grafiklere göre katı yüzdesi değeri %7,48'e pH değeri 7,32'ye kadar günlük uçucu madde gideriminde artış gözlenmiştir. En yüksek günlük uçucu madde giderimi %0,47'dir. Asetik asit miktarındaki değişim ve gaz oluşum hızı grafiklerinde olduğu gibi burada da düşük katı derişiminde birim örnek başına düşen gaz oluşum hızı özellikle düşük pH değerlerinde çok düşüktür.



Şekil 5.18 Katı yüzdesinin ve pH'ın günlük giderilen uçucu madde yüzdesine etkisinin eş derişim eğrileri ile gösterimi

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İlk olarak kesikli sistemde büyükbaş hayvan dışkısından biyogaz üretiminde en uygun özümleyici miktarı (B) ve pH değerinin (A) bulunmasına yönelik yapılan çalışmada asetik asit miktarındaki değişim, gaz oluşum hızı ve uçucu madde giderim hızı bağımlı değişkenler olarak incelenmiştir. Deneysel çalışma sonucunda modelleme yapabilmek ve en uygun çalışma koşullarını tespit edebilmek için Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre deney sistemi kurulmuş olup alınan analiz sonuçları Design Expert 7.0.0. programında değerlendirilmiştir.

Yapılan çalışmada 5. ve 10. günler arasındaki asetik asit miktarındaki değişim incelenmiş olup 122,56 gram özümleyici kullanıldığında ve pH 7,49'da sabit tutulduğunda 5,628 mg a.a./L. g gübre elde edilecektir. Asetik asit için elde edilen pH'ın birinci ve ikinci dereceden etkisinin model denkliğinde etkili olmadığı belirlenerek denklik aşağıdaki gibi düzenlenmiştir;

$$Y_{AA} \text{ (mg a.a./L g gübre)} = 5,41 + 0,46 * B + 0,76 * A * B - 0,82 * B^2$$

Deney süresince gaz toplama sisteminde toplanan gaz hacimsel olarak ölçülerek günlük gram gübre başına gaz oluşum hızı optimize edilmiştir. Gaz oluşum hızı için en uygun pH değeri 7,28 özümleyici miktarı da 108,17 gram olarak belirlenmiştir. Bu değerler sistem çalıştığında günlük 1,81 mL gaz/g gübre elde edileceği belirlenmiştir. Gaz oluşum hızı için oluşturulan model denkliği;

$$Y_{GOH} \text{ (mL/gün g gübre)} = 1,76 - 0,18 * A + 0,35 * B + 0,12 * A * B - 0,34 * A^2 - 0,54 * B^2$$

Deney süresince uçucu maddelerin bozunma hızı ile ilgili uçucu madde analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçların programda değerlendirilmesi sonucunda da en yüksek günlük %0,508 giderim sağlanması için pH'ın 7,37'de özümleyici miktarı ise 105,45 gram olarak belirlenmiştir.

Uçucu madde giderim hızı için model denkliği;

$$Y_{GYUMA} = 0,50 + 0,044 * B - 0,072 * A * B - 0,037 * A^2 - 0,15 * B^2$$

Yapılan bu çalışmada tüm bağımlı değişkenlerin sistemde bir bütün şeklinde önemli olduğu göz önünde bulundurulduğunda; sistemde en etkin ortak bağımsız değişkenin özümleyicinin ikinci dereceden etkisi olduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra sistemde pH'ın etkisi ise çok daha azdır.

Özümleyici miktarı ve pH'ın biyogaz üretimine etkisinin incelendiği deneyde kullanılan gübre için yapılan ön analiz sonucunda KOİ:N:P oranının 500:3:1 yerine 635:2,51:1 olduğu tespit edilmiştir. Sisteme azot ve fosfor eklenmesi sistemdeki bakterilerin verimini arttırabilirdi. Bu maddelerin kesikli sistemdeki etkisi yapılacak yeni bir çalışmada araştırılabilir.

Ayrıca aynı kesikli sistemde ve benzer özelliklere sahip büyükbaş hayvan dışkısı ve özümleyici kullanarak biyogaz üretiminde en uygun katı yüzdesi (B_{KY}) ve pH(A) niceliklerinin belirlenmesi için çalışılmıştır. Deney sistemi yine Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre kurulmuş olup, bağımlı değişkenler aynı seçilmiştir. Deney süresince alınan örneklerin analizleri sonucunda elde edilen verilerde yine design Expert 7.0.0. programında değerlendirilmiştir.

Deney süresince asetik asit miktarındaki değişim incelenmiş olup %9,59 katıda ve pH 7,22'de sabit tutulduğunda 0,774 mg a.a/L. g gübre elde edileceği programda hesaplanmıştır. Model denkliği aşağıda verilmiştir;

$$Y_{AA} \text{ (mg a.a./L g gübre)} = 0,73 + 0,19 * A + 0,047 * B - 0,090 * A * B - 0,230 * A^2 - 0,093 * B^2$$

Özümleyici miktarı ve pH'ın bağımsız değişken olarak kullanıldığı deneyde gaz ölçüm sistemi kullanılarak elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Buna göre gaz oluşum hızı için en uygun pH değeri 7,22 %8,14 katı olarak

belirlenmiştir. Bu değerler sistem çalıştığında günlük 0,27 mL gaz/g gübre elde edileceği belirlenmiştir. Gaz oluşum hızı için oluşturulan model denkliği;

$$Y_{GOH} \text{ (mL/g örnek.gün)} = 0,27 + 0,010 \cdot B - 0,016 \cdot A \cdot B - 0,073 \cdot A^2 - 0,087 \cdot B^2$$

En yüksek günlük %0,47 giderim sağlanması için pH'ın 7,32'de %7,48 katı olarak belirlenmiştir. Uçucu madde giderim hızı için model denkliği;

$$Y_{GYUMA} = 0,50 + 0,044 \cdot B - 0,072 \cdot A \cdot B - 0,037 \cdot A^2 - 0,15 \cdot B^2$$

Bu çalışmada da sistem bir bütün şeklinde olarak göz önünde bulundurulduğunda; sistemde en etkin ortak bağımsız değişkelerin katı yüzdesi ve pH'ın ikinci dereceden etkileri olduğu gözlenmiştir. Ancak bu deneyde pH'ın etkisi diğer sisteme göre daha etkilidir. Bunun nedenin de deney süresinin daha kısa olması ve bu süreçte asetik asit üretim sürecinin daha etkin olması olabileceği değerlendirilmiştir.

Bağımlı değişkenlerden asetik asit üretimi biyogaz üretim sürecinin ilk basamağı ile ilgili fikir vermiştir. Bununla ilgili yapılan analiz sonucunda ilk basamak için en uygun sonuçlar belirlenmiştir. Ancak metanojenler asetik asiti besin olarak kullanarak metan üretimi yaptıkları için dolaylı olarak tüm sistem ile ilgili bilgi vermiştir.

Yapılan her iki çalışma sonucunda da bağımlı değişkenlerin, bağımsız değişkenlerin belirli bir değerine kadar arttığı ve azaldığı gözlenmiştir. Her iki deneyi göz önünde bulundurursak pH için en uygun değer 7,30 olarak belirlenmiştir. Bu değer yapılan kaynak araştırması sonuçları ile uyum göstermektedir. Özümleyici miktarı da 108,17 gram olduğunda en uygun sonuçları vermiştir. Katı yüzdesi için de en uygun çalışma değeri %8,07 olarak belirlenmiştir. Katı yüzdesi aralığı da yapılan kaynak araştırması ile uyumludur.

Büyükbaş hayvan dışkısından biyogaz üretimine ilişkin bundan sonra yapılacak çalışmalarda; iki aşamalı reaktörün birincisindeki asetik asit üretiminde burada elde edilen sonuçlar kullanılarak çalışılabilir. Böylece iki aşamalı ve tek aşamalı reaktörler karşılaştırılabilir. Ayrıca bu çalışmadan elde edilen sonuçlar kullanılarak sürekli sistem kurulabilir ve böyle bir sistemdeki farklılıklar araştırılabilir. Büyükbaş hayvan gübresinin dönüşüm hızının yavaş olması nedeniyle daha hızlı bozunan hammaddeler (peyniraltı suyu, melas vb.) ile karıştırlarak verime etkisi üzerine çalışılabilir.

KAYNAKLAR

1. Öztürk,İ., “Anaerobik biyoteknoloji ve atık arıtımındaki uygulamaları”, **İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü**, İstanbul, 10, 34-44 (1999).
2. Demirci,G. ve Türkavcı,L., “Biyogaz atıklardan enerji”, **Temiz Enerji Vakfı**, Ankara, 9-13 (2001).
3. Alvarez,M.J., “Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes”, **Iwa Publishing**, London, 3-5 (2003).
4. Gökçay,C., Demirer,G.N., Ergüder, T.H. Uzal,N.V., Tezel,U., “Anaerobik arıtım teorik altyapı ve uygulamalar eğitim semineri notları”, **TMMOB Çevre Mühendisleri Odası**, Ankara, 1-9 (2002).
5. Tanyolaç, A., S. S. Çelebi et.al., “Endüstriyel atık su arıtımı”, **KMO Ankara Şubesi**, Ankara, 15-30 (1992).
6. Dönmez, S., “Biyogaz reaktörlerinin mikrobiyolojisi”, **Uluslararası Biyogaz Semineri**, 191-201 (1981).
7. Erslan, A., “Biyogaz oluşumunun biyokimyasal ilkeleri ve metan bakterilerinin beslenme ihtiyaçları”, **Uluslararası Biyogaz Semineri**, 173-190 (1981).
8. Yadvika, Santosh, Sreekrishnan,T.R., Kohli, S., Rana, V., “Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques-a review”, **Bioresource Technology**, 95: 1-10 (2004).
9. Ekinci, M.S., “Tavuk gübresinden biyogaz üretimi için en uygun koşulların belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 38-48 (2007).
10. Deniz,Y., “Türkiye’de biyogaz potansiyeli ve biyogazın sağlayacağı yararlar”, **T.C.Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Ankara Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları**, Ankara, 38-40 (1987).
11. Amon, B. ve ark., “Biogas production from maize and dairy cattle manure —Influence of biomass composition on the methane yield”, **Agriculture Ecosystem and Environment**, 118,173-182 (2007).
12. Amon, Th. ve ark., “Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effect of diary system and glycerine supplementation”, **International Congress Series**, 1293: 217-220 (2006).

13. Aoki, K. ve ark., "Thermophilic biogas plant for dairy manure treatment as combined power and heat system in cold regions", **International Congress Series**, 1293: 238-241 (2006).
14. Karim, K. ve ark., "Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mode of mixing", **Water Research**, 39: 3597-3606 (2005).
15. Liden, G., Villca, S., Alvarez, R., "Biogas production from llama and cow manure at high altitude", **Biomass and Bioenergy**, 30: 66-75 (2006).
16. Demirer, G.N., Chen S., "Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure", **Process Biochemistry**, 40: 3542-3549 (2005).
17. Moller, H.B., Sommer, S.G., Ahring, B.K., "Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure", **Biomass and Bioenergy**, 26: 485-495 (2004).
18. Sung, S., Santha, H., "Performance of temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) system treating dairy cattle wastes", **Water Research**, 37: 1628-1636 (2003).
19. APHA, "Standart methods for the examination of water and wastewater", **American Public Health Association**, 20th Edition, Washington D.C., 2.54-2.59, 5.13 (1998).
20. Öztürk, E., "Peyniraltı suyunun anaerobik arıtma çamuru reaktöründe arıtımında en uygun koşulların belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 76 (2007).
21. Box, E.P.G., Hunter, W.G., Hunter, J.S., "Statistics for experimenters-An introduction to design, data analysis and model building", **Wiley Interscience**, USA, 453-535 (1978).

EKLER

EK-1 KOİ Kalibrasyon Eğrisi İçin Yapılan Çalışma

1.1. KOİ Kitlerinin Hazırlanması

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizinde kullanılacak kitlere 1 mL potasyum dikromat – civa sülfat ($K_2Cr_2O_7 - HgSO_4$) ve 2 mL sülfürik asit – gümüş sülfat ($H_2SO_4 - AgSO_4$) çözeltileri koyulur ve kitler kullanılmadan önce 24 saat boyunca bekletilirler.

Potasyum dikromat – Civa sülfat ($K_2Cr_2O_7 - HgSO_4$) Çözeltisinin Hazırlanması

40 gram civa sülfat ($HgSO_4$), 400 mL saf su ve 50 mL derişik sülfürik asit (H_2SO_4) içerisinde çözölür ve soğutulur. Ayrıca 7,355 gram potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) 105⁰C'da sabit tartıma getirilir ve soğuyan çözeltiye eklenir. Çözelti hacmi 500 mL'ye tamamlanır. Çözelti kullanılmadan önce 24 saat bekletilir.

Sülfürik asit – Gümüş sülfat ($H_2SO_4 - AgSO_4$) Çözeltisinin Hazırlanması

10 gram gümüş sülfat ($AgSO_4$) 35 mL saf suda çözölür. Üzerine yavaş yavaş 965 mL derişik H_2SO_4 ilave edilir. Çözelti kullanılmadan önce 24 saat bekletilir.

1.2. KOİ Kalibrasyon Grafiğinin Oluşturulması

Kalibrasyon eğrisi oluşturulması için potasyum hidrojen ftalat stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözelti için 105⁰C'da sabit tartıma getirilen 8,5034 gram potasyum hidrojen ftalat tartılarak 1000 mL'ye tamamlanır. Stok çözelti 10 g KOİ/L'ye eşdeğerdır. Sonra bu çözeltiden 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 6 mL, 7 mL, 8 mL, 9 mL ve 10 mL çekilerek her biri 100 mL'e tamamlanır.

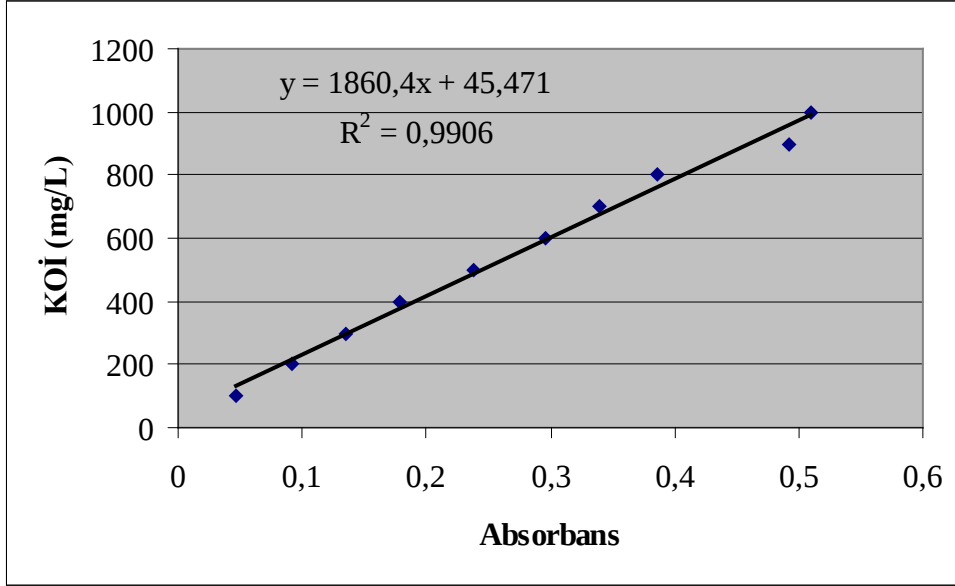
EK-1(Devam) KOİ Kalibrasyon Eğrisi İçin Yapılan Çalışma

Daha sonra bu numunelerin her birinden 2'şer mL çekilerek önceden hazırlanmış KOİ kitlerine koyulur. Ayrı bir kite de sadece 2 mL distile su eklenir. Kitlerin ağzı sıkıca kapatılır ve KOİ reaktöründe 2 saat boyunca 148⁰C'da bekletilir. Süre sonunda kitler reaktörden alınır ve ortam sıcaklığına gelinceye kadar beklenir. Soğuyan kitlerin absorbansları 594 nm'de ölçülerek kayıt edilir ve bu değerlerden KOİ kalibrasyon grafiği oluşturulur. Yapılan analiz sonucunda bulunan absorbans değerleri ve KOİ kalibrasyon grafiği sırasıyla Çizelge 1.1 ve Şekil 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 KOİ kalibrasyonunda kullanılan absorbans değerleri

KOİ (mg/L)	Absorbans
100	0,046
200	0,091
300	0,135
400	0,178
500	0,238
600	0,296
700	0,339
800	0,386
900	0,493
1000	0,510

EK-1(Devam) KOİ Kalibrasyon Eğrisi İçin Yapılan Çalışma



Şekil 1.1 KOİ kalibrasyon grafiği

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SELİMOĞLU, Gülsün
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 07.08.1985 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 432 46 41
 Faks : -
 e-mail : gulsunselimoglu@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh.A.D.	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh.Böl.	2006
Lise	TED Ankara Koleji	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-	K.K.Lojistik Komutanlığı	Fiyat ve Maliyet Analiz Uzm.

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

DVD İzlemek, Kitap Okumak