

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**DALLI DARIDAN ÜRETİLEBİLECEK METAN MİKTARININ ARTIRILMASI
İÇİN ÖN İŞLEM VE TAVUK GÜBRESİ İLE KO-FERMANTASYONUNUN
İNCELENMESİ**

Haşmet Emre AKMAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TARIM MAKİNALARI VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**DALLI DARIDAN ÜRETİLEBİLECEK METAN MİKTARININ ARTIRILMASI
İÇİN ÖN İŞLEM VE TAVUK GÜBRESİ İLE KO-FERMANTASYONUNUN
İNCELENMESİ**

Haşmet Emre AKMAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TARIM MAKİNALARI VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ŞUBAT 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DALLI DARIDAN ÜRETİLEBİLECEK METAN MİKTARININ ARTIRILMASI
İÇİN ÖN İŞLEM VE TAVUK GÜBRESİ İLE KO-FERMANTASYONUNUN
İNCELENMESİ**

Haşmet Emre AKMAN

TARIM MAKİNALARI VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**Bu tez
Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FDK-2017-2501 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ŞUBAT 2019

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DALLI DARIDAN ÜRETİLEBİLECEK METAN MİKTARININ ARTIRILMASI
İÇİN ÖN İŞLEM VE TAVUK GÜBRESİ İLE KO-FERMANTASYONUNUN
İNCELENMESİ**

Haşmet Emre AKMAN

**TARIM MAKİNALARI VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ**

Bu tez 08/02/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

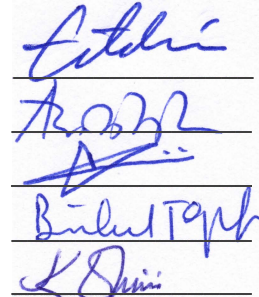
Prof. Dr. Can ERTEKİN (Danışman)

Prof. Dr. Ahmet KÜRKÜ

Prof. Dr. Recep KÜLCÜ

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Prof. Dr. Kamil EKİNCİ



ÖZET

DALLI DARIDAN ÜRETİLEBİLECEK METAN MİKTARININ ARTIRILMASI İÇİN ÖN İŞLEM VE TAVUK GÜBRESİ İLE KO-FERMANTASYONUNUN İNCELENMESİ

Haşmet Emre AKMAN

Doktora Tezi, Tarım Makinaları ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Can ERTEKİN

Şubat 2019; 92 Sayfa

Gün geçtikçe tükenen fosil kaynaklar, araştırmacıları ve enerji üreticilerini yeni enerji kaynaklarına yönlentmektedir. Aynı zamanda pek çok ülke için fosil yakıtların kullanımı dışa bağımlılık, ithalat giderleri ve çevre sorunları gibi önemli olumsuzlukları da beraberinde getirmektedir. Bu gelişmelerin sonucunda yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi her geçen gün artmakta ve gelişmiş ülkeler bu konuda AR-GE çalışmalarına büyük kaynaklar ayırmaktadırlar.

Bilindiği gibi Türkiye enerji kaynakları açısından büyük ölçüde dışa bağımlıdır. Tüketilen enerjinin %75'i ithal edilmektedir (DB 2016). Bu yüzden enerji kaynağı olabilecek karbon içeriği yüksek enerji bitkileri yetiştiriciliği tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de artmaya başlamıştır. Bu enerji bitkilerinden biri olan dallı darı bitkisi ile ilgili yapılacak çalışmalar, ülkemizin en önemli döviz gideri olan enerji temini sorununun çözümlerinden birisi olması, aynı ürünün enerji yanında ülke hayvancılığı açısından alternatif yem kaynağı imkânlarını da sağlaması bakımından önem taşımaktadır.

Bu doktora tezi kapsamında, dallı darı bitkisinden üretilebilecek biyokimyasal metan potansiyeli miktarını artırmak için termo – kimyasal (Kalsiyum hidroksit- Ca(OH)_2 , (kireç)) ön işlem prosesinin optimizasyonunun yapılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, mühendislik problemlerinin analizi, modellenmesi ve optimizasyonu için kullanılan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) ile termo-kimyasal Ca(OH)_2 ön işlem deneyleri planlanmış, ön işlem deneyleri gerçekleştirilmiş, optimum proses koşulları tespit edilmiş ve proses optimizasyonu yapılmıştır. CYY ile planlanan ön işlem prosesinin optimizasyonunun yapılmasında cevap değişkenleri olarak biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi sonuçları kullanılmıştır. Cevap değişkeni değerleri kullanılarak termo-kimyasal Ca(OH)_2 ön işlem prosesi modellenmiş, maksimum biyokimyasal metan potansiyeli açısından optimum proses koşulları tespit edilmiş ve proses optimizasyon koşullarının doğruluğunun tespit edilmesi için validasyon deneyi yapılmıştır.

Dallı darı Shawnee çeşidine uygulanan termal- Ca(OH)_2 ön işlemin metan üretimi üzerine etkisini tespit edebilmek için termal- Ca(OH)_2 ön işlem ile muamele edilen numuneler kullanılarak 56 gün süren BMP testi yapılmıştır. BMP testleri sonucunda elde edilen en yüksek metan miktarı, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 16 saat reaksiyon süresi, %0 Ca(OH)_2 konsantrasyonu ve %3 KM miktarında 231,41 mL CH_4 /gUKM olarak tespit edilmiştir. Ön işlem yapılmayan ham dallı darı örneği ile yapılan BMP testi sonucunda bu

değer 217,1 mL BMP/gUKM olarak elde edildi. Ön işlem uygulanmış BMP'nin ham dallı darı ile karşılaştırıldığında artışı %6,2 olarak hesaplandı.

Design Expert programı yardımıyla yapılan modelleme işleminde BMP için R^2 değeri 0,8572 olarak hesaplanmıştır. Ön işlemin optimizasyonunda maksimum metan üretebilmek için optimum ön işlem koşulları tercih edilmiştir. Bu koşulların 6 saat reaksiyon süresi, %3 katı madde miktarı, %0 Ca(OH)_2 konsantrasyonu ve 100°C reaksiyon sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. Bu koşulların validasyon deneyi sonucunda ise %16,51 hata payı ile 248,77 mL BMP/gUKM olarak bulunmuştur. İkinci optimizasyonda ise girdileri minize ederek üretilebilecek maksimum metan miktarı bulunmak istemiş ve bunun için en uygun ön işlem koşulları tespit edilmiştir. Bu koşulların 6 saat reaksiyon süresi, %3 katı madde miktarı, %0 Ca(OH)_2 konsantrasyonu ve $53,5^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığı olduğu bulunmuştur. Yapılan validasyon deneyi sonucunda %5,52 hata payı ile üretilen metan miktarı 220,5 mL BMP/gUKM olarak bulunmuştur. Ölçülen BMP değerinin hata yüzdesi optimizasyonundaki yüzdeye göre yüksek çıksa da yüzde oranının kabul edilebilir ve modelin kullanılabilir olduğu düşünülmektedir.

Dallı darı ve tavuk gübresi ko-fermantasyonu ile üretilebilecek teorik metan miktarını bulabilmek için Buswell eşitliği kullanılmıştır. Dallı darı ve tavuk gübresinin ko-fermantasyonunda yedi karışım oranı belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre bu karışım oranları dikkate alınarak teorik BMP değerleri belirlenmiştir. En yüksek teorik BMP değerine (437 mL $\text{CH}_4/\text{g UKM}$) tavuk gübresinin olmadığı karışımda ulaşılmıştır.

Enerji bitkisi dallı darıya uygulanan termo-kimyasal Ca(OH)_2 ön işlem ve anaerobik parçalanma prosesleri ile metan üretiminin zenginleştirilmesinin hedeflendiği bu doktora tezinde, optimum ön işlem proses koşullarının belirlenmesi, literatürde yer alan boşluğun doldurulması ve anaerobik teknolojilerin geliştirilmesine ışık tutulması sağlanmıştır. Ayrıca enerji bitkisi ve tavuk gübresinin ko-fermantasyonu ile biyokimyasal metan üretim miktarının artırılması, atık değerlendirilerek enerji üretilmesi ve her iki atığın ko-fermantasyon prosesinin incelenmesi literatüre katkı olmuştur.

ANAHTAR KELİMELEER: Dallı darı, Kalsiyum Hidroksit Ön işlemi, Biyokimyasal Metan Potansiyeli

JÜRİ: Prof. Dr. Can ERTEKİN

Prof. Dr. Ahmet KÜRKLÜ

Prof. Dr. Recep KÜLCÜ

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Prof. Dr. Kamil EKİNCİ

ABSTRACT

INVESTIGATION OF METHANE PRODUCTION FROM SWITCHGRASS TO INCREASE THE AMOUNT OF METHANE BY CO-FERMENTATION

Haşmet Emre AKMAN

PhD. Thesis in Department of Agricultural Machinery and Technology Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Can ERTEKİN

February 2019, 92 pages

Fossil resources, which are depleted day by day, lead researchers and energy producers to new energy sources. At the same time, the use of fossil fuels for many countries brings them significant disadvantages such as external dependence, import costs and environmental problems. As a result of these developments, the importance of renewable energy sources is increasing and developed countries are devoting great resources to R & D studies in this regard.

As is known, in terms of Turkey is largely dependent on foreign sources of energy. 75% of the energy consumed is imported (DB, 2016). Therefore, high energy crops, as energy sources, have started to increase in our country as well as all over the World. The studies to be carried out on switchgrass plants, is one of the solutions to the problem of energy supply which is the most important foreign exchange expense of our country, and it is important to provide alternative feed source opportunities in terms of animal husbandry in addition to energy of the same product.

Within the scope of this doctoral thesis, it is aimed to optimize the pre-treatment of thermo-chemical (Calcium hydroxide- $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (lime) process to increase the amount of biochemical methane potential that can be produced from switchgrass plant. For this purpose, thermo-chemical $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pretreatment assays were performed with the Response Surface Method (RSM) used for the analysis, modeling and optimization of engineering problems. Biochemical methane potential (BMP) test results were used as response variables in the optimization of the pretreatment process planned with RSM. Thermo-chemical $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pretreatment process was modeled using the response variable values, optimum process conditions were determined for maximum biochemical methane potential and validation test was performed to determine the accuracy of process optimization conditions.

In order to determine the effect of thermal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pretreatment applied to branched Shawnee varieties on methane production, 56-day BMP test was performed by using thermal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pretreated samples. The highest amount of methane obtained as a result of BMP tests was at 100 °C reaction temperature, 16 hours reaction time, 0% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration and 3% SM amount as 231.41 mL CH_4 /gVS. As a result of BMP test with crude switchgrass without pretreatment, this value was obtained as 217.1 mL CH_4 /gVS. After pretreatment BMP increasement was calculated as 6.2% compared to raw switchgrass.

In the modeling process performed with the help of Design Expert program, the value of R^2 for BMP was calculated as 0,8572. Optimal pre-treatment conditions were preferred to produce maximum methane in the optimization of pretreatment. These conditions were determined to be 6 hours reaction time, 3% solid matter, 0% Ca(OH)_2 concentration and 100 °C reaction temperature. The validation test of these conditions was found as 248.77 mL CH_4 /gVS with an error of 16.51%. In the second optimization, the maximum amount of methane produced by minimizing the inputs and the most suitable pre-treatment conditions were determined. These conditions were found to be 6 hours reaction time, 3% solid matter, 0% Ca(OH)_2 concentration and 53.5 °C reaction temperature. As a result of the validation test, the amount of methane produced with an error of 5.52% was found as 220.5 mL CH_4 /gVS. Although the percentage of error measured for BMP is higher than the percentage of optimization, it is considered that the this ratio is acceptable and the model is usable.

Buswell equation was used to find the amount of theoretical methane that could be produced by co-fermentation of switchgrass and chicken manure. Seven mixing ratios were determined in the co-fermentation of switchgrass and chicken manure. According to the results of the elemental analysis, theoretical BMP values were determined by considering these mixing ratios. The highest theoretical BMP value (437 mL CH_4 /gVS) was reached in the mixture without chicken manure.

Thermo-chemical Ca(OH)_2 pretreatment and anaerobic digestion processes applied to energy plant switchgrass were aimed to enrich the methane production. In this study, optimum pre-treatment process conditions were determined. In addition, increasing the amount of biochemical methane production by co-fermentation of energy plant and poultry manure, producing energy by evaluating waste and examining the co-fermentation process of both wastes have contributed to the literature.

KEYWORDS: Switchgrass, Calcium Hydroxide Pretreatment, Biochemical Methane Potential

COMMITTEE: Prof. Dr. Can ERTEKİN

Prof. Dr. Ahmet KÜRKLÜ

Prof. Dr. Recep KÜLCÜ

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Prof. Dr. Kamil EKİNCİ

ÖNSÖZ

Türkiye'nin artan nüfus ve gelişen pazar payı ile birlikte önümüzdeki yıllarda daha da büyüyeceği ön görülmektedir. Sanayinin büyümesiyle doğru orantılı olarak artacak enerji talebinin belli bir noktadan sonra konvansiyonel enerji kaynaklarıyla karşılanmasının maddi ve çevresel maliyetinin yüksek olacağı düşünülmektedir. Bu nedenlerle enerji ihtiyacını karşılamak için yürütülen politikalardan birisi de yerli ve yenilenebilir kaynaklara öncelik tanımadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında bulunan biyokütle enerjisi, bir tarım ülkesi olan Türkiye’de göz ardı edilmeyecek bir potansiyele sahiptir. Ülkemizin petrol ihtiyacının %92’sinin ithalat yolu ile karşılanması ve dışa bağımlılık ekonomimizi olumsuz etkilemektedir. Aslında bu durum enerji güvenliği açısından riskli olan tüm ülkelerin sorunudur. Bu kapsamda, dünyada tarımsal tabanlı olan biyodizel, biyoetanol, biyokütle ve biyogaz gibi biyoyakıtların geliştirilmesi stratejik öneme sahiptir.

Ülkemizde yetiştiricisine yeni başlanılan dallı darı (*Panicum Virgatum*), Dünya’da biyoyakıt üretimi amacıyla dikkati çeken güncel bir bitkidir. Ülkemizde bu bitkiyle ilgili olarak yapılmış az sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır ve bu çalışmalar dallı darının biyoyakıt özelliklerinin araştırılmasına odaklanmamıştır. Bu bitki türünün ülkemizde çiftçi bazında tarımının gerçekleştirilmesi halinde, önümüzdeki yıllarda enerji kaynağı olması nedeniyle enerji üretimi, silaj bitkisi olması nedeniyle hayvan beslenmesi ve kuvvetli kök yapısına sahip olması nedeniyle de toprak muhafazası açısından önemli kazanımlar sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında lignoselülozik yapıya sahip Shawnee dallı darı türünden üretilebilecek biyokimyasal metan potansiyeli miktarının artırılması amacıyla termo-kimyasal Ca(OH)_2 ön işlem prosesinin optimize edilmesi planlanmıştır. Tez kapsamında termo-kimyasal Ca(OH)_2 ön işlem proses koşullarının maksimum biyokimyasal metan üretimi amacıyla optimize edilmesinde mühendislik problemlerinin analizi ve optimizasyonu için kullanılan, matematiksel ve istatistiksel metotların toplamını içeren Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) kullanılmıştır. Bu kapsamda tez çalışmasının amacı, istatistiksel deneysel tasarım metodu olan cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım kullanılarak Shawnee türü dallı darıya uygulanacak termo-kimyasal Ca(OH)_2 ön işlem prosesi için optimum proses koşullarının saptanması, ön işleminin biyogaz üretim verimi üzerine etkilerinin incelenmesi ve en düşük maliyetle en yüksek biyokimyasal metan üretim veriminin elde edildiği ön işlem koşullarının tespit edilerek proses optimizasyonunun yapılmasıdır.

Doktora tez çalışması süresince öncelikle bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren ve destekteğini hiç esirgemeyen danışman hocamlarım Prof.Dr. Can ERTEKİN, Prof.Dr. Osman YALDIZ ve Prof. Dr. N. Altunay PERENDECİ’ye, Tez İzleme Komitesinde bulunan ve çözüm önerileriyle destekleyen Prof. Dr. Ahmet KÜRKÜ ve Prof. Dr. Recep KÜLCÜ’ye sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında destek ve yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR’a, Arş. Gör. Fatih YILMAZ’a, Çevre Yüksek Mühendisi Alper BAŞAR’a, Hilal ÜNYAY ve tüm Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Çevre Biyoteknolojisi Laboratuvarında çalışan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, Değerli Öğretim Elemanlarına, her türlü destekleriyle hep yanımda olan arkadaşlarım Arş. Gör. Mete YİĞİT ve Arş. Gör. Hasan YILMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Beni bugünlere getiren, sonsuz özveri ve olanakları sağlayan, her zaman sevgisini ve desteklerini hissettiğim aileme ve özellikle anneme derin duygularıyla teşekkür ederim.

Herşeyimi paylaştığım, benden hiçbir zaman sevgisini ve desteğini eksik etmeyen eşim Ecehan AKMAN'a ve varlığı ile her zaman güç veren oğlum Alp AKMAN'a sevgiyle teşekkür ederim.



AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Dallı Darıdan Üretilebilecek Metan Miktarının Artırılması için Ön İşlem ve Tavuk Gübresi ile Ko-Fermentasyonunun İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak bulunduğunu belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

08/Şubat/2019

Haşmet Emre AKMAN



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ	vi
AKADEMİK BEYAN	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu	3
2.2. Biyokütle Enerjisi	4
2.3. Biyokütle Çevrim Teknolojileri.....	6
2.3.1. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri	7
2.3.2. Fizikokimyasal dönüşüm yöntemleri	8
2.3.3. Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri.....	9
2.4. Lignoselülozik Biyokütle.....	11
2.5. Lignoselülozik Materyallerden Biyogaz Üretimi ile İlgili Literatür Taraması	12
2.6. Dallı Darı’dan Anaerobik Proseslerle Biyogaz Üretimi ile İlgili Literatür Taraması	21
2.7. Dallı Darı’ya Uygulanan Ön İşlem Prosesleri ile İlgili Literatür Taraması	31
2.8. Deneysel Proseslerin Optimizasyonu	35
2.8.1. Cevap yüzey yöntemi	35
2.8.2. Merkezi kompozit tasarım.....	36
2.8.3. Cevap yüzey yönteminde model seçimi	37
3. MATERYAL VE METOT	39
3.1. Dallı Darı Çeşitlerine ait Numunelerin Analiz için Hazırlanması	39
3.2. Dallı Darının Karakterizasyon Analizleri	40
3.2.1. Toplam katı madde (TKM) analizi.....	41
3.2.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi	41
3.2.3. Van soest fraksiyonları (selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU))	41
3.2.4. Asitte çözünmeyen lignin ve asitte çözünen lignin	41

3.2.5. Toplam indirgen şeker analizi	42
3.2.6. Toplam şeker analizi	42
3.2.7. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipid) analizi	42
3.2.8. Toplam kjeldahl azotu (TKN)	43
3.2.9. Çözünmüş protein analizi	43
3.2.10. Toplam karbon (TK), inorganik karbon (IK) ve toplam organik karbon (TOK) analizleri	43
3.2.11. Elementel kompozisyon (CHNS) analizleri	43
3.2.12. İz element analizleri	43
3.2.13. Alt ve üst ısı değer analizleri	44
3.3. Karakterizasyon Analizlerinde Kullanılan Ekipmanlar	44
3.4. Elek Analizi	45
3.5. Dallı Darıya Uygulanacak Ön işlem Prosesi (ÖİP) ve Optimizasyonu	46
3.6. Merkezi Kompozit Tasarım Yönteminin Uygulanması	46
3.7. Termal – Ca(OH) ₂ Ön İşlem Prosesi ve Ön İşlem Etkinliğinin Belirlenmesi	47
3.8. Biyokimyasal Metan Potansiyeli Testi (BMP)	49
3.8.1. Makro ve mikro element ile NaHCO ₃ çözeltileri	51
3.8.2. Anaerobik aşı çamur	51
3.8.3. Biyogaz hacmi ve gaz kompozisyonunun belirlenmesi	52
3.8.4. Üretilen metan miktarının hesabı	53
3.8.5. Aşı çamur ve glukoz kontrol BMP değeri	54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	55
4.1. Karakterizasyon Analiz Sonuçları	55
4.2. Termal Ca(OH) ₂ Ön İşlem Sonuçları	58
4.2.1. Termal Ca(OH) ₂ ön işlemin pH üzerine etkisi	58
4.2.2. Termal Ca(OH) ₂ ön işlemin çözünmüş şeker üzerine etkisi	60
4.2.3. Termal Ca(OH) ₂ ön işlemin BMP üzerine etkisi	64
4.3. Termal-Ca(OH) ₂ Ön İşlem Model Sonuçları	68
4.4. Termal-Ca(OH) ₂ Ön İşlemin Metan Üretimi için Optimizasyon ve Validasyonu	75
4.5. Tavuk Gübresi-Dallı Darı Ko-Fermentasyon Teorik Sonuçları	77
5. SONUÇLAR	79
6. KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrad derece
Ej	: Egzajoule
cm	: Santimetre
kg	: Kilogram
kW	: Kilowatt
m ³	: Metreküp
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
sa	: Saat
sn	: Saniye

Kısaltmalar

AIL	: Asitte Çözünemeyen Lignin
ANOVA	: Varyans Analizi
ASL	: Asitte Çözünebilen Lignin
BMP	: Biyokimyasal Metan Potansiyeli
CYY	: Cevap Yüzey Grafiği
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
çİndŞeker	: Çözünmüş İndirgen Şeker
pH	: Power of Hydrogen (Hidrojenin Gücü)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
VS	: Uçucu Katı
CH ₄	: Metan

UYA	: Uçucu Yağ Asidi
d	: Gün
g	: Gram
HBS	: Hidrolik Bekleme Süresi
KM	: Katı Madde
C/N	: Karbon/Azot Oranı
dk	: Dakika
CSTR	: Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör
°C/dk	: Derece/dakika
DPAR	: Aşağı Akışlı Anaerobik Reaktör
UASB	: Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör
PFR	: Tıpa Akışlı Reaktör
ASBR	: Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör
SS-AD	: Katı Hal Anaerobik Fermentasyon
L-AD	: Sıvı Hal Anaerobik Fermentasyon
METP	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol
OECD	: Ekonomik İş Birliği ve Kalkınma Teşkilatı
TKM	: Toplam Katı Madde
UKM	: Uçucu Katı Madde
çKOİ	: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
UOA	: Uçucu Organik Asit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Türkiye toplam biyokütle potansiye haritası (bepa.ygem.gov.tr).....	2
Şekil 2.1 . Türkiye'nin 2017 yılındaki elektrik üretiminin dağılımı.....	4
Şekil 2.2. Dünya biyokütle enerji kaynakları kullanım oranları.....	5
Şekil 2.3. Türkiye yenilebilir enerji kaynaklarının toplam birincil enerji kaynakları içindeki payları.....	6
Şekil 2.4. Biyokütle enerji dönüşüm yöntemleri	7
Şekil 2.5. Anaerobik arıtım mekanizması.....	10
Şekil 2.6. Örnek merkezi kompozit tasarım modeli	36
Şekil 3.1. Dallı darının ön işlem çalışmaları için öğütme ve eleme çalışmaları.....	39
Şekil 3.2. Elek analiz seti.....	45
Şekil 3.3. Ön işlem denemelerinde kullanılan deney düzeneği	48
Şekil 3.4. pH metre cihazı.....	49
Şekil 3.5. Denemelerde kullanılan BMP reaktörünün şematik gösterimi (Us, 2010).....	49
Şekil 3.6. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği	52
Şekil 3.7. Gaz kompozisyonun belirlenmesi.....	53
Şekil 4.1. Ön işlem denemeleri öncesi ve sonrası ortalama pH değerleri.....	59
Şekil 4.2. Termal– $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem deneyleri sonunda ön işlem uygulanmış numunelerin sıvı fazından ölçülen çöndürme konsantrasyonları.....	61
Şekil 4.3. Dallı darı ham numunesine göre termal– $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem uygulanan numunelerin çöndürme değişimleri (%)	62
Şekil 4.4 Termal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile muame edilen dallı darı numunelerinde ölçülen metan miktarlarının zamanla değişimi.....	66
Şekil 4.5. Termal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile muame edilen dallı darı numunelerinden üretilen metan miktarları	67
Şekil 4.6. Teorik hesaplanan BMP miktarı sonuçlarına karşı deneysel sonuçların dağılımı	71
Şekil 4.7. Reaksiyon sıcaklığı ve katı maddenin BMP cevap yüzey grafiği (a) ve kontur grafiği (b)	72

Şekil 4.8. Katı madde ve reaksiyon süresinin BMP üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği (a) ve kontur grafiği (b).....	72
Şekil 4.9. Katı madde ve Ca(OH)_2 konsantrasyonunun BMP üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği (a) ve kontur grafiği (b)	73
Şekil 4.10. Reaksiyon süresi ve Ca(OH)_2 konsantrasyonunun BMP üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği (a) ve kontur grafiği (b)	74
Şekil 4.11. Reaksiyon sıcaklığı ve Ca(OH)_2 konsantrasyonunun BMP üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği (a) ve kontur grafiği (b)	74



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Biyokütle kaynakları kullanılan çevrim teknikleri, bu teknikler kullanılarak elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları (yegm.gov.tr)	6
Çizelge 2.2. Lignoselülozik bitkilerden metan üretimi (Tübitak-114O941, 2018)	13
Çizelge 2.3. Dallı darı bitkisinden biyogaz üretimi (Tübitak-114O941, 2018).....	23
Çizelge 2.4. Dallı darı ve lignoselülozik bitkilere uygulanan ön işlem ile ilgili literatürde bulunan çalışmalar (Tübitak- 114O941, 2018).....	32
Çizelge 3.1. Dallı darı çeşitlerine ait numunelerin karakterizasyon analizlerinin yapılmasında kullanılan ekipmanlar	44
Çizelge 3.2. Termo-kimyasal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem deneylerinde kullanılan değişkenler ve değişken aralıkları.....	46
Çizelge 3.3. Termal – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem prosesi için Design Expert® tarafından önerilen deney setleri	47
Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları	51
Çizelge 3.5. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları	51
Çizelge 4.1. Dallı darının karakterizasyon analiz sonuçları	55
Çizelge 4.2. Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen ön işlem deneylerive bağlı değişken sonuçları.....	69
Çizelge 4.3. BMP modeli için ANOVA test sonuçları	70
Çizelge 4.4. BMP modeli için istatistiksel analiz sonuçları.....	70
Çizelge 4.5. Minimum girdi ile maksimum BMP optimizasyonunda kullanılan şartlar ve optimizasyon sonucu	75
Çizelge 4.6. Maksimum BMP üretimi optimizasyonunda kullanılan koşullar ve optimizasyon sonucu.....	76
Çizelge 4.7. Minimum ön işlem girdisi ile maksimum BMP üretimi için termal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem validasyon deney sonuçları	76
Çizelge 4.8. Maksimum BMP üretimi için termal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem validasyon deney sonuçları.....	76
Çizelge 4.9. Dallı darı ve kanatlı hayvan gübresinin elementel analiz sonuçları	77
Çizelge 4.10. Dallı darı ve tavuk gübresinin ko-fermantasyonu için hesaplanan teorik BMP miktarı ve üst ısı değer sonuçları.....	78

Çizelge 5.1. BMP bağımlı değişkeni için model ve hesaplanan R^2 ve Adj- R^2 değerleri.....	80
---	----

Çizelge 5.2. Ön işlemin optimizasyonunda önerilen ve validasyon deneylerinde ölçülen değerler.....	81
---	----



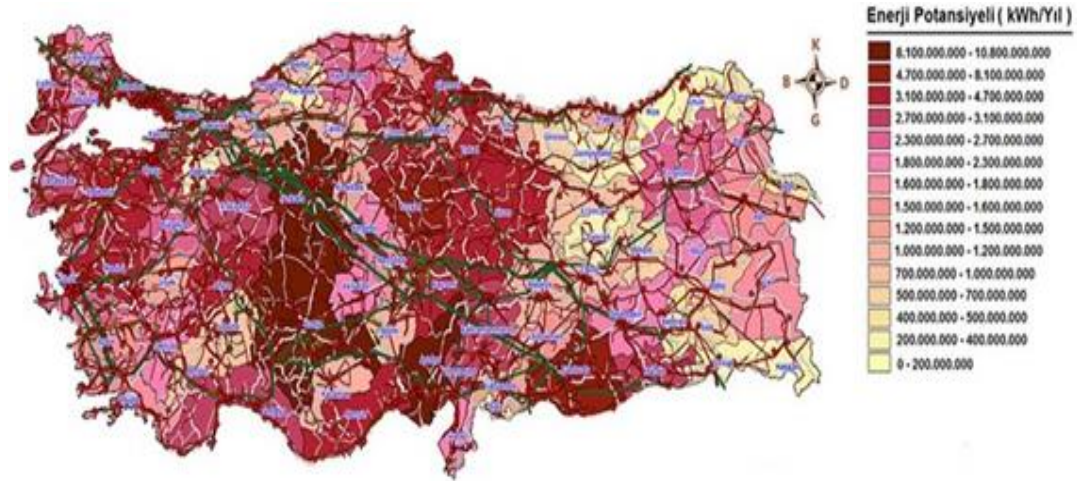
1. GİRİŞ

Türkiye'nin, Dünya'nın en hızlı büyüyen ülkeleri sıralamasında ilk 10'un arasında olmasının en önemli nedenlerinden biri olarak hızla gelişen sanayileşme gösterilmektedir (OECD 2018). Bu büyümenin artan nüfus ve gelişen pazar payı ile birlikte önümüzdeki yıllarda daha da artacağı ön görülmektedir. Ancak sanayinin büyümesiyle doğru orantılı olarak artan enerji talebinin belli bir noktadan sonra karşılanamayacağı veya maliyetinin çok yüksek olacağı düşünülmektedir.

“Sürdürülebilirlik” kavramı; yaşam kalitesini düşürmeden, düşünce tarzında değişiklik gerektiren bir yakışımı ortaya koymaktadır. Bu değişikliğin özü, tüketim toplumu olmaktan sıyrılıp, evrensel açıdan dayanışma içinde olan, çevresel yönetim, toplumsal sorumluluklar ve ekonomik çözümleri hedeflemektir. Bu açıklamalarla birlikte; enerji sektörü özelinde, sürdürülebilirliğin temel bileşenlerinden biri olan yenilenebilir enerjiden azami ölçüde yararlanma gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji ile ilgili çalışmalar, gelecek on yılda sürdürülebilir enerji için gerekli olan yenilenebilir enerji sistemlerinin hızla çoğalmasına, ekonomik büyüme yanında yeni teknolojilerin geliştirilmesine, geleceği olan yeni işlerin yaratılmasına destek olacaktır. Bu süreçte sürdürülebilir enerji altyapısının geliştirilmesiyle, Birleşmiş Milletler 2030 Sürdürülebilir Kalkınma Hedeflerinin 7. maddesi olan “Erişilebilir ve Temiz Enerji Hakkı”na ulaşmak daha kolay olacaktır. Ülkemizde ise ekonominin yumuşak karnı olarak bilinen cari açık içinde enerji ve enerji ham maddesi ithalatının yüksekliği sürdürülebilir kalkınma, rekabetçi ve güçlü bir ülke ekonomisinin inşa edilmesi hedefinin önünde büyük engel oluşturmaktadır (Vatansever 2018).

Enerji ihtiyacını karşılamak için yürütülen politikalardan birisi de yerli ve yenilenebilir kaynaklara öncelik tanımadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında bulunan biyokütle enerjisi, bir tarım ülkesi olan Türkiye’de göz ardı edilmeyecek bir potansiyele sahiptir.

Biyokütle materyali üretimi bakımından Türkiye; elverişli iklim, tarımsal alanın kullanılabilirliği ve su kaynakları özelliklerine sahiptir. Türkiye’de su ürünleri yetiştiriciliği ve gıda üretimi hariç, fotosentezden elde edilen enerjiye bağlı olarak, biyokütle enerjisinin brüt potansiyeli teorik olarak 135-150 milyon ton eşdeğeri petrol (MTEP)/yıl olarak hesaplanmakta; kayıpların düşülmesinden sonra net potansiyelin 90 MTEP/yıl olacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte, ülkenin tüm tarım alanlarının sadece biyokütle yakıt üretimi için yıl boyunca kullanılması mümkün değildir. Su ürünleri yetiştiriciliği dahil mümkün olan en fazla teknik potansiyelin 40 MTEP/yıl seviyesinde olabileceği tahmin edilmektedir. Nihayetinde ekonomik kısıtlar nedeniyle Türkiye’nin biyokütle enerjisinin ekonomik potansiyeli 25 MTEP/yıl olarak kabul edilmektedir (yegm, 2018). Türkiye, tarımsal atık ve ürün atıkları açısından bol miktarda kaynak sunmaktadır. Genel olarak, Türkiye’nin biyokütle kaynakları tarım, orman, hayvan, organik kentsel atık vb. maddelerden oluşmaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Türkiye toplam biyokütle potansiyi haritası (bepa.ygem.gov.tr)

Tarım sektörü Türkiye'nin en büyük ticaret sektörüdür. Bu sektörün, ülkenin milli gelirine, ihracatına ve endüstriyel gelişimine önemli derecede katkıları bulunmaktadır. Türkiye'de tarım sektörünün temelini oluşturan tarla bitkilerinden (buğday, arpa, tütün, pamuk, pirinç vb.) oldukça önemli miktarlarda tarımsal atık elde edilmektedir. Bu atıklar genellikle kontrolsüz bir şekilde açık havada yakılmakta veya çürümeye bırakılmaktadır. Ancak her iki durumda da çevreye büyük zarar verilmektedir. Hesaplara göre bir hektar çiftlikten orta verimli bir arazide yılda 80-100 ton yaş veya 25-30 ton kuru biyokütle elde edilmektedir. İklim açısından daha uygun olan yarı tropik bölgelerde, verim hektar başına 40 ton kuru biyokütle düzeyine ulaşmaktadır. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3.800 ila 4.300 kcal/kg arasında olup, biyokütleden üretilen enerjinin birim maliyeti açısından değerlendirildiğinde diğer yakıtlarla rekabet edebilir olduğu görülmektedir (Yorgun vd. 1998).

Lignoselülozik biyokütlenin ana bileşenlerinden olan selüloz ve hemiselüloz enzimatik hidroliz ile parçalanabilmekte, ancak diğer ana bileşen lignin, enzimlerin selüloz/hemiselülozlara erişimini engellemektedir (Eriksson vd. 2002; Berling vd. 2005). Bu nedenle, enzimatik hidroliz öncesi lignoselülozik biyokütlenin tipine bağlı olarak yüksek rijit yapıdaki selüloz–hemiselüloz–lignin ağının bozulması gerekli olabilmektedir. Yürütülen çalışmalar lignoselülozik biyokütlenin enzimatik hidrolizi öncesinde, delignifikasyon olarak tanımlanan ligninin lignoselülozik yapıdan ayrılarak çözünür hale getirilmesi prosesinin gerçekleşmesi ve bunun sonucunda enzimlerin hedef bileşene ulaşımının ve hidroliz veriminin artırılması için ön artım uygulanması gerektiğini ortaya koymuştur (Martel ve Gould 1990; Sun 2000a; Gupta ve Lee 2009).

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu

Fosil yakıt rezervlerindeki azalma, enerjinin devamlılığı için yapılan çalışmaların önemini oldukça artırmaktadır. Yapılan çalışmalar, 2040 yılına kadar küresel enerji tüketiminin %28 artacağını göstermektedir. Bu artışta büyük pay sahiplerinin ise OECD dışında kalan ve gelişmekteki ülkeler olacağı bilinmektedir. Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerin, yüksek ekonomik büyüme oranlarının enerji tüketimlerini artıracığı açıktır. Çin ve Hindistan’ın son yıllardaki büyüme oranları ve enerji tüketimlerine bakıldığında, OECD ülkelerinin enerji tüketimlerinin oldukça üzerinde olduğu ve bunun gelecek yıllarda daha artacağı görülmektedir (Bilirgen 2018).

Enerji sektöründeki ekonomik ve coğrafi dengeler, enerji pazarındaki değişimlere ayak uydurmak için geniş yelpazede çözümler üretme mecburiyetini ortaya koymaktadır. Enerji politikaları, yeni teknolojiler ve yenilenebilir enerji, enerji piyasasının gündemindeki öncelikli konular olarak ortaya çıkmaktadır. Senaryoların gerçekleşmesi halinde, yenilenebilir enerjinin en hızlı büyüyen enerji kaynağı olacağı ön görülmektedir. Avrupa yenilenebilir enerji üretiminde dünyada liderliği elinde tutmaktadır. Ülkelerin, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesine rağmen, petrol, kömür ve doğalgaz 2040 yılına kadar ana enerji kaynağı olarak devam edecek ve 2040 yılındaki dünya enerji tüketiminin %77’si hala bu yakıtlardan sağlanacaktır. Doğalgazın bu fosil kaynaklı yakıtlar arasında en büyük paya sahip olacak enerji kaynağı olması beklenmektedir. 2017 yılında, dünya enerji tüketiminin %33’ünü petrol bazlı yakıtlar oluştururken, 2040’da bu oran küçük bir düşüşle %31 seviyelerine gelecektir (Bilirgen 2018).

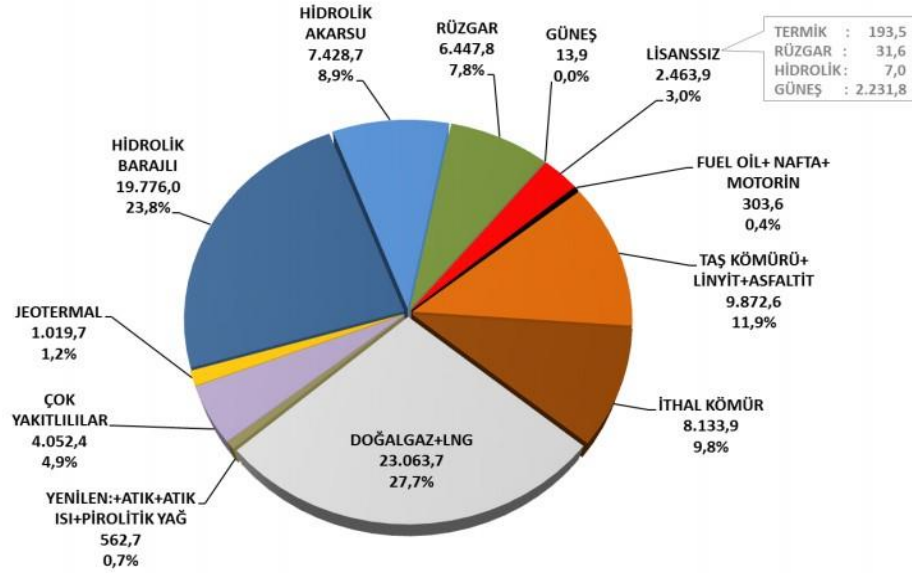
2018-2040 yılları arasında nükleer enerji kullanımının, dünyada 1,5 kat artacağı ve en hızlı gelişen ikinci enerji kaynağı olacağı ön görülmektedir. Enerji ihtiyacının artması, piyasadaki arz ve talebi değiştirmektedir. Enerjide dışa bağımlılığı olan ülkeler, bu bağımlılıktan kurtulmak ve ekonomik olarak enerjiye harcadığı payı düşürmek açısından nükleer enerjiye büyük önem vermektedirler. Bunun yanında fosil yakıt kullanımının devamlılığı yüzünden sınırlara yaklaşılmaması ve dramatik uyarılar vermeye başlayan iklim değişikliği, ülkelere kendi enerji döngülerini bir an önce yeniden planlaması gerektiğinin sinyallerini vermektedir. İklim değişikliği için üretilen çözümler, enerji kaynaklarını seçeneklendirmeyi değil, enerji tüketimini azaltacak ve verimliliğini artıracak önlemler üzerine odaklanmaktadır (Bilirgen 2018).

2017 yılında Türkiye elektrik enerji tüketimi bir önceki yıla göre %5,6 oranında artarak 294,9 milyar kWh, elektrik ise %7,7 oranında artarak 295,5 milyar kWh’e ulaşmıştır. Elektrik tüketimi için yapılan senaryolarda 2023 yılında ortalama yıllık %4,8 artışla 385 milyar kWh’e ulaşması ön görülmektedir (ETKB 2018).

2017 yılında toplam elektrik üretim kapasitemizde 6.703 MW’lık artış yaşanmış olup kurulu gücümüz 2017 yılı sonunda 85.200 MW’a ulaşmıştır. 2017’deki elektrik üretimimizin, %37’si doğalgaz, %33’ü kömür, %20’si hidrolik enerji, %6’sı rüzgâr, %2’si jeotermal enerji ve %2’si diğer kaynaklardan elde edilmiştir (ETKB 2018).

2017 yılı sonunda kurulu gücümüzün kaynaklara göre dağılımı; %32,0’ı hidrolik enerji, %27,2’si doğal gaz, %21,9’u kömür, %7,6’sı rüzgâr, %4,0’ı güneş, %1,2’si

jeotermal ve %5,9'u ise diğer kaynaklar şeklindedir. Ayrıca, ülkemizde elektrik enerjisi üretim santrali sayısı, 2017 yılı sonu itibarıyla 5.021'e (Lisanssız santraller dahil) yükselmiştir (Şekil 2.1). Mevcut santrallerin 628 adedi hidroelektrik, 41 adedi kömür, 207 adedi rüzgâr, 40 adedi jeotermal, 286 adedi doğal gaz, 3.616 adedi güneş, 203 adedi ise diğer kaynaklı santrallerdir (ETKB 2018).



Şekil 2.1 . Türkiye'nin 2017 yılındaki elektrik üretiminin dağılımı

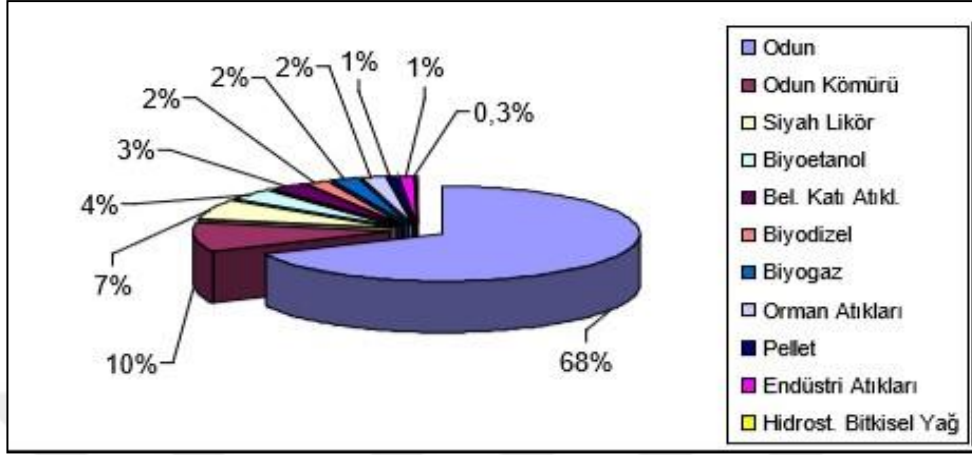
2.2. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, biyolojik kökenli, 100 yıldan daha az bir zamanda yenilenebilen, fosil olmayan organik madde olarak tanımlanmaktadır. Farklı bir tabirle biyokütle; yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış canlılardan oluşan fosilleşmemiş biyolojik ürünlerin genel tanımıdır. Yapısında karbonhidrat bileşikleri bulunan hayvansal ve bitkisel tüm organik ürünlerden elde edilen enerji biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır (İlleez 2018).

Bitkisel biyokütle, fotosentez yardımıyla enerjiyi depolamakta ve verimi %1'i geçmemektedir. 2016 yılında dünyada birincil enerji tüketiminin %62'si fosil yakıtlardan karşılanmış ve 13.147,3 MTEP olarak gerçekleştirmiştir (BP 2017). Dünya yüzeyine gelen güneş ışınımının ortalama 1000 W/m^2 olduğu düşünülürse, 2016 yılında fosil yakıtlardan elde edilen enerji, güneş ışınımının %0,01'ine denk gelmektedir. Fotosentez yoluyla depolanan enerji ise yıllık küresel enerjinin 10 katı kadardır. Bu enerjinin ise %1,5 bile kullanılmamaktadır. Bitkisel biyokütle genel olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana maddeden oluşan yapıdır. Bu yapılar C, H, O'den oluşmaktadır. Hayvansal kökenli biyokütle ise protein ve yağlardan oluşmaktadır. Bitkisel kökenlilerden farklı miktarlarda olmak üzere bu yapılar da C, H ve O'den oluşmaktadır (İlleez 2018).

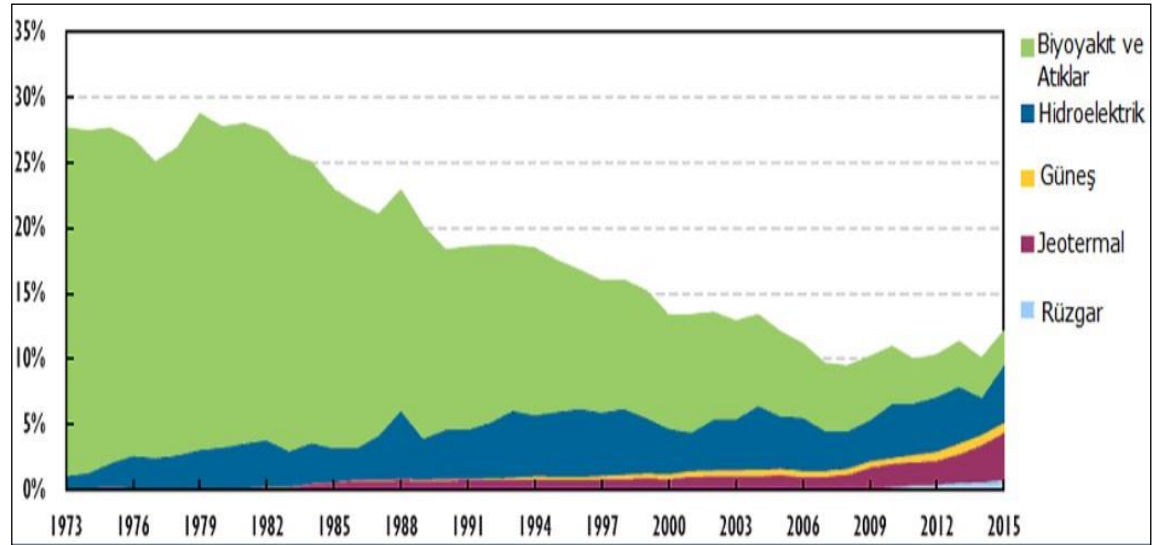
Dünyada yıllık oluşan biyokütlenin yaklaşık %0,5'i insanlar için besin kaynağı olarak kullanılmaktadır. Enerji tüketimi bakımından biyokütle, dünyadaki 13.147,3 MTEP'le enerji ihtiyacının yaklaşık %10-11'ini karşılamaktadır. Bu değer, gelişmekte olan ülkelerde %35-50 oranına yükselmektedir. Bu ülkelerin kırsal kesimlerinde ise %90'a kadar ulaşmaktadır. Gelişmiş ülkelerde bu oran %3'e gerilemiştir. Fakat biyokütle

enerjisinin desteklendiği, Avusturya, Finlandiya, İsveç gibi ülkelerde bu oran %15-20 olabilmektedir. Dünyadaki odunsu biyokütle, sanayi, kasaba ve şehirler için elektrik, ısı ve sıvı biyoyakıt üretimi için kullanılabilmektedir (Şekil 2.2) (World Energy Council 2016).



Şekil 2.2. Dünya biyokütle enerji kaynakları kullanım oranları

Türkiye'ye baktığımızda ise toplam enerji ihtiyacının 2002 yılında %10'u biyokütle enerjisiyle karşılanabildiği görülmüştür. Bu değer 1980'de %20 iken, 1998'de %10'a kadar düşmüştür. 2002 yılında biyokütle enerjisi potansiyeli 16–32 MTEP arasında, hayvansal atıkların potansiyeli ise 2,3 MTEP olarak hesap edilmiştir. Bu yıllarda toplam enerji tüketiminin %37'sini evsel tüketimde biyokütle enerjisinin payı ise yaklaşık %52 olmuştur (Eryaşar 2007). 2015 yılında Türkiye'de yenilenebilir enerji 15,7 MTEP ile toplam birincil enerji ihtiyacının %12,1'ini oluşturmuştur. Yenilenebilir enerji kaynakları arzı ve toplam birincil enerji arzına oranları ise; biyokütle enerjisi 3,3 MTEP ile %2,5, hidroelektrik enerji 5,8 MTEP ile %4,4, jeotermal enerji 4,8 MTEP ile %3,7, güneş enerjisi 1 MTEP ile %0,7 ve rüzgâr enerjisi 1 MTEP ile %0,8 olarak gerçekleşmiştir. Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam birincil enerji arzındaki payı 2005'ten itibaren düşüş göstermiş, 2015'te ise 2005 seviyesine tekrar ulaşmıştır. Bu düşüşün ana nedeni olarak, biyoyakıtların ve atıkların aynı dönemde %39,3 oranında azalış göstermesinin yanı sıra doğal gaz ve kömür kullanımında da güçlü bir artışın olması gösterilmektedir (Şekil 2.3) (International Energy Agency 2016).



Şekil 2.3. Türkiye yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam birincil enerji kaynakları içindeki payları

2.3. Biyokütle Çevrim Teknolojileri

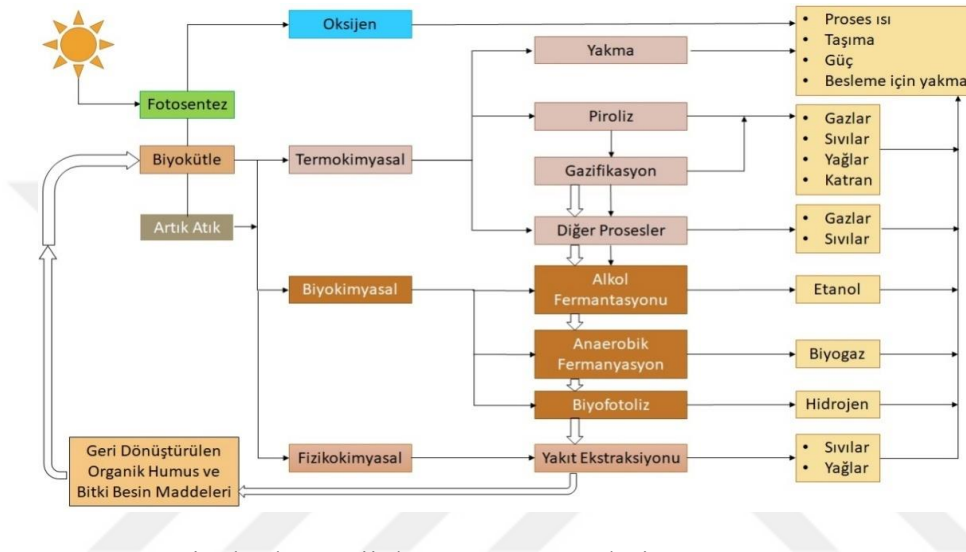
Biyokütle direkt yakıt olarak kullanılabilir ya da farklı katı, sıvı veya gaz formundaki biyoyakıtlara dönüştürülebilmektedir. Bu biyoyakıtlar elektrik üretiminde, ısıtma, soğutma ve endüstriyel süreçler için kullanılabilir. Biyokütle enerjisi, klasik ve modern yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Klasik yöntemde, bitki ve hayvan atıkları gibi biyokütle materyallerinin doğrudan yakılmasıyla enerji sağlanmaktadır. Özellikle az gelişmiş ülkelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Modern yöntemde ise, hayvansal ve tarımsal atıklar, organik içerikli evsel, kentsel ve endüstriyel atıklar, atık sular, enerji bitkileri, enerji ormancılığı ürünleri, orman atıkları, sucul ekosistemlerde yetişen alg ve yosun gibi canlılar gibi biyokütle materyallerinden dönüşüm yöntemleri ile proses ısısı, elektrik ve sıvı ya da gaz yakıt elde etmek mümkün olmaktadır. Çizelge 2.1'de biyokütle kaynakları kullanılan çevrim teknikleri, bu teknikler kullanılarak elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları verilmiştir (World energy 2016).

Çizelge 2.1. Biyokütle kaynakları kullanılan çevrim teknikleri, bu teknikler kullanılarak elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları (yegm.gov.tr)

Biyokütle	Dönüşüm Yöntemi	Yakıtlar	Kullanım Alanları
Orman Atıkları	Havasız Çürütme	Biyogaz	Elektrik Üretimi
Tarım Atıkları	Piroliz	Etanol	Isınma, ulaşım araçları
Enerji Bitkileri	Doğrudan Yakma	Hidrojen	Isınma
Hayvansal Atıklar	Fermantasyon, Havasız Çürütme	Metan	Ulaşım araçları, Isınma
Çöpler	Gazlaştırma	Metanol	Uçaklar
Algler	Hidroliz		Sentetik yağ, Roketler
Enerji Ormanları	Biyofotoliz	Motorin	Ürün Kurutma
Bitkisel ve	Esterleşme	Motorin	Ulaşım Araçları,
Hayvansal Yağlar			Isınma, Seracılık

Dünyada klasik biyokütle kullanımı yaklaşık 55 ± 10 EJ/yıl, modern biyokütle kullanımı ise yaklaşık 10 EJ/yıl olarak gerçekleşmektedir. Dünyada enerji tarımıyla elde edilecek potansiyel, gıda ihtiyacını riske atmadan 800 EJ olarak hesaplanmaktadır. 2016 yılı dünya enerji tüketiminin yaklaşık 550 EJ olduğu düşünülürse, enerji tarımıyla elde edilecek potansiyelin, gıda ihtiyacını riske atmadan tüm enerji ihtiyacının karşılanabilmesi teorik olarak mümkün gözükmemektedir (Eryaşar 2007).

Biyokütle çevrim teknolojileri, genel olarak termokimyasal, fizikokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm yöntemleriyle yapılmaktadır. Şekil 2.4.'de biyokütle enerji dönüşüm yöntemleri verilmiştir (İşler 2012).



Şekil 2.4. Biyokütle enerji dönüşüm yöntemleri

2.3.1. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri

2.3.1.1. Doğrudan yakma

Biyokütlenin doğrudan yanma işlemi, uygun hava ortamı oluşturularak, sıcak baca gazlarına dönüştürülmesi işlemi olup, bu gazlar yardımıyla su buharı üretilmektedir. Üretilen buhar türbininde elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Enerji üretilmesi konusundaki en eski yöntemlerden biri olan biyokütlenin doğrudan yakma işlemi çok verimli olmamasına rağmen, son dönemlerde verimi arttırmak için modern yakma sistemleri geliştirilmektedir. Modern yakma sistemlerinde ısı gücü birkaç kW'dan MW düzeyine kadar çıkartılabilmektedir (İllez 2018).

2.3.1.2. Gazlaştırma

Biyokütle yüksek sıcaklık uygulanarak biyokütlenin kısmen okside edilmesi ve yanabilir bir gaz karışımına dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz ve karbonizasyon işlemi gazlaştırmanın ısı parçalanma olayıdır. Gaz üretimi bu işlemlerin yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi ile oluşmaktadır. Sonuçta oluşan gaz yakıt, buhar ve ısı üretmek için yakılmakta ya da türbinler yardımıyla elektrik üretilmektedir. Biyokütle, yüksek miktarda uçucu madde içeriğine sahiptir. Kömürün uçucu madde oranı %30-45 arasında değişirken, odunda bu değer %70-90'a ulaşmaktadır. Biyokütle olarak kullanılan

ürünlerin gazlaştırılması ile meydana gelen katı maddeler etkili reaktiviteye sahiptir ve çabucak gazlaşmaktadır. Piroliz oluşması için ihtiyaç duyulan ısı, çoğunlukla gazın yakılması sonucu oluşmaktadır. Beslemede kullanılan ürünler, ısıtma süresi, üreteçte bekleme zamanı ve piroliz sıcaklığı gibi etkenlere göre değişen miktarlarda yağlı sıvı, katı madde, katran ve su buharı oluşmaktadır (Türe 2001).

2.3.1.3. Piroliz

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda 900°C'ye kadar ısıtılması sonucu fiziksel ve kimyasal bozunma işlemidir. Bu işlem sonucunda, ticari olarak kullanılmak üzere, yakıt, solvent ve biyokütle kaynaklı ürünler oluşmaktadır (Li vd. 2017).

Yavaş piroliz, biyokütlenin enerji içeriğini arttırmak ve daha kıymetli ürünlere dönüştürmek için oksijensiz ortamda uzun süre bekletilerek ısı parçalanma işlemidir. Yavaş piroliz, genellikle odun kömürü üretiminde kullanılmaktadır. Havasız ortamda ısıtılan odun, bir süre sonra parçalanarak uçucu bileşenlere ve karbonize katı ürün haline gelmektedir (Özyurtkan 2006).

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıkta daha kısa bir zamanda gerçekleşen ısı parçalanmadır. Bu süreçte biyokütle, oksijensiz bir ortamda hızla ısıtılmakta ve parçalanma neticesinde meydana gelen gazlar yoğunlaşarak sıvıya dönüşmektedir. Bu sıvı ürün piroliz sıvısı, biyo-petrol, biyo-yakıt, piroliz yağı, odun sıvısı ve odun yağı gibi birçok şekilde tanımlanabilmektedir. Bu ürünler, benzin, dizel yakıtı üretimi ve çeşitli kimyasalların oluşumuna katkı maddeleri olarak kullanılabilmektedir (Bridgwater 2000).

Yavaş piroliz sonucunda biyokömür, hızlı piroliz sonucunda ise yüksek verimli sıvı materyal elde edilebilmektedir. Oluşan sıvı materyal yapılabilecek iyileştirmelerle kalorisi yüksek, depolanabilir ve taşınabilir olması sebebiyle petrol yakıtlarına eş değer olabilecek bir yakıt haline getirilmektedir (Li vd. 2017).

2.3.2. Fizikokimyasal dönüşüm yöntemleri

Bitkisel yağların transesterifikasyon reaksiyonu yardımı ile monohidrik bir alkol (etanol veya metanol) ve katalizör (asidik ve bazik katalizörler ile enzimler) yardımıyla biyodizel ve gliserini meydana getirmesidir. Bitkisel yağların, dizel yakıt gibi kullanılabilmesi için dizel yakıtın viskozite, yoğunluk ve ısı değerlerini yakalaması gerekmektedir. Motorinin yoğunluğu ve viskozitesinin bitkisel yağlara göre düşük olmasından dolayı yakıtın atomize ve basınç artışına ulaşamamasına sebep olmaktadır. Yoğunluk ve viskozite esterleşme yardımıyla düşürülebilmektedir. Bu düşüş, yoğunluk için çok yüksek olmamasına rağmen viskozite için 10 kata kadar çıkmaktadır. Transesterifikasyon işlemi vizkozitenin düşürülmesinde en yaygın kullanılan yöntemdir (Dağdelen ve Yüksel 2016).

Biyodizel üretimde hammadde olarak ayçiçeği, aspir, soya, kanola, palm ve kullanılmış yağlarla birlikte hayvansal yağlar, katalizör olarak alkali katalizörler, alkol olarak da metanol kullanılmaktadır. Biyodizel üretiminde dikkat edilmesi gereken yakıtın saflık derecesidir ve bu değer %99'un üzerinde olmalıdır (İlleez 2018).

2.3.3. Biyokimyasal dönüşüm yöntemleri

2.3.3.1. Alkol fermantasyonu

Etil alkol fermantasyonu, solunumda oksijen kullanmayan canlılar için bir fermantasyon biçimidir. Karbonhidratlar bu işlemde, etil alkol üretmek için mayalanmaktadır. Biyoetanol ise şekerin mikroorganizmayla fermantasyonundan meydana gelen bir enerji kaynağıdır. Dünyada biyoetanol üretimi şeker kamışı ya da mısırdan yapılmaktadır. Bununla beraber son yıllarda maliyetleri düşürmek amacıyla selüloz içeriği yüksek olan tarımsal atıklardan da biyoetanol üretimi artmıştır (İlleez 2018).

2.3.3.2. Biyofotoliz

Oksijen ve hidrojen elde etmek amacıyla mikroskobik alglerden güneş enerjisi yardımıyla yapılan işlemdir. Güneş pili görevi gören deniz ve okyanuslardaki algler, suyu fotosentetik olarak ayrıştırmaktadır. Güneş ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojenin, biyolojik olarak üretiminde kullanılmaktadır. Bu nedenle bakteri ve mikroalglerden faydalanılmaktadır. Biyolojik yöntemler, hidrojen üretiminde yüksek maliyetli olmasına rağmen, çevre dostu olması nedeniyle önümüzdeki yıllarda alternatif bir enerji kaynağı olacağı kesindir (İlleez 2018).

Normal olarak, fotosentetik sistemlerde CO₂ karbonhidrata dönüştürülerek ve depolanmakta ve direkt olarak hidrojen oluşmamaktadır. Ancak H₂/O₂ üretebilen fotobiyolojik sistemler söz konusudur ki, günümüzde en verimli fotobiyolojik sistemlerin yeşil alg ve cyanobakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır. Yeşil alglerin havasız ortamda inkübasyonu sonucu hidrojen ürettiği saptanmış ve verimin yaklaşık olarak %10 olduğu belirlenmiştir (İlleez 2018).

2.3.3.3. Anaerobik Fermantasyon

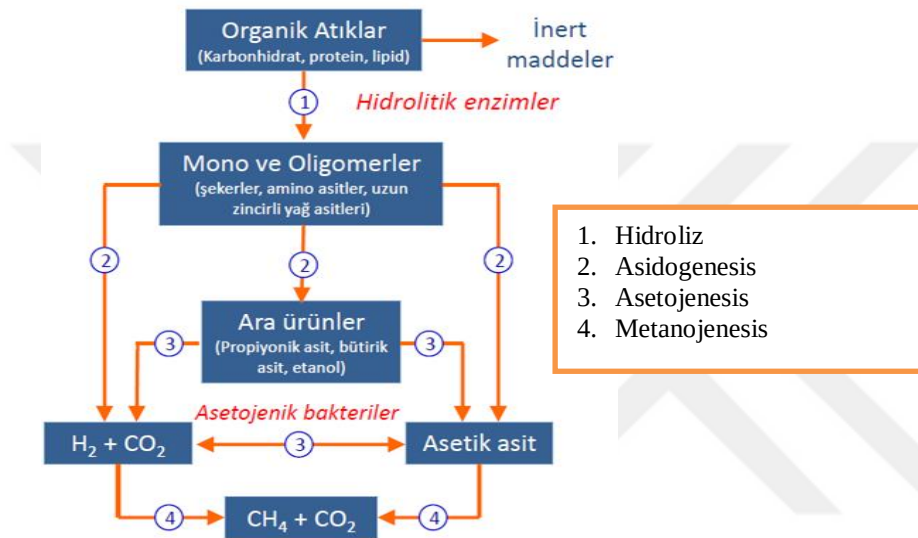
Biyogaz fermentasyonu, organik maddelerin bakteriler ve arkeler yardımıyla oksijensiz ortamda parçalanmasıdır. Bu işlemin sonucunda metan ve karbondioksit başta olmak üzere azot, hidrojen ve hidrojen sülfür gibi gaz kompozisyonuna sahip, ısı değeri yüksek ve renksiz gaz karışımı oluşmaktadır. Bu gaz karışımında %60-70 CH₄, %30-45 CO₂, %0-3 N₂, %0-1 H₂, %0-1 H₂S ile çok az miktarlarda CO ve O₂ bulunmaktadır. Biyogaz kompozisyonunun içerisinde bulunan metan gazı oranına bağlı olarak ısı değeri 19-27,5 MJ/m³ arasında değişiklik göstermektedir. Biyogaz üretimi için hammadde olarak domuz gübresi kullanılırsa, gaz içeriği %65 metan, %35 karbondioksitten oluşmakta ve ısı değeri 26 MJ/m³ olmaktadır. Kümes hayvanlarının gübresi kullanılırsa gaz içeriği %70 metan, %30 karbondioksitten oluşmakta ve ortalama ısı değeri 28 MJ/m³'e yükselmektedir. Eğer sığır gübresi kullanılır ise oluşan biyogaz ortalama %57,5 metan içermekte ve ısı değeri 23 MJ/m³'e kadar düşmektedir (Yegem).

Biyogaz üretiminin temel amacı ısı ve elektrik enerjisine dönüşümü mümkün ve kolay olan çevre dostu enerji üretimidir. Ancak, bunun kadar önemli diğer amacı da organik atıkların kontrollü koşullarda depolanmasının sağlanması, arıtma etkisinin bulunması, organik atıklardan kaynaklanan koku sorununu büyük ölçüde çözmesi ve tarımda organik gübre kullanımının kolaylaştırılmasıdır. Fermantasyon sonucu

akışkanlığın artması, pompa ile iletimi, karıştırmayı ve tarlaya uygulamayı kolaylaştırır. Biyogaz, kapalı ortamda üretildiği için besin maddesi, özellikle azot kaybı çok azalmaktadır (Yaldız 2004).

2.3.3.3.1. Anaerobik fermantasyon mekanizasyonu

Biyogaz; organik maddelerin oksijensiz şartlarda anaerobik fermantasyonu sonucu ağırlıklı olarak metan ve karbondioksitten oluşan bir gaz karışımıdır. Çeşitli organik maddelerin metan ve karbondioksit dönüşümü karışık mikrobiyolojik flora tarafından gerçekleştirilmektedir. Anaerobik parçalanma ile biyogaz üretimi genel olarak dört aşamada oluşmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Anaerobik arıtım mekanizması

Hidroliz

Hidroliz, hücre dışı enzimlerce gerçekleştirilen oldukça yavaş bir süreçtir. Reaksiyon hızını etkileyen en önemli faktörler; pH, sıcaklık ve bekleme süresidir. Yağlar çok yavaş hidrolize olduğundan önemli oranda yağ ve diğer yavaş hidrolize olan maddeler içeren atıkların havasız fermentasyonunda hidroliz hızı sınırlayıcı bir faktör olabilmektedir. Özellikle bazı selülozlu atıkların anaerobik fermentasyonunda da hidroliz sınırlayıcı rol oynamaktadır. Lignin de oldukça kompleks bir maddedir ve kompleks moleküler yapısı dolayısı ile anaerobik şartlarda hiç hidrolize olmaz veya reaksiyon hızı düşük olmaktadır (Öztürk 2007).

Asit Oluşumu (Asidogenesis ve Asetogenesis)

Asit üretimi safhasında hidroliz ürünleri, asetik asit, propiyonik, bütirik, izobütirik, valerik ve izo valerik asit gibi iki karbonludan yüksek yağ asitlerine dönüştürülmektedir. Asit üretimi safhasında iki farklı bakteri grubu görev yapmaktadır. Birinci grup bakteriler (asidojenik bakteriler), organik polimerlerin hidrolizinde ve sonrasında da açığa çıkan oligomer ve monomerler gibi hidroliz ürünlerinin organik asit ve solventlere dönüşümünde rol oynamaktadırlar. Bazı asidojenik bakteriler,

karbonhidratları kullanarak asetik asit üretimine yardımcı olmaktadır. Asetik asit bakterileri çoğalmaları için gerekli enerjiyi, organik asit ve solventlerin asetik asit, H_2 ve CO_2 'e parçalanması sonucu açığa çıkan enerjiden sağlamaktadırlar. Termodinamik sebeplerle asetik asit üreten bakteriler sadece H_2 kullanan mikroorganizma alt grupları ile birlikte yaşamaktadırlar. Asetik asit bakterileri aynı zamanda H_2 üreten asetojenik bakteriler olarak adlandırılmaktadır (Öztürk 2007).

Metan Gazının Oluşumu (Metanogenesis)

Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve genellikle oksijensiz fermantasyonda hız sınırlayıcı safha olarak kabul edilmektedir. Metan, asetik asitin parçalanması veya H_2 ile CO_2 'in sentezi sonucu oluşmaktadır. Anaerobik reaktörlerde üretilen CH_4 'ün ortalama %30'u H_2 ve CO_2 'den, %70'i ise asetik asidin parçalanmasından oluşmaktadır. H_2 ve CO_2 'den metan üreten arkeler, asetik asit kullanan arkelere nazaran çok daha hızlı çoğalmaktadırlar. Bu nedenle ortamda yeterli H_2 ve CO_2 bulunduğu sürece bu yolla metan üretimi devam etmektedir. Ancak metan üretim safhasının her zaman hız sınırlayıcı olması söz konusu değildir. Bazen hidroliz safhası daha kritik olabilmektedir (Öztürk 2007).

Anaerobik fermantasyonun bu son aşamasında metan oluşturan bakteri grupları devreye girmekte ve bir kısım metan oluşturan bakteriler CO_2 ve H_2 'yi kullanarak metan ve suyu açığa çıkarırlarken, öteki bir grup metan oluşturan bakteriler ise ikinci aşama sonucunda açığa çıkan asetik asidi kullanarak CH_4 ve CO_2 oluşturmaktadırlar (Öztürk 2007).

Metan üretimi, anaerobik parçalanmada yüksek konsantrasyonlarda hidrolizi yavaş gerçekleştiren maddelerin olmaması durumunda sınırlayıcı basamaktır ve metanogenesis olarak adlandırılmaktadır. Metan, asetik asitin dekarboksilasyonu ve/veya hidrojen ve karbondioksitin indirgenmesi sonucu üretilmektedir. Anaerobik parçalanmada metanın yaklaşık %30'u H_2 ve CO_2 , %70'i ise asetik asitin dekarboksilasyonundan üretilmektedir. H_2 ve CO_2 'den metan üreten arkeler, asetik asit kullanan arkelere oranla çok daha hızlı çoğalmaktadır. Anaerobik parçalanmada H_2 tüketen arkelerin faaliyeti nihai ürün olan metanın oluşması açısından önemlidir (Perendeci 2013).

2.4. Lignoselülozik Biyokütle

Lignoselülozik biyokütle, genellikle tarımsal üretim sonucunda ortaya çıkan ve selüloz, hemiselüloz ile lignin gibi üç ana maddeden oluşan yapılardır. Ayrıca bu biyokütle, metan, biyoetanol gibi yenilenebilir enerji ve kimyasal üretimi için de önemli bir girdi sağlamaktadır. Biyokütlenin yapısındaki en büyük bileşenler selüloz (%35- 50), hemiselüloz (%20- 35) ve lignin (%10-25)'dir. Lignoselülozik biyokütlenin fraksiyonunda mevcut diğer bileşenler ise proteinler, yağlar ve küldür. Bu materyallerin yapısı oldukça kompleks olup doğal biyokütle hidrolize karşı büyük direnç göstermektedir. Lignoselülozların yapısının genel modelinde selüloz lifleri bir lignin – polisakkarit içine gömülü olarak bulunmaktadır. Ayrıca ksilanlar kovalent ve nonkovalent bağların ilişkilerinde hücre duvarları yapısal bütünlüğünde büyük rol oynamaktadırlar (Gökgöl 2016).

2.5. Lignoselülozik Materyallerden Biyogaz Üretimi ile İlgili Literatür Taraması

Lignoselüloz içerikli bitkisel materyale ön işlem uygulanmadan ve ön işlem uygulanarak biyogaz üretimi için kullanılması konusunda yapılan literatür çalışmaları Çizelge 2.2.'de özetlenmiştir. Ziemenski vd. 2012; Badal vd. 2013; Níe vd. 2012; Klimiuk vd. 2010 farklı lignoselülozik materyallere ön işlem uygulayarak ön işlemin metan üretimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ziemenski vd. 2012 şeker pancarı ve şerbetçi otunda; Badal vd. 2013 mısır koçanında; Níe vd. 2012 mısır koçanı, buğday samanı, bahçe atıkları ve ağaç yaprakları; Klimiuk vd. 2010 dört farklı ot silajında enzimatik ön işlem uygulamışlardır. Ziemenski vd. 2012 tarafından yapılan çalışmalarda ön işlem gören örneklerde şeker pancarında %88,9; şerbetçi otunda %59,4 daha fazla şeker üretilmiştir. Ön işlem görmüş şeker pancarında biyogaz verimi %19 daha fazla olmuştur. Badal vd. 2013 enzimatik ön işlem yanında termal ön işlem de uygulamışlardır. Níe vd. 2012 enzimatik ön işlem uyguladıkları çalışmalarında en yüksek metan verimini mısır koçanında elde etmişlerdir. Bunu buğday samanı (66,9 l/kg.VS), yaprak (55,4 l/kg.VS) ve bahçe atıkları (40,8 L/kg.VS) izlemektedir. Klimiuk vd. 2010 yaptıkları çalışmada mısır ve sorgum silajında metan verimini en yüksek bulunmuştur (Tübitak-114O941, 2018).

Eliaana vd. 2014; Fernandes vd. 2009; Xie vd. 2011, Fernandez vd. 2012; Toquera vd. 2014; Lakaniemi vd. 2011; Li vd. 2012; Bruni vd. 2010; Kemppainen vd. 2012, Yue vd. 2011; Kaparaju vd. 2009; Petersson vd. 2007; yapmış oldukları çalışmalarda farklı lignoselülozik materyallerde asidik ve bazik ön işlem uygulamışlardır. Bazı çalışmalarda termal ön işlem de dahil edilmiştir. Fernandez vd. 2012 kuru ot, saman ve eğrelti otu ile yapmış oldukları çalışmada lignin içeriği yüksek olan materyallerde termo-kimyasal ön işlemin etkili olduğunu belirlemişlerdir. Amonyumun sadece saman üzerinde olumlu etkisi gözlenmiştir. Xie vd. 2011 ot silajında yapmış oldukları ön işlem sonucu şeker ve metan üretiminin arttığını saptamışlardır. Artış oranı %10 ile %38,9 arasında değişmiştir. Araştırmacılar 100°C sıcaklık ve %5 NaOH konsantrasyonunu tavsiye edilebilir koşullar olarak belirtmişlerdir. Fernandez vd. 2012 ayçiçeği posasında hidrotermal ön işlem sonucu yüksek sıcaklıkların hemiselüloz miktarında azalma sağladığını belirlemişlerdir. Ancak lignin oranı artmıştır. Katı fraksiyonda metan verimi en yüksek 100°C'de, sıvı fraksiyonda ise en yüksek metan verimi 150°C'de görülmüştür. Toquera vd.2014 buğday samanında dört farklı ön işlem uygulamışlardır. Lakaniemi vd. 2011 kanarya otunda asitik ön işlem uygulamışlardır. Hidroliz yapılan kanarya otundan daha fazla H₂, ancak daha az metan üretilmiştir. Li vd. 2012 termal ve mikrodalga ön işlem sonucunda termal uygulamanın ön işlem metan verimini yükselttiğini (%7-8), mikrodalga ile yapılan ön işlem sonucunda ise metan veriminin azaldığını tespit etmişlerdir (%12-18). Kemppainen vd. 2012 kâğıt fabrikası katı biyokütle atıklarından etanol verimi çalışmalarında termal ve asidik ön işlem uygulamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre 1000 kg kuru materyalden 170 kg etanol, 310 kg biyogaz, 360 kg çamur ve 170 kg CO₂ üretilmiştir. Yue vd. 2011 termal ve bazik ön işlem uyguladıkları çalışmalarında ön işlemin etanol verimini artırdığını saptamışlardır. Kaparaju vd. 2009 buğday samanında termal ön işlem uygulayarak metan veriminin hidrolizat konsantrasyonun artmasıyla birlikte arttığını saptamışlardır. Petersson vd. 2007 kış çavdarı samanı, kolza ve bakla samanında bazik vetermal ön işlem uygulamışlardır. En yüksek metan verimi bakla samanında ve en yüksek etanol verimi ise kolza da saptanmıştır (Tübitak-114O941 2018).

Çizelge 2.2. Lignoselülozik bitkilerden metan üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Sığır gübresi ve 3 farklı ekin türünün en yüksek biyogaz verimi sağlayan karışım oranının saptanmasıdır.	1:9,3:7, 5:5, 7:3 ve 9:1 oranlarındaki karışımlar	35 HBS 47 gün	Yarı sürekli	Biyogaz bileşimi, pH, toplam katı madde, uçucu katı madde, toplam karbon ve azot	Biyogaz üretimi 101-576 mL/L.d En yüksek biyogaz üretimi 5:5 oranındaki karışımından elde edilmiştir.	Jiang Li vd. (2014)
Tabakhane atık çamuru ve tabakhane atık etinin anaerobik çürütme potansiyeli araştırılmıştır.	-	37° ve 55°C	Yarı sürekli ve Anaerobik Ardışık Batch Reaktör (ASBR)	Biyokimyasal metan potansiyeli, spesifik metan üretimi, askıda uçucu katı madde, krom içeriği, tuzluluk ve sıcaklık dalgalanmaları	Biyokimyasal metan potansiyeli her iki sıcaklıkta da aynı çıkmıştır. Spesifik metan potansiyeli 617 m ³ CH ₄ /kg VS (55°C) olarak gözlenmiştir.	Gregor Zupancic ve A. Jemec (2010)
Pistonlu akışlı çürütücülerin yapraklardan elde edilen biyogaz üretimi üzerine etkisi incelenmiştir.	-	HBS 35 gün	Piston akışlı	Biyogaz üretimi	Biyogaz üretimi 0.5 m ³ reaktör/gün olarak ölçülmüştür. 180 ve 360 l biyogaz/kg toplam katı	K. S. Jagadish, vd. (1997)
Buğday samanı hidrolizatının biyogaz üretim potansiyeli, sürekli karıştırılmalı tank reaktöründe (CSTR) ve yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı (UASB) reaktörlerinde araştırılmıştır.	Biyoetanol üretmek için buğday samanına hidrotermal (195°C'de 10–12 dak.) ön işlem uygulanmış	55 gün HBS	CSTR (Tam Karışım) Anaerobik Reaktör)- UASB (Yukarı Akışlı Çamur Yatağı Tabakası)	TKM, UKM, AKM, UOA, KOİ, çKOİ, şeker içeriği, pH, lignin ve kül içeriği	CSTR'de metan verimi hidrolizat konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak artmış ve max. verim, 1.9 g KOİ/L.d OLR ve % 100 (h/h) hidrolizat koşulunda 297 mL/g-KOİ olarak elde edilmiştir. UASB'den elde edilen maks. metan verimi, 2.8 g-KOİ/L.d OLR ile ve sadece %10 hidrolizatla çalıştırılması sırasında 267 mL/g-KOİ olarak kaydedilmiştir.	Prasad Kaparaju, vd. (2009)
Muz sapı, lahana ve bamya atıklarının, kesikli beslemeli reaktörde biyogaz üretimi potansiyeli	-----	35°C HBS 30 gün	Kesikli beslemeli	Metan içeriği ve verimi	Ort. metan içeriği %65 ve metan verimi 387 mL.CH ₄ /g UKM olarak ölçülmüştür.	Velmurugan ve Ramanujam (2011)

Çizelge 2.2. (Devamı) Lignoselülozik bitkilerden metan üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amaç	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yönetimi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Taze domuz gübresi, 20%, 30% ve 35% oranlarındaki kuru madde konsantrasyonu (w/w) hammadde olarak kullanılarak metan verimi, biyogaz verimi, amonyak inhibisyonu ölçülmüştür.		25 gün	DPAR (Aşağı Akışlı Anaerobik Reaktör)	Biyogaz, biyogaz verimi, amonyak azot konsantrasyonu,	Biyogaz üretim oranları sırasıyla 2.40, 1.92, 0.911 ve 0.644 L/L.d vebiyogaz verimi ise 0.532, 0.252 ve 0.178 mL/ gVS olarak tespit edilmiştir. Amonyak azot konsantrasyonu max. 3500 mg/L	Chuang Chen, vd. (2015)
Katı mezbaha atıkları, meyve-sebze ve gübrenin ko-fermentasyonu deneysel olarak değerlendirilmiştir. 10 farklı besleme kullanarak oluşturulan bir karışımda ko-fermentasyon denemeleri incelenmiştir.		35°C HBS 60 gün	Yarı sürekli, OLR 0,3-1,3 kg UKM m ³ /d	TKM, UKM, pH, Toplam N ve fosfor	Metan yüzdesi %54-56, Tüm karışımlar için, %50-57 oranında metan içeren 1.1-1.6 L/d aralığında kararlı biyogaz üretimi tespit edilmiştir.	Alvareza, ve Lide'n (2008)
Konvensiyonel termal ön işlem ile mikrodalga yöntemiyle ön işlemin biyogaz üretimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Araştırmada <i>pennisetum</i> hibridi kullanılmıştır. Sonuçlar 3 farklı model ile değerlendirilmiştir.	Klasik termal işlem ve mikrodalga uygulamaları	37±1 °C	Kesikli	Metan verimi	Termal ön işlem metan verimini yükseltirken (%7-8) mikrodalga metan verimi üzerinde olumsuz etki (%12-18 azalma) göstermiştir. Kullanılan üç farklı modelin hepsi deneysel verilere 0,98 oranında uyum göstermiştir.	Lianhua Li, vd. (2012)

Çizelge 2.2. (Devamı) Lignoselülozik bitkilerden metan üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç			Kaynak
Kış çavdarı samanı, yağlı tohumlu kolza samanı ve bakla samanının biyoetanol ve biyogaz üretim potansiyeli belirlenmiştir	Sulu oksitlenme ön işlemi (195°C, 15 dk., 2 g/L Na ₂ CO ₃ ve 12 bar oksijen)	42°C	Kesikli beslemeli	Selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstratlar, kül, etanol ve biyogaz üretimi	Etanol üretimi		Metan Verimi (L/gVS)	Anneli Petersson vd. (2007)
					Çavdar	%66	0,36	
					Kolza	%70	0,42	
					Bakla	%52	0,44	
Katı biyokütle ve selüloz ile kağıt fabrikası atıklarından biyogaz ve etanol üretimi araştırılmıştır.	pH değeri 2 ve 5 olmak üzere iki farklı pH düzeyinde, 120, 160, 180, 200°C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta ve 10, 30 ve 60 g/dm ³ düzeyinde olmak üzere 3 farklı katı konsantrasyonunda asidik ön işlem yapılmıştır.	Farklı sıcaklıklar	Kesikli	Glukoz, ksiloz, mannoz, galaktoz, ramnoz, ara, asitte ayrıışmayan materyal miktarı, ayrıışan materyal miktarı, kül, biyogaz miktarı	6 saat sıvılaştırma ve 21 saat süre sonrasında C6 şekerin parçalanma oranı %57, fermentasyon sonrası fermentasyon verimi %84 olarak bulunmuştur. Ortalama biyogaz üretimi selülozik atıklardan 655 L/kg, kağıt sanayi atıklarından ise 400 L/kg olarak bulunmuştur. Metan içeriği sırasıyla %69 ve %75'dir. Bu sonuçlara göre 1000 kg. kuru materyalden 170 kg etanol, 310 kg biyogaz, 360 kg çamur ve 170 kg CO ₂ üretilmiştir.			Kemppainen vd. (2012)

Çizelge 2.2. (Devamı) Lignoselülozik bitkilerden metan üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Dört farklı silaj türlerinin (<i>Zea mays L.</i> , <i>Sorghum saccharatum</i> , <i>Miscanthus giganteus</i> ve <i>Miscanthus sacchariflorus</i>) metan verimliliği araştırılmıştır.	%8 katı madde, Karışım oranları (aşı çamuru); 1:5.31 (<i>Z. mays L.</i>), 1:1.77 (<i>S. saccharatum</i>), 1:3.86 (<i>Miscanthus giganteus</i>) 1:8.76 (<i>M. sacchariflorus</i>).	39 °C HBS 60 gün	Sürekli besleme (günde 100 mL)	Hacimsel metan verimleri, Selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri, TKM, UKM, C, N, H, suda çözünen karbonhidrat	<i>Zea mays L.</i> , <i>Sorghum saccharatum</i> hacimsel metan verimleri en yüksek çıkmıştır. <i>M. sacchariflorus</i> (%41,9 TK) metan verimi, <i>Miscanthus giganteus</i> 'a (%31,9 TK) göre daha yüksektir.	Ewa Klimiuk vd. (2010)
Dört farklı ön işlemin lignoselülozik bitkilerde biyogaz verimine etkisi incelenmiştir.	Mekanik (öğütme), termal, kimyasal (CaO) ve enzimatik ve kısmen aerobik işlemler, H ₃ PO ₄ veya NaOH, buhar uygulaması + biyolojik ön işlem, buhar uygulaması + H ₃ PO ₄ veya NaOH + laktoz enzimi		Kesikli	Metan verimi, NH ₄ -N, TKM, organik karbon	Kimyasal ön işlem uygulanan örneklerde uygulanmayan örneklere göre %66 daha fazla metan verimi belirlenmiştir. Buhar uygulaması + NaOH + enzimatik ön işlem kombinasyonunda metan verimi %34 yükselmiştir.	Emiliano Bruni vd. (2010)
Üç farklı çim tipi kullanılarak yapılan kesikli deneylerde maksimum biyogaz veriminin belirlenmesi ve sığır sıvı gübresi ve çimden yapılan sürekli deneylerde organik yükleme hızının biyogaz verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.		35°C	Yarı kesikli ve kesikli	TKM, UKM, UOA, pH, C:N, ham protein, ham selüloz, ham yağ asidi	Kesikli deneylerde; biyogaz verimi 0.65-0.86 m ³ /kg VS ve metan verimi 0.31-0.36 m ³ /kg VS aralığında tespit edilmiştir. Yarı-sürekli için biyogaz verimi 0.61 ve 0.56 m ³ /(kg VS) (0.7 ve 1.4 kg VS/(m ³ d) ölçülmüştür.	Pia Mähnert vd. (2005)

Çizelge 2.2. (Devamı) Lignoselülozik bitkilerden metan üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Ot silajında ön işlem amaçlı farklı sıcaklık ve farklı miktarlarda uygulanan NaOH'in biyobozunurluk ve anaerobik fermentasyon ile metan üretimine etkisi araştırılmıştır.	NaOH (silajın uçucu katı maddesine oranı olarak %1, 2.5; 5; 7.5 oranında karıştırılmıştır) ve 20, 60, 100 ve 150°C sıcaklıklarda ön işlem yapılmıştır.	20, 60, 100 ve 150 °C	----	Selüloz, hemiselüloz, lignin, KOİ, metan	100°C sıcaklıkta ve 4 farklı NaOH konsantrasyonunda toplam KOİ %45 oranında azalmıştır. Lignin, hemiselüloz ve selüloz sırasıyla %65,6, %36,1 ve %21,2 oranında çözündürülmüştür. Metan üretimi sırasıyla 359.5, 401.8, 449.5 ve 452.5 mL/gVS düzeyinde ölçülmüştür. Bu değerler ön işlem yapılmamış örneklerle göre %10 ile %38,9 daha yüksektir. 100 °C sıcaklık ve %5 NaOH konsantrasyonu tavsiye edilebilir bir uygulamadır.	S. Xie, J.P. vd. (2011)
Mısır koçanı, buğday samanı, bahçe atıkları ve yapraktan anaerobik fermentasyon yardımıyla metan üretimi incelenmiştir.	Enzimatik ön işlem	37±1 °C	Kesikli	TKM, UKM, yoğunluk, karbon, azot, lignin, selüloz, hemiselüloz, pH, UOA, CaCO ₃ , metan, biyogaz	En yüksek metan verimi 81.2L/kg.VS) mısır koçanından elde edilmiştir. Bunu buğday samanı (66.9 L/kg.VS), yaprak (55.4 L/kg.VS) ve bahçe atıkları (40.8 L/kg.VS) izlemektedir. Kinetik model deneysel sonuçlara 0,91-0,98 oranında benzerlik göstermiştir. Anaerobik fermentasyonda en önemli faktörün selüloz ve hemiselüloz olduğu sonucuna varılmıştır. Metan üretimi ile lignin içeriği doğrusal bir ilişki içerisinde. Ayrıca enzimatik olarak çözünürlük ile metan verimi arasında pozitif bir ilişki gözlenmiştir.	Lo Niece Liew vd. (2012)

Çizelge 2.2. (Devamı) Lignoselülozik bitkilerden metan üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Ayçiçeği posasına farklı sıcaklıklarda yapılan hidrotermal ön işlemin lif yapısı ve biyometan üretimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.	İki farklı konsantrasyon (20 g/L, 40 g/L), 8 farklı sıcaklık (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 °C), 4 farklı işlem süresi (1, 2, 4 ve 6 saat) şartlarında hidrotermal ön işlem uygulanmıştır. Ayrıca ortam sıcaklığında 20 g/L konsantrasyon ve 4 saat işlem süresindeki değişimler de incelenmiştir.	35 ±1°C	Kesikli	KOİ, pH, UOA, NH _x , selüloz, hemiselüloz, karbonhidrat (glukoz) metan, toplam alkalilik, lignin	Ön işlem sıcaklığının yükselmesiyle birlikte hemüselüloz miktarında %6-13 oranında azalma görülmüştür. Ancak lignin oranında %16 artma meydana gelmiştir. 25, 100, 150 ve 200°C sıcaklıklarda ön işlem görmüş örneklerin katı fraksiyonundan elde edilen metan miktarları sırasıyla 114±9, 105±7, 82±7 und 53± 8 mL/g KOİ olarak tespit edilmiştir. Sıvı fraksiyonda ise metan verimleri sırasıyla 276±6, 310±4, 220±15 ve 247±10 mL/gKOİ olarak belirlenmiştir.	Victoria Fernández-Cegri vd. (2012)
Kuru ot, saman ve eğrelti otuna termo-kimyasal ön işlem uygulanmış ve anaerobik parçalanmaya etkisi incelenmiştir.	Kalsiyum hidroksit, amonyum karbonat ve maleik asit ile ön işlem yapılmıştır.	Mesofilik. HBS 40 gün	Kesikli	KOİ, biyobozunurluk, TKM, UKM, NH ₄ -N, N, PO ₄ -P, pH, UOA,	Ca(OH) ₂ ile ön işlem eğrelti otu gibi yüksek lignin içeriğine sahip materyallerde lignoselülozik biyokütlenin yüksek oranda yıkımına neden olmaktadır. Maleik asit ile ön işlemde KOİ artmıştır. Amonyum sadece samanın biyobozunurluğu üzerinde net bir etki göstermiştir.	T.V. Fernandes vd. (2009)

Çizelge 2.2. (Devamı) Lignoselülozik bitkilerden metan üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Şeker pancarı ve şerbetçi otunun ön işlem sonrası metan verimi incelenmiştir.	Celustar XL ve Agropect pomace (3/1 oranında v/v) karıştırılarak ön işlem yapılmıştır.	37°C HBS 20 gün ve 30 gün	Yarı kesikli	Glukoz, galaktoz, mannoz, ramnoz, biyogaz miktarı, KOİ, biyogazın metan içeriği, enzim miktarı	Ön işlem görmüş şeker pancarında şeker içeriği ham materyale göre %88,9, şerbetçiotunda ise %59,4 daha fazla bulunmuştur. En yüksek biyogaz üretimi ön işlem görmüş şeker pancarından yükleme oranının 5,43 KOİ/L.d olarak uygulandığı deneme varyantında 183.39 mL/d.gKOİ olarak belirlenmiştir. Ön işlem görmemiş şeker pancarı metan verimi %19 daha az olarak bulunmuştur. İşlem görmüş şerbetçi otunda yükleme oranının 6.02 g/L.d olduğu koşullarda biyogaz verimi 121.47 ml/d.gKOİ olarak belirlenmiştir.	Zieminski vd. (2012)
Fil çiminde kimyasal ve alkali maddelerle lignin parçalanması amacıyla asit hidrolizi, buhar uygulaması, H ₂ O ₂ ve sulu amonyak uygulamaları gibi fizikokimyasal ön işlemlerin hidroliz ve alkol fermentasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir.	NaOH (%1, 1/15 biyokütle-NaOH oranı, 120°C sıcaklık-5°C/dak. artış ile, 30 dakika işlem süresi)-%2 sülfirik asit, %15 amonyak çözeltisi, 180°C sıcaklıkta buhar uygulaması, %2 H ₂ O ₂ uygulaması, enzim Accellerase 1500 ve sodyum sitrat karışımı uygulaması.		Sıcaklık, katı madde/su oranı, NaOH konsantrasyonu, bekleme süresi, kül, nem, selüloz, hemiselüloz, etanol miktarı, süre		NaOH ile yapılan alkali işlemden indirgenen şeker miktarı 34.4 g/L etanol üretim miktarı ise 15.1 g/L olmuştur. Sonuçlara göre 120°C sıcaklıkta, 1 saat sürede, ağırlık esasına göre %2 NaOH konsantrasyonunda katı/sıvı oranının 1/20 olması durumunda en yüksek alkol üretimi (141 mg etanol/g KM-Teorik alkol miktarının %95'i) sağlanabilmiştir.	Cardona vd. (2014)

Çizelge 2.2. (Devamı) Lignoselülozik bitkilerden metan üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Dört farklı ön işlemin buğday samanından alkol üretimi ve hidroliz üzerindeki etkisi incelenmiştir.	Termal, HCL+termal (1.5% w/w HCl), NaOH+ termal (1% w/w NaOH) ve alkali hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) ön işlemleri uygulanmıştır. İlk üç ön işlemde 500 ml. şişe içerisinde katı madde/su oranı 1/10 olacak şekilde 121°C sıcaklıkta 60 dakika bekletilmiştir. H ₂ O ₂ ile yapılan ön işlemde ise katı/su oranım 1/20 olacak şekilde 50 °C sıcaklıkta 120 min ⁻¹ hızla karıştırılarak 60 dakika bekletilmiştir. pH 11.5 olarak ölçülmüştür. Tüm örnekler ön işlemde önce öğütülmüş ve distile su ile çamur haline getirilmiştir.	Farklı sıcaklıklar		Glukoz, etanol, ksiloz,	Ön işlemde sonradan kullanılan dört inhibitörden (formik asit, asetik asit, hidroksimetilfurfural ve furfural) yıkanmış ve H ₂ O ₂ ile ön işlem görmüş örneklerde en yüksek şeker konsantrasyonuna (31.82 g/L glukoz, 13.75 g/L ksiloz ve 17.37 g/L alkol) elde edilmiştir.	Toquero ve Bolado, (2014)
Çalışmanın amacı kanarya otu (<i>Phalaris arundinacea</i> L.) örneğinde katı ve asit ile muamele edilmiş lignoselülozik materyalin hidrojen ve metan üretimine uygunluğunun saptanmasıdır. Sentetik selüloz kontrol materyali olarak kullanılmıştır.	%3 HCL çözeltisi içerisine %10 (w/v) katı madde içerecek şekilde hazırlanan materyal 120°C sıcaklıkta 90 dakika bekletilmiştir. Daha sonra otoklavdan alınan materyal santrifüjden geçirilmiş, katı kısım atılarak sıvı kısım kullanılmıştır.	35 °C	Kesikli	H ₂ , CH ₄ , pH, asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, KOİ, şeker	Sentetik selülozdan 61,7 mg/g, kanarya otundan 115 mg/g şeker üretilmiştir. Hidroliz edilen kanarya otundan daha fazla H ₂ üretilmiştir. Hidroliz yapılmayan materyalden daha fazla metan (8.26 mMol CH ₄ /g. materyal) üretilmiştir. Hidrojen üretimi için hidroliz gerekli, ancak metan için gerekli değildir.	Lakaniemi vd. (2011)

2.6. Dallı Darı'dan Anaerobik Proseslerle Biyogaz Üretimi ile İlgili Literatür Taraması

Literatürde dallı dariya ön arıtma prosesleri uygulanarak etanol ve/veya biyogaz üretimi için kullanılması konusunda yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Dallı darı'dan etanol ve/veya biyogaz üretimi konusunda yapılan literatür araştırması çalışmaları Çizelge 2.3'de özetlenmiştir (Tübitak-114O941 2018).

Jonhathon vd. (2015), dallı darı bitkisinden metan üretiminde kuru madde miktarı ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Verim katı fermentasyonda termofilik koşullarda mezofilik koşullara göre %13 ile %22 arasında daha yüksek bulunmuştur.

Jackowiak vd. (2011), çalışmalarında mikrodalga ile ön işlem uygulamışlar ve en yüksek metan verimini 150 °C'de ön işleme tutulmuş numunede 320±5 LCH₄/kgUKM olarak belirlemişlerdir. Zhoujian vd. (2011); Sandeep vd. (2010); Liu vd. (2015) dallı darı bitkisine hidrotermal ön işlem uygulayarak metan verimini incelemişlerdir. Zhoujian vd. (2011) dal kullanılarak elde edilen selüloz ve glikoz veriminin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Sandeep vd. (2010) iki sıcaklık uygulamasından (150 ve 190°C) 190°C'de gluklan çözünürlüğünün daha düşük olduğunu saptamışlardır. Liu vd. (2015) bütanol ve etanol üretim miktarını 17 g/L olarak belirlemişlerdir.

Hamed ve Mashad (2013) çalışmalarında dallı darı ile mavi yeşil alg karışımından iki farklı sıcaklık koşullarında metan verimini inceleyerek 4 farklı modelle karşılaştırmışlardır. 50°C sıcaklıkta üretilen metan miktarı 35°C'de üretilen metan miktarına göre daha fazla bulunmuştur. Deneysel çalışmaları en iyi temsil eden modelin de Cone modeli olduğunu bildirmişlerdir.

Jean-Claude vd. (2012); Zheng vd. (2015); Tartakovsky vd. (2013); Ahn vd. (2010), dallı darı ile hayvansal gübre karışımının metan verimini incelemişlerdir. Jean-Claude vd. (2012) en yüksek verimi sığır gübresi ile ön işlem görmüş dallı darının codigestionundan elde edildiğini saptamışlardır. Zheng vd. (2015), 2:2 oranındaki dallı darı sığır gübresi karışımından en yüksek metan verimini elde etmişlerdir. Tartakovsky vd. (2013), elektroliz ile geliştirilmiş anaerobik fermentasyon sonucu metan veriminin %26 arttığını belirlemişlerdir. Ahn vd. (2010) dallı darıyı sığır gübresi, kanatlı gübresi ve domuz gübresi ile karıştırarak metan verimini incelemişlerdir. En yüksek verimin domuz gübresi ve dallı darı karışımından elde edilebildiğini saptamışlardır.

Jean-Claude vd. (2012); Xu ve Cheng (2010); Galbe ve Zacchi (2011); Behera vd. (2013); Hamed ve Mashad (2015); Jin vd. (2012); Brown vd. (2012) dallı darının kimyasal ve enzimatik ön işlemler ile metan veriminin artırılması konusunda çalışmalar yapmışlardır. Jean-Claude vd. (2012) kış hasadı yapılmış dallı darının metan verimini 112,4, 132,5 ve 139,8 mL/g.VS (sırasıyla öğütülmüş, alkalize olmuş öğütülmüş, alkalize olmuş öğütülmüş otoklavlanmış) şeklinde belirlemişlerdir. Yaz hasadı yapılan dallı darıda ise metan verimi 256,6 mL/g.VS olarak bulunmuştur. Galbe ve Zacchi (2011) ön işlem metotlarının daha düşük maliyetle uygulanabilmesi için çalışmaların yapılması gerektiği sonucuna ulaşmışlardır. Behera vd. (2013) çalışmaları sonucunda kimyasal ön işlemin lignoselülozik biyokütlenin dönüşümü için en ideal yöntem olduğunu

bildirmişlerdir. Hamed ve Mashad (2015)'ın yapmış oldukları çalışmada enzimatik ön işlem sonucunda, ön işlem görmemiş dallı darının etanol üretiminden sonraki metan verimi (3904 MJ/ton), ön işlem görmemiş üründen (6774 MJ/ton) daha düşük olmuştur. Jin vd. (2012) düşük sıcaklık koşullarında (100°C) alkali ön işlem için en uygun NaOH konsantrasyonunun %5,5, bu koşullardaki metan veriminin ise 33,2 m³ CH₄/ kg VS olduğunu bildirmektedirler. Brown vd. (2012) dallı darı, mısır koçanı, buğday samanı, bahçe atıkları, yapraklar, çam, akçağaç ve atık kağıt atıklarını enzimatik ön işleme tabi tutmuşlardır. En yüksek metan veriminin ağaç yapraklarında 753 mL/g VS (kuru fermentasyon koşullarında) bulmuşlardır. Lorenzo vd. (2016) dallı darı ile yaptıkları çalışmada Ca(OH)₂ ile yapılan ön işlemde en yüksek metan verimini (300,5 NmL/g VS) sağlamışlardır. Masse vd. (2010) dallı darıda en yüksek metan veriminin yaz ortası üründe sağlandığını bildirmektedirler. Arıtma çamuru ve dallı darı karışımı ile yapılan metan verim çalışmalarında 0,4/0,6 atık çamuru/dallı karışımından elde edilmiştir (Çığgın 2016) (Tübitak-114O941 2018).



Çizelge 2.3. Dallı darı bitkisinden biyogaz üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yönetmi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Yüksek kuru madde içeriğindeki dallı darının mezofik ve termofilik koşullarda biyogaz üretim performansının karşılaştırılması ve mezofilik ile termofilik işletme sırasında net enerji üretiminin belirlenmesi amaçlanmıştır.	40°C’de kurutulup çekimli değirmende 5 mm’ye kadar öğütülmüştür.	36±1 °C 55±0,3	L-AD SS-AD	TKM, UKM, kül, toplam karbon, toplam azot, pH, C/N oranı, selüloz, hemiselüloz, lignin, alkalinite, UOA	Termofilik SS-AD reaktör metan verimi (102–145 L CH ₄ /kgVS), Mezofiliğe göre (88–113 L CH ₄ /kg.VS) daha yüksek tespit edilmiştir.	Sheets vd. (2015)
Dallı darının anaerobik parçalanabilirliğinin artırmak için mikrodalga ön işleminin etkileri araştırılmıştır.	Numuneler, 2450 MHz’ de mikrodalga hızlandırılmış reaksiyon sisteminde çalıştırılarak ısıtılmıştır. Güç aralığı 400-1600W max. 260°C ve 33 bar.	35 °C HBS 42 gün	Kesikli	pH, Toplam organik karbon, toplam azot, fosfor, demir, KOİ, UKM,	Max. Metan hacimsel verimini 150 °C’de 320±5 L CH ₄ /kgVS olarak bulunmuştur.	Jackowia k vd. (2011)
Dallı darı ve mısır koçanına hidrotermal ön işlem uygulamasının etanol üretimi üzerine etkileri araştırılmıştır.	Hidrotermal ön işlem uygulanmıştır.	150°C-190°C	-----	Selüloz, hemiselüloz, klason lignin, asit çözünebilir lignin, kül	190°C’ de hidrotermal ön işlem sonucu dallı darının glukoz çürütülebilirliği çok düşük çıkmıştır.	Kumar, vd. (2010)
Materyal akış analizi (MFA) yapılarak dallı darı bitkisinin biyogaz üretim potansiyeli belirlenmiştir.	Karışım oranı: Aşılama materyali ve dallı darı 12:1 35±1°C HBS 44 gün			TKM, UKM, TK, Toplam inorganik karbon, C/N, selüloz, hemiselüloz ve lignin	Biyogaz 268,8 mLCH ₄ /gUKM ve metan üretimi 135,31 mLCH ₄ /gUKM olarak tespit edilmiştir.	Niu vd. (2015)

Çizelge 2.3. (Devamı) Dallı darı bitkisinden biyogaz üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Etanol üretimi için dallı darının hammadde olarak kullanılmasındaki ekonomik etkiler araştırılmıştır.	13 farklı ülkeden alınmıştır	-	-	-	Bölgelere göre önem derecesi farklı çıkmıştır.	Burton C. English vd. (2012)
Lignoselülozik maddelerin biyolojik dönüşüm için kimyasal ön işlemin önemi araştırılmıştır.	Kimyasal Fizikokimyasal Biyolojik Fiziksel	-	-	Polimerizasyon derecesi Lignin, hemiselüloz içeriği Erişilebilir yüzey alanı	Kimyasal ön işlemlerin lignoselülozik biyokütlelerin dönüşümü için ideal bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır.	Behera vd. (2013)
Dallıdarı gibi lignoselülozik bitkilerden, biyorafineri ürünleri olan biyoetanol, biyoenerji ve biyokimyasal üretimine odaklanmıştır.	Katalizörsüz buhar patlaması	-	-	Enzimatik selüloz hidrolizi, N ₂ O emisyonları, yaşam döngü değerlendirmesi,	Sentetik gübre olarak %1,325 azot kullanılması karşılığında, uygulanan azotlu gübre (g/N) başına 0.042 g N ₂ O emisyon belirlenmiştir.	Cherubini ve Jungmeier (2010)
Dallı darının etanol ve metan üretim potansiyeli incelenmiştir.	13 farklı ön işlem uygulanmıştır (otohidroliz, artan zaman başına buhar (P1-P3), farklı dokuz buhar kombinasyonlarından oluşan alkali ön işlem (195 ve 205°C), kireç ön işlemi ((%0.4 veya 0.7 w/w), (5,10 ve 15 dakika)), %0.2 w/w sülfürik asit uygulaması			TKM, UKM, Glikoz verimi, kombine enerji verimi, metan verimi	En yüksek metan verimi 9. ön işlem sonucu 300.5 NmL/g VS olarak hesaplanmıştır. En düşük metan verimi 3. ön işlem sonrası 137.5 NmL/g VS olarak hesaplanmıştır.	Capecchivb (2016)

Çizelge 2.3. (Devamı) Dalı darı bitkisinden biyogaz üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Sığır gübresi ve dalı darının elektroliz ön işlem uygulanmış ve tam karıştırmalı tank reaktör anaerobik çürütme işlemi ile ko-fermentasyon potansiyeli araştırılmıştır.	-	35°C	Tam karıştırmalı tank reaktör	Biyogaz içerisindeki H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ ve CO ₂ konsantrasyonu, H ₂ S gaz fazındaki kon., UOA kon., Toplam ve çözünebilir KOİ ve AKM, UKM ve pH	Biyogaz üretim oranı 4,5 L/d, biyogaz içeriği %51 CH ₄ , %46 CO ₂ ve %0,3 H ₂ S, metan üretimi %26 artmıştır.	Tartakovs ky vd. (2013)
Atık biyokatıların, dalı darı ile anaerobik ko-fermentasyon üzerine etkisi incelenmiştir.	Alkali ön işlem ve sıcaklık (100°C) uygulanmıştır.	35±1°C	Kesikli, Sürekli	Metan analizi, çamur analizi, ön işlemenin kesikli ve sürekli beslemeye etkisi, spesifik metan verimi, enerji dönüşüm verimi	Enerji dönüşüm verimi %63, en uygun NaOH kon. %5,5, spesifik metan verimi 33,2 m ³ CH ₄ /kg VS (sürekli beslemeli) olarak elde edilmiştir.	Guang Jin vd. (2013)
Materyal akış analizi (MFA) yapılarak dalı darı bitkisinin biyogaz üretim potansiyeli belirlenmiştir. Aşılama materyali ve dalı darı 12:1 oranında karıştırılmıştır.	-	35±1°C HBS 44 gün	Kesikli	TKM, toplam karbon, nitrojen, toplam inorganik karbon, UKM, C/N, selüloz, hemiselüloz ve lignin izlenmiştir.	Biyogaz 268,8 NmL/gVS ve metan üretimi 135,31 NmL/gVS olarak ölçülmüştür.	Hongzhi niu vd. (2015)
Çevre koşulları altında sodyum hidroksit ve kireç kullanılarak alkali ön işlem ile dalı darının maliyet etkinliğini geliştirmek amaçlanmıştır	-			Şeker verimi, şeker üretimi, pH, lignin azalması	Şeker üretimine göre en iyi uygulama 0.10 g/g NaOH yüklemesi ve 6 saat alıkonma süresinde elde edilmiştir.	Xu ve Cheng (2010)

Çizelge 2.3. (Devamı) Dallı darı bitkisinden biyogaz üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler			Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Mikroalga ile yapılan ön işlemin iki farklı dallı darı dokusundan (yaprak ve gövde) elde edilen metan üretimi üzerine etkisi araştırılmıştır.	Mikroalga	37°C	Kesikli		°C	Dk	°C/dk	En yüksek metan üretimi 100°C'de uygulanan ön işlem sonrası yapraktan elde edilmiştir. (114,81 mL CH ₄ /gVS)
				I	100	0	5	
				II	150	10	7,5	
				III	180	20	10	
Dallı darı ile hayvan (sığır, kanatlı ve domuz) gübresi karışımlarının biyogaz üretim potansiyeli incelenmiştir.	-	55°C HBS 60 gün	Kesikli	Nem içeriği, UKM, çKOİ, alkalinite, toplam karbon ve azot, pH, UOA ve metan verimi			Max. metan verimi domuz gübresinde 337 mL.CH ₄ /gVS, Sığır gübresinde 28 mL.CH ₄ /gVS ve kanatlı 2 mL.CH ₄ /gVS olarak ölçülmüştür.	Ahn vd. (2010)
Üç farklı hasat zamanı ve iki farklı nitrojen gübre miktarlarının dallı darı ve kanarya otundan metan üretimi üzerine etkileri karşılaştırılmıştır.	-	35°C	Kesikli	Spesifik ve toplam metan verimleri, pH, UKM, asit, toplam ve tKOİ ve sKOİ, TKM			Kanarya otu spesifik metan verimi 187 mL CH ₄ /gUKM, Dallı darı 212 L CH ₄ /gUKM, Kanarya otu metan verimi 1,37 GL CH ₄ /ha, Dallı darı metan verimi 0,91 GL CH ₄ /ha olarak tespit edilmiştir.	Massé vd. (2011)
Kış ve yaz aylarında hasat edilen dallı darının, çözünbilmesinde ön işlemlerin etkisi ve anaerobik çürütücüde metan üretiminin artırılması araştırılmıştır.	Mekanik, Kimyasal ve Enzimatik işlem	35°C	Kesikli	TKM, UKM, nitrojen, fosfor, potasyum, C/N, C/P, toplam lignin, selüloz, hemiselüloz,			Kış hasadı dallı darıdan metan verimi 29,8 GJ, yaz hasadı dallı darıdan metan verimi 256,6 mL /g.VS olarak elde edilmiştir.	Frigon vd. (2012)

Çizelge 2.3. (Devamı) Dallı darı bitkisinden biyogaz üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşul	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Dallı darıya çeşitli ön işlemlerin metan üretim verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.	Kimyasal, mekanik ve enzimatik ön işlemler uygulanmıştır.	35°C	Kesikli	TKM, UKM, azot, fosfor, potasyum, C:N oranı, toplam lignin, selüloz, hemiselüloz	Öğütülmüş dallı darı, alkalize olmuş öğütülmüş dallı darı, alkalize olmuş öğütülmüş ve otoklavlanmış dallı darı metan verimi 112.4, 132.5 ve 139.8 mL/g olarak ölçülmüştür. Yaz hasadı yapılmış dallı darının metan verimi 256.6 mL/g bulunmuştur. Toplam enerji üretimi kış hasadı yapılmış dallı darıdan 29.8 GJ, malçlanmış dallı darıdan 49.7 GJ ve ön işlem görmüş yaz hasadı yapılmış dallı darıdan 78.1 GJ olarak hesaplanmıştır.	Frigon vd. (2012)
Hasat tarihlerinin dallı darının yem ve silaj özelliklerini nasıl etkilediğini belirlemek ve anaerobik çürütülmüş dallı darı silajının spesifik metan verimini bu durumla ilişkilendirmek amaçlanmıştır.	3 farklı hasat zamanı denenmiştir: 1)30 Haziran ilk hasatı ile 1 Ocak tekrar büyüme hasatı 2) 5 Eylül hasatı tek olarak 3)1 Ocak hasatı tek olarak	-----	-----	Yem kuru madde verimi, Çözülebilir karbonhidrat konsantrasyonu, Silaj konsantrasyonu	Yüksek spesifik metan veriminin düşük lif konsantrasyonu ve yüksek kuru madde çürütülebilirliği ile ilgili olduğu saptanmıştır.	Be' langer vd. (2012)
Lignoselülozik maddelerde, çeşitli ön işlem metodları tartışılmış ve optimal koşullara ulaşabilmek için nasıl bir değerlendirme yapılması gerektiği araştırılmıştır.	Kimyasal ön işlem Fizikokimyasal ön işlem Biyolojik ön işlem	-----	-----	-----	Daha düşük maliyette olabilmesi için ön işlem metodlarının geliştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.	Galbe ve Zacchi (2011)

Çizelge 2.3. (Devamı) Dallı darı bitkisinden biyogaz üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Dallı darı ve kentsel atıksu biyokatılarının laboratuvar ölçekli anaerobik çürütücülerde kararlı çalışma şartları altında sürekli-yarı beslemenin metan üretim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.	Dallı darı partikül boyutu (ince ve kaba) Dallı darı yükleme oranı (%2 ve %4 Besleme çamuru ağırlık / hacim) Dallı darının büyüme evresine göre hasadı (Haziran-hasat (erken çiçeklenme) ve Ekim-hasat (post büyüme sezon)) Haziran hasatında silolanmış dallı darı	35°C	Kesikli	Metan analizi, çamur analizi, brüt yanma ısısı, spesifik metan verimi, enerji dönüşüm verimi	En yüksek Spesifik metan verimi Ekim hasadında ince öğütülmüş, %2 yükleme oranındaki dallı darıdan elde edilmiştir (0.317 m ³ CH ₄ /kg dallı darı ve 0.359 m ³ CH ₄ /kg VS). Enerji dönüşüm verimi %74 (%4 silajı) olarak elde edilmiştir.	Jın vd. (2012)
Dallı darı, mısır koçanı, buğday samanı, bahçe atıkları, yapraklar, çam, akçağaç ve atık kağıt gibi atıkların metan verimi incelenmiştir. Lignoselülozik biyokütlelerin enzimatik çürütülebilirliğinin metan verimine etkisi araştırılmıştır.	-	37±1°C HBS 30 gün	L-AD SS-AD	Monomerik şeker, hammadde ekstraktif içeriği, toplam karbon ve nitrojen, Alkalinite, pH, C/N	Metan verimi dallı darı da SS-AD 116,9 mL/gVS L-AD 111,0 mL/gVS En yüksek değer kağıt atıklarında 312,4 mL/gVS (L-AD), Yaprakta 753 mL/gVS (SS-AD) olarak bulunmuştur.	Brown vd. (2012)

Çizelge 2.3. (Devamı) Dallı darı bitkisinden biyogaz üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntemi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Dallı darının yaz ortası, yaz sonu ve sonbahar başında hasat edilmesi ve bu üç farklı koşulda hasat edilen dallı darıdan metan üretiminin incelenmesi amaçlanmıştır.	Boyut küçültme (25-50 mm) ve silaj	35°C	Kesikli	pH, UOA, KOİ, BOİ, TKM, Toplam Kjeldahl Azotu (TKN), UKM.	Yaz ortası hasat edilen üründe 266-309 mL.CH ₄ /g VS metan verimi, (CH ₄ yüzdesi %70), sonbaharda hasat edilen üründe metan verimi 191-250 mL.CH ₄ /g VS (CH ₄ yüzdesi %66) ve yaz sonu hasat edilen ürünlerde ise metan verimi 0,235 mL.CH ₄ /g VS (CH ₄ yüzdesi %69) olarak ölçülmüştür.	Massé vd. (2010)
Dallı darı, mısır koçanı, buğday samanı, bahçe atıkları, yapraklar, atık kağıt, akçaağaç ve çam sıvı anaerobik çürütme (L-AD) ve katı halde anaerobik çürütme (SS-AD) koşullarında metan üretimi açısından değerlendirilmiştir.	-	37±1 °C HBS 30 gün	L-AD (Sıvı anaerobik fermentasyon) SS-AD (katı anaerobik çürütme)	Selüloz, protein İçeriği, TKM, UKM, C/N oranı, pH, UOA/Alkalite	Mısır koçanı, buğday samanı ve dallı darıdan elde edilen metan verimleri bahçe atıkları, akçaağaç ve çamdan elde edilen metan miktarından 2-5 kat daha yüksektir.	Brown vd. (2012)
Dallı darı ve sığır gübresinin farklı oranlardaki karışımlarının anaerobik çürütücüdeki performansları incelenmiştir.	Karışım oranları 4:0; 3:1; 2:2; 1:3; 0:4	37±1 °C HBS 30 gün	Kesikli	TKM, toplam karbon, toplam nitrojen, C/N, hemiselüloz, lignin, kül ve pH	En yüksek metan verimi 158,6 mL/gVS değeri ile en iyi karışım (2:2) oranından elde edilmiştir.	Zheng vd. (2015)

Çizelge 2.3. (Devamı) Dallı darı bitkisinden biyogaz üretimi (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	Koşullar	Reaktör Çalışma Yöntmi	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Aritma çamuru ve dallı darı karışımının Ko-fermentasyon için uygunluğu araştırılmıştır.	-	35°C HBS gün	60 Kesikli	TKM, UKM, KOİ, lignin, hemiselüloz, karbonhidrat konsantrasyonu ve elementel analiz	Max. metan üretimi 272.06 mLCH ₄ /gVS (0,4-0.6 atık çamur-dallı darı karışımından) elde edilmiştir.	Ciggin (2016)
Mavi-yeşil alg ve NaOH ile muamele edilmiş dallı darının enzimatik sakarifikasyon sürecinde indirgen şeker verimi, ko-fermentasyon sonucu biyometan verimi, biyometan ve etanol üretim potansiyeli incelenmiştir.	Enzimatik sakarifikasyon 12 saat NaOH (%1 w/w) ön işlem uygulanmıştır	50°C HBS gün	30 Kesikli	TKM, UKM, ham protein, nötral deterjan fiber, asit deterjan fiber, lignin ve elementel analiz	Kuru dallı darıdan etanol üretim potansiyeli 166 L/ton VS ve işlenmemiş dallı darıdan biyometan üretimi sonucu tahmini brüt enerji 6774 MJ/ton olarak hesaplanmıştır. İşlenmiş dallı darının etanol üretiminden sonra metan potansiyeli 3904 MJ/ton düzeyinde kalmıştır. Sakarifikasyonun 96. saatinden sonra glukoz miktarı ön işlem görmüş dallı darıda 184.4 ve karışım materyalinde 142.1 mg/g ham materyal olarak belirlenmiştir. Ksiloz verimi ise 101.6 ve 66.5 mg/g ham materyal düzeyinde belirlenmiştir.	El-Mashad (2015)

2.7. Dallı Darı'ya Uygulanan Ön İşlem Prosesleri ile İlgili Literatür Taraması

Literatürde dallı darıdan üretilebilecek metan miktarının zenginleştirilmesi amacıyla dallı darıya uygulanan ön işlem prosesleri konusunda yapılmış sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Cherubini ve Jungmeier, 2010; El-Mashad, 2015; Falls ve Holtzaple, 2011; Xu vd. 2010; Xu ve Cheng 2010; Xu vd. 2010). Dallı darı ve farklı lignoselülozik biyokütlelere uygulanan ön işlem prosesleri ve metan üretim verimleri konusunda literatürde bulunan çalışmalar Çizelge 2.4'te özetlenmiştir. Çizelge 2.4'te görüleceği üzere üretilebilecek metan miktarının zenginleştirilebilmesi amacıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön işlem prosesleri uygulanmıştır. Ancak, çalışmalar genel olarak termal ve kimyasal ön işlem proseslerine odaklanmıştır.

Xu ve Cheng (2010) NaOH ve kireç ile yapılan ön işlem sonucunda en yüksek verimin NaOH (0.10 g/g konsantrasyonda) ile 6 saat muamele edilen üründe olduğunu bildirmişlerdir. Galbe ve Zacchi (2011) ön işlem metotlarının daha düşük maliyetle uygulanabilmesi için çalışmaların yapılması gerektiği sonucuna ulaşmışlardır. El-Mashad'ın (2015) yapmış oldukları çalışmada enzimatik ön işlem görmemiş dallı darının etanol üretiminden sonraki metan verimi (3904 MJ/ton), ön işlem görmemiş üründen (6774 MJ/ton) daha az olarak tespit edilmiştir.

Dallı darıdan üretilebilecek metan miktarının artırılması amacıyla dallı darıya termo-kimyasal (Ca)OH₂ uygulanan çalışma sayısı yok denecek kadar azdır (Xu vd. 2010; Xu ve Cheng 2010) ve bu çalışmalarda proses optimizasyonu yapılmamıştır.

Çizelge 2.4. Dalı darı ve lignoselülozik bitkilere uygulanan ön işlem ile ilgili literatürde bulunan çalışmalar (Tübitak- 114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Dalı darı gibi lignoselülozik bitkilerden, biyorafineri ürünleri olan biyoetanol, biyoenerji ve biyokimyasal üretimine odaklanılmıştır	Katalizörsüz buhar patlaması	Enzimatik selüloz hidrolizi, N_2O emisyonları, yaşam döngü değerlendirmesi	Sentetik gübre olarak %1,325 azot kullanılması karşılığında, uygulanan azotlu gübre (g/N) başına 0.042 g N_2O emisyon belirlenmiştir.	Cherubini ve Jungmeier 2010
Kuru ot, saman ve eğrelti otuna ön işlem uygulanmıştır	Kalsiyum hidroksit, amonyum karbonat ve maleik asit ile ön işlem yapılmıştır	-	$Ca(OH)_2$ ile ön işlem yüksek lignin içeriğine sahip eğrelti otunun yüksek oranda yıkımına neden olmaktadır. Maleik asit ile ön işlemde KOİ artmıştır. Amonyum sadece samanın biyobozunurluğu üzerinde net bir etki göstermiştir.	Fernandes vd. 2009
Smooth cordgrass bitkisine ön işlem uygulaması ile biyogaz verimi incelenmiştir	120°C'de 4 saat $Ca(OH)_2$ ön işlemi (0,09 g $Ca(OH)_2$ /g TS) ve sıcak su ön işlemi 120°C'de 4 saat uygulanmıştır.	-	Biyogaz verimi, sıcak su ön işleminde 206.8 mL/g TS iken, termo kireç ön işleminde 168.3 mL/g TS olarak bulunmuştur. Toplam katının %20.8' den %17.9 a düşmesi sonucunda biyogaz verimini %29.6 artırmıştır.	Li vd. 2014

Çizelge 2.4. (Devamı) Dallı darı ve lignoselülozik bitkilere uygulanan ön işlem ile ilgili literatürde bulunan çalışmalar (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem	İncelenen Parametreler	Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Dallı darı (<i>Panicum virgatum</i>) farklı sıcaklık, basınç ve reaksiyon süresinde ön işlem uygulanmış ve şeker verimi incelenmiştir.	5 farklı sıcaklık (100, 110, 120, 140 ve 150°C) 3 farklı basınç (3,45, 6,89 ve 10,3 bar O ₂) 4 farklı reaksiyon süresi (60, 120, 180 ve 240 dakika)	-	Varyasyonlar arasında en uygun kombinasyon 110°C, 6.89 bar O ₂ , 240 dakika ve 0,248 g Ca(OH) ₂ /g biyokütle olarak tespit edilmiş. Bu koşullarda, glukoz verimi 85,9 (FPU)/g raw glukoz, ksilan verimi ise 52,2 (FPU)/g raw glukoz olarak bulunmuştur.	Falls ve Holtzaple 2011
Şeker kamışı küspesine ön işlem uygulanmış ve selüloz hidroliz hızı incelenmiştir.	Kireç ve hidrotermal ön işlem 0,1g Ca(OH) ₂ çözeltisi, 120°C'de 7,30 ve 60 dakika	-	En yüksek selüloz hidroliz hızı 120°C'de 60 dakika, 0.1 g Ca(OH) ₂ /g hammadde ile ön işlem uygulanmış şeker kamışı küspesinden elde edilmiştir. Kireç ön işleminin selülozda %11, lignin de %30 ve hemiselüloz da %5 çözünürlüğü artırmıştır.	Grimaldi vd. 2015
Dallı darının, sığır gübresi ile karışımının kofermentasyon yöntemiyle metan verimine etkisi incelenmiştir.	Ham gübre, Harmanlanmış gübre Gübre ve darı, Gübre ve ön işleme yapılmış darı	TKM, C/N oranı, pH, asetat, propiyonat, bütirat	Ham gübreden 19.4 ± 3.6 L/kg, harmanlanmış gübreden 28.3 ± 1.7 L/kg, gübre ve darı karışımından 37.3 ± 7.1 L/kg ve gübre ve ön işlem yapılmış darıdan 45.7 ± 0.8 L/kg metan üretilmiştir.	Frigon vd. 2012

Çizelge 2.4. (Devamı) Dallı darı ve lignoselülozik bitkilere uygulanan ön işlem ile ilgili literatürde bulunan çalışmalar (Tübitak-114O941 2018)

Çalışmanın Amacı	Uygulanan Ön İşlem					Elde Edilen Sonuç	Kaynak
Saman	Ön İşlemsiz	-	T ₀	-	0.191 ± 0.004 m ³ /kg VS	T ₂ ve T ₄ u ön işlem uygulamaları sırasıyla biyogaz metan verimi %94, %99 oranında arttırmıştır.	Krishania vd. 2013
	Kimyasal	H ₂ SO ₄	T ₁	%2 121°C buhar altında 30 dk 100kPa	0.125 ± 0.002 m ³ /kg VS		
		NaOH	T ₂	72 saat %2	0.370 ± 0.02 m ³ /kg VS		
		H ₂ SO ₄ + NaOH	T ₃	%2 121°C buhar altında 30 dk 100kPa	0.003 ± 0.005 m ³ /kg VS		
		Ca(OH) ₂ + Na ₂ CO ₃	T ₄	48 saat oda sıcaklığı %3	0.380 ± 0.017 m ³ /kg VS		
	Fiziksel	Öğütme	T ₅	-3 mm parçalanmış	0.241 ± 0.005 m ³ /kg VS		

2.8. DeneySEL Proseslerin Optimizasyonu

Optimizasyon, bir sistemde varolan işgücü, zaman, hammadde ve kapasite gibi kaynakların en efektif şekilde kullanılarak maliyetin azaltılması, kar, kapasite ve verimin yükseltilmesini sağlayan bir teknoloji olarak tanımlanmaktadır (Gass 2000). Optimizasyon teknolojisi sayesinde, karar verme süresi hızlanmakta ve kararın niteliği artmaktadır. Bu sayede sorunun etkili, doğru ve zamanında çözümüne yardımcı olmaktadır (Winston 2003).

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için bağımsız değişkenler adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içermektedir. Bugün, rekabete dayalı piyasada optimizasyon teorisinin ve tekniklerinin uygulanması gereklidir. Optimizasyon proses tasarımlarını verimli hale getirmek için kullanılmaktadır. Bilgisayar yazılımlarında matematiğin, sayısal analizin ve mühendisliğin uygulanması ile son yirmi yılda optimizasyon teori ve tekniklerinde çok fazla ilerleme kaydedilmiştir (Koç ve Ertekin 2009).

Deneme setlerinden türetilen basit ampirik modellerin kullanıldığı “Cevap Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology)”, mühendislik alanında yaygın olarak kullanılan bir optimizasyon tekniğidir (Koç ve Ertekin 2009).

2.8.1. Cevap yüzey yöntemi

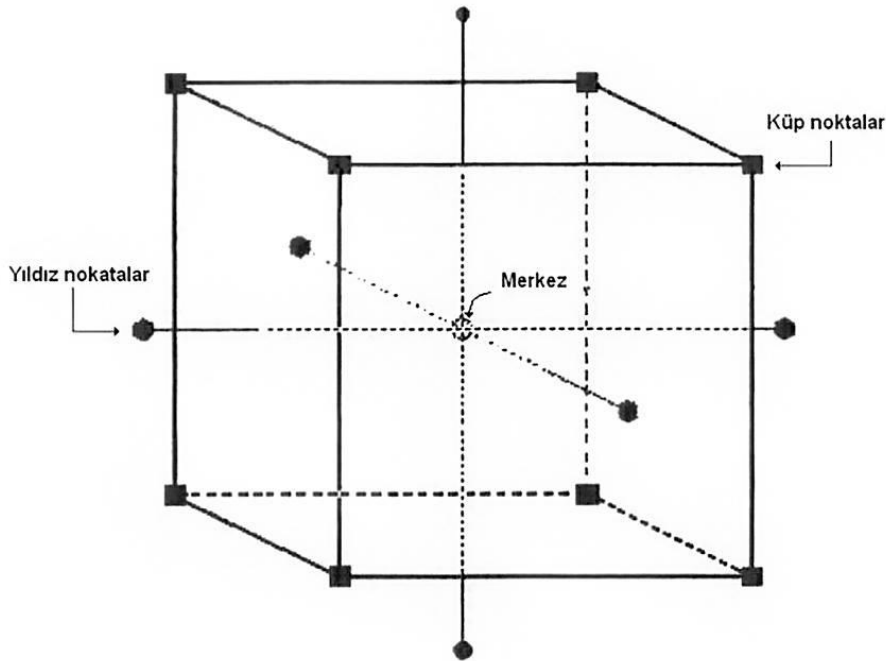
Cevap yüzey yöntemi (CYY), “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” ismi ile 1951 yılında Box and Wilson tarafından geliştirilmiştir. İlk olarak kimya endüstrisine uygulanmıştır. Myers ve Montgomery CYY, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlamıştır. CYY, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan ampirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir (Koç ve Ertekin 2009).

Cevap yüzey yöntemi (CYY) son yıllarda deney tasarım yöntemi olarak birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaklaşımla özellikle çok değişkenli ve birden fazla bağımlı değişkene sahip sistemlerde sorunlar yaşanabilmektedir. Bu durumda, deneysel modeller ve istatistiksel analiz metotları önemli rol oynamaktadırlar. Ortam koşullarının optimizasyonu, verimi artırma ve maliyetini düşürme bakımından büyük avantajlar sağlamaktadır. Bu metotların etkin kullanımı ile işlemin kontrol edilmesi kolay olmaktadır. Bu metodların başında CYY gelmektedir. CYY hem endüstriyel hem de bilimsel çalışmalarda sıkça kullanılan bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Bu yöntem matematiksel ve istatistiksel verileri bir arada değerlendirmekte ve optimum deney şartlarını belirlemede son zamanlarda sıkça kullanılmaktadır. CYY fonksiyonlarının belirlenmesinde en yaygın kullanılan tasarım tipleri; tam faktöriyel

tasarım, kısmi faktöriyel tasarım ve merkez kompozit tasarımı bulunmaktadır (Türk 2016).

2.8.2. Merkezi kompozit tasarım

Bir veya daha fazla yanıt üzerinde çok fazla sayıda potansiyel etkiye sahip faktörlerin en önemli olanlarının belirlenmesi gerektiği durumlarda, uygulanan tasarım tarama esasen yanıt üzerinde etkinliği henüz belirlenmemiş çok sayıdaki parametreden hangilerinin ve hangi seviyede sonuç üzerinde daha etkin olduğu ve deneysel tasarımda kullanılması gerektiği hususunda önemli fikirler vermektedir. Bu, daha sonra araştırılacak faktörlerin sayısını azaltacak, parametrelerin alt ve üst limit değerleri hakkında güvenilir bilgiler verecektir. Daha ayrıntılı deneylerde maddi kaynakların ve zamanın etkin şekilde değerlendirilmesi için önemli olmayan parametrelerin eliminasyonu sağlanmaktadır. Deneysel çalışmaların tasarlanması ve optimizasyonunda kullanılan tasarım türleri uygun bir yazılıma sahip paket programlar yardımıyla oldukça anlaşılır ve kolay hale gelmiştir. Söz konusu yazılımların bünyesinde oldukça fazla sayıda ve ihtiyaca uygun düzenlenmiş cevap yüzey yöntemleri mevcuttur. Bunlardan biri de merkezi kompozit tasarımıdır (MKT). MKT yöntemi kullanıcıya ana tasarım noktaları dışında da deneysel çalışma imkânı sağlayarak, parametreler arasındaki etkileşimin yüksek olduğu araştırmalarda kullanılmasını daha faydalı hale getirmektedir. MKT, grafik oluşturmayı sağlayan, genişletilmiş merkez noktaları içeren deneysel tasarım metodudur. Her bir faktör için merkez noktadan uzaklık faktöriyel noktaları için ± 1 birim, yıldız noktalar için faktöriyel noktaların ötesinde $\pm \alpha$ birimdir. α değeri, incelenen faktör sayısı ve tasarım için istenen bazı özelliklere bağlıdır. MKT'nin en büyük artısı, küp noktalar olan ana tasarım noktalarının dışında da deneysel tasarıma olanak vermesidir (Şekil 2.7) (Turan ve Altundoğan 2011).



Şekil 2.6. Örnek merkezi kompozit tasarım modeli

Ayrıca bu noktaların varlığı, MKT ile tasarlanmış bir çalışmaya dönüştürülebilirlik kazandırmaktadır. Bu model genellikle bir araştırmada matematiksel olarak doğrusal modellerin yetersiz kaldığı durumlarda ikinci dereceden model denklemlerinin açıklamasında ve tasarımında kullanılmaktadır. MKT'nin kullanılması halinde matematiksel model ikinci dereceden bir polinom formuna dönüşmektedir. Genel anlamda yanıt değerleri doğrusal ve ikinci dereceden modeller tarafından seçilen faktörlere bağlı olarak hesaplanmaktadır. Yanıt değerleri,

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j^2 + \sum_i \sum_{j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + e \dots \dots (2.1)$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Burada η tahmini yanıt, x_i ve x_j yanıt değerleri, β_j , β_{ij} ve β_{ij} sırasıyla lineer, ikinci dereceden ve iki terimli etkileşim katsayıları ve e ise hata değerleridir (Turan ve Altundoğan 2011).

Kullanıcı tarafından belirlenen iki düzey noktalarının ötesinde olan ve program tarafından Eşitlik 2.2 ile belirlenen $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerleridir. Program sayesinde hata ihtimalini en aza indirme ilkesine dayanarak, belirlenen noktaları genişletmektedir.

$$\alpha = 2^k / 4 \quad (k = \text{çalışılan bağımsız değişken sayısı}) \dots \dots \dots (2.2)$$

Denemedeki hataları tahmin edilmesi için yinelenmesi ve değişkenlerin faktöriyel noktalarının orta noktalarını ifade edebilmesi için merkez noktalar oluşturulmaktadır. Sonuçta MKT her bir değişkenin beş düzeyi bulunmaktadır. Bu düzeyler, +1 ve -1 olarak ifade edilen iki düzey noktaları, $+\alpha$ ve $-\alpha$ ile kullanılan aksiyal noktalar ve sıfır ile ifade edilen merkez noktalardan meydana gelmektedir. MKT kullanıcı tarafından deneme deseni Eşitlik 2.3'te belirtilen formül yardımıyla bulunmaktadır. Eşitlikte bulunan k bağımsız değişken sayısını ve n_0 ise merkez noktada yapılacak deneme sayısını ifade etmektedir (Türk 2016).

$$N = 2^k + 2k + n_0 \dots \dots \dots (2.3)$$

2.8.3. Cevap yüzey yönteminde model seçimi

CYY Model seçimi yaparken Design Expert paket programı kullanılmıştır. Bağımlı ve bağımsız değişkenlerin programa girilmesi sonucunda, yapılması gereken deneyleri önermektedir. Deneylerin yapılmasından sonra elde edilen sonuçların programa aktarılmasıyla değişkenler için modeller kurulabilmekte, istenilen optimizasyon seçenekleri doğrultusundan optimizasyon yapılarak optimum koşullar tespit edilebilmektedir. Modelin uygulanabilirliğini belirlemek için istatistiksel araçlar kullanılmaktadır.

Literatürde, dallı dariya uygulanmış birçok ön işlem çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde dallı darıdan üretilebilecek metan miktarının artırılması amacıyla termo-kimyasal (Ca)OH₂ uygulanan çalışma sayısı yok denecek kadar azdır. Bununla birlikte literatürde bulunan bu az sayıdaki çalışmalarda proses optimizasyonu konusunda yapılmış bir çalışma mevcut değildir. Bu bilgiler ışığında, anaerobik parçalanma öncesinde dallı dariya uygulanacak ön işlem prosesinin cevap yüzey yöntemi ile optimizasyon yapılması literatürde ilk olacaktır.

Tez Çalışmasının Amacı

Bu tez kapsamında lignoselülozik yapıya sahip Shawnee dallı darı türünden üretilebilecek biyokimyasal metan potansiyeli miktarının artırılması amacıyla termo-kimyasal Ca(OH)_2 ön işlem prosesinin optimize edilmesi planlanmıştır. Tezin devamında termo-kimyasal Ca(OH)_2 ön işlem proses koşullarının maksimum biyokimyasal metan üretimi amacıyla optimize edilmesinde mühendislik problemlerinin analizi ve optimizasyonu için kullanılan, matematiksel ve istatistiksel metotların toplamını içeren Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) kullanılacaktır. Bu kapsamda önerilen tezin amacı, istatistiksel deneysel tasarım metodu olan cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım kullanılarak Shawnee dallı darıya uygulanacak termo-kimyasal Ca(OH)_2 ön işlem prosesi için optimum proses koşullarının saptanması, ön işleminin biyogaz üretim verimi üzerine etkilerinin incelenmesi ve en düşük maliyetle en yüksek biyokimyasal metan üretim veriminin elde edildiği ön işlem koşullarının tespit edilerek proses optimizasyonunun yapılmasıdır. Ayrıca, Ülkemizde ve bölgemizde yaygın olarak yapılan tavuk yetiştiriciliğinden kaynaklanan tavuk gübresinin değerlendirilmesi amacıyla optimum koşullarda Shawnee dallı darı türünün tavuk gübresi ile farklı karışım oranlarında anaerobik ko-fermantasyon prosesi incelenerek maksimum metan üretimi açısından optimum karışım oranı belirlenecek ve kofermantasyon prosesi modellenerek metan üretim tespit edilecektir.

3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Dallı Darı Çeşitlerine ait Numunelerin Analiz için Hazırlanması

Tez kapsamında kullanılan Shawnee türü dallı darı bitkisi 114O941 numaralı ve “Dallı Darının Adaptasyonu, Adaptasyon Haritalarının Oluşturulması, Mekanizasyon Karakteristiklerinin, Enerji Bilançosunun Belirlenmesi ve Biyoetanol Atıklarından Biyogaz Üretimi” başlıklı TÜBİTAK 1003 projesi kapsamında Konya’da Selçuk Üniversitesi tarafından ekilmiş (Karapınar) ve yetiştirilmiştir (Başar 2018). Konya Selçuk Üniversitesi tarafından ekilen ve hasat edilen Shawnee çeşidi dallı darı Ocak 2016’da Akdeniz Üniversitesi’ne gönderilmiştir.

Yapılan literatür çalışması sonucunda kompozisyon analizleri için tekrar edilebilir sonuçların alınması ve homojen numunelerin elde edilmesi amacıyla numunelerin kurutulduğu ve belirli boyuta öğütüldüğü tespit edilmiştir (Del Campo vd. 2006; Buffiere vd. 2006; Xu vd. 2007; Cara ve Ruiz 2008). Bu kapsamda karakterizasyon analizleri öncesinde homojen numunelerin elde edilmesi amacıyla bitkiler Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümünde bulunan çekiçli değirmen kullanılarak ortalama 3 mm boyutunda öğütülmüştür (Şekil 3.1) (Tübitak-114O941 2018).



Şekil 3.1. Dallı darının ön işlem çalışmaları için öğütme ve eleme çalışmaları



Şekil 3.1.'in devamı

Öğütülen örnekler, karakterizasyon analizlerinin yapılması için Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'ne transfer edilmiştir. Numunelerin nemli olması nedeniyle numuneler 50°C'de etüvde kurutulmuş ve saklama kaplarında laboratuvar ortam sıcaklığında depolanmıştır (Tübitak- 114O941 2018).

3.2. Dalı Darının Karakterizasyon Analizleri

Dalı darının karakterizasyonu için toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), Van Soest fraksiyonları (selüloz, hemiselüloz, lignin, çözülmüş organik madde), asitte çözünen ve asitte çözünmeyen lignin, toplam indirgen şeker (DNS), toplam şeker (Anthrone), ekstrakte olabilen madde ve yağ (Lipid), toplam Kjeldahl azotu (TKN), toplam protein, çözülmüş protein ve yapısal karbonhidrat analizleri Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yapılmıştır (Tübitak-114O941 2018).

Dalı darı numunesinin elementel kompozisyon (C, H, O, N) ve iz element kompozisyonu (Ca, K, Na, Mg, Al, Fe, Cu, Mn, Sr ve Se) analizleri sırasıyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi laboratuvarında ve Akdeniz Üniversitesi, Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi ile Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü laboratuvarlarında hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır. Ayrıca, ısı değeri analizi Konya Çimento'ya ait İkincil Yakıtlar Girdi Kalite Kontrol

Laboratuvarı'nda hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır (Tübitak-114O941 2018; Başar 2018).

3.2.1. Toplam katı madde (TKM) analizi

TKM analizleri Standart Metot 2540-C'ye göre yapılmıştır. TKM, belirli miktarda numunenin 103-105°C'de sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulması sonucunda oluşan ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA 2005).

3.2.2. Uçucu katı madde (UKM) analizi

UKM, TKM'nin organik kısmını temsil etmektedir. UKM analizi Standart Metot 2540-C'ye göre yapılmıştır. UKM, TKM içeriği bilinen numunenin 550°C'de fırında yakılması ve sabit tartıma getirilmesi sonucu gözlenen ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA 2005).

3.2.3. Van soest fraksiyonları (selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU))

Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür fraksiyon analizleri Van Soest (1963) metoduna göre yapılmıştır. Gravimetrik analiz metodu olan Van Soest yöntemi, nötral ve asidik deterjanla ardışık ekstraksiyonun ardından, selüloz konsantrasyonunun belirlenmesi için güçlü asit ekstraksiyonu temeline dayanmaktadır. Van Soest analiz sonucu dört fraksiyonla ifade edilmektedir. SOLU (çözünür fraksiyon); nötral deterjanla ekstrakte edilen organik madde miktarıdır. HEMI (hemiselüloz fraksiyonu); nötral deterjan ile asit deterjan ekstraksiyonu arasındaki farktır. CELL (selüloz fraksiyonu); %72'lik H₂SO₄ ile ekstraksiyon sonrasında tespit edilmektedir. LIGN (lignin fraksiyonu) ise %72'lik H₂SO₄ ile muamele sonrasında elde edilen UKM miktarıdır (Van Soest vd. 1963). Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU) fraksiyon analizlerinin yapılmasında Gerhardt- FBS6 Van Soest Seti kullanılmıştır (Başar 2018).

3.2.4. Asitte çözünmeyen lignin ve asitte çözünen lignin

Asitte çözünmeyen ve çözünen lignin analizleri, ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji (NREL) Laboratuvarı tarafından "*Biyokütlede Yapısal Karbonhidratların ve Ligninin Belirlenmesi (NREL/TP-510-4261)*" için hazırlanan analitik prosedüre göre yapılmıştır.

Bu kapsamda, 300±10 mg numune darası alınmış ve numaralandırılmış ısıya dayanıklı şişeye konulmuş ve 3,00±0.01 mL %72'lik sülfürik asit eklenerek tamamen karışana kadar yaklaşık 1 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra bu numune şişeleri 30±3°C su banyosunda karıştırılarak 1 saat inkübe edilmiştir. Numuneler su banyosundan alındıktan sonra 84,00 ±0.04 mL deiyonize su eklenerek %4'lük asitle seyreltilmiştir. Numune şişeleri karıştırıldıktan sonra otoklava yerleştirilmiş ve 121°C'de 1 saat bekletilmiştir.

Asitte çözünmeyen lignin analizi: Otoklavlama sonrası, asitte çözünmeyen lignin miktarının belirlenmesi için biyokütle vakum filtre düzeneğinden geçirilerek katı kısım tartılmış krozeye alınmış, sıvı kısım filtrasyon erleninde toplanmıştır. Sıvı kısım asitte çözülmüş lignin analizi için kullanılmıştır. Krozeye konulan asitte çözünmemiş kalıntı 105±3°C'de 4 saat kurutulmuş ve ardından desikatörde soğutulup tartılmıştır. Daha sonra

kül fırınında 24 saat bekletilerek tekrar desikatörde soğutulup tartılmıştır. Asitte çözünmeyen lignin (AIL) ağırlığı % olarak hesaplanmıştır.

Asitte çözünen lignin analizi: Bir önceki adımda elde edilen sıvı kısmın, UV spektrofotometrede 320 nm dalga boyunda absorbansı ölçülmüş ve asitte çözünen lignin miktarı hesaplanmıştır (Başar 2018).

3.2.5. Toplam indirgen şeker analizi

Toplam indirgen şeker tayini için DNS metodu (Miller 1959) kullanılmıştır. DNS metodu; aldehit grupların oksidasyonu sonucu oluşan ve indirgen şeker olarak bilinen serbest karbonil grupların (C=O), 3,5-dinitrosalisilik asitle indirgenmesi esasına dayanmaktadır. 3,5-dinitrosalisilik asit alkali şartlar altında sırasıyla 3-amino, 5-nitrosalisilik aside indirgenmektedir.



İndirgen şeker miktarı analizinde glukoz kullanılarak standart glukoz çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 200, 400, 600, 800, 1000 mg glukoz/L konsantrasyonları kullanılmıştır. DNS ile muamele sonrası numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 575 nm’de ölçülmüştür (Başar 2018).

3.2.6. Toplam şeker analizi

Toplam şeker (glukoz) konsantrasyonunun belirlenmesinde Anthrone metodu kullanılmıştır (Dreywood 1946). Anthrone metodu, karbonil gruplarının (C=O) miktarının ölçülmesi ile karbonhidrat konsantrasyonu belirlenmesi prensibine dayanmaktadır. Yöntem, yüksek sıcaklık ve asit konsantrasyonuna (100°C ve %98’lik H₂SO₄) maruz bırakılan polisakkaritlerin monomerlerine parçalanması sonrasında beş karbonlu (pentoz) ve altı karbonlu (heksoz) şekerlerin sırasıyla furfural ve hidroksimetilfurfurala çevrilmesi ve oluşan bu parçalanma ürünlerinin anthrone ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan renk değişiminin ölçümü esasına dayanmaktadır.

Şeker miktarı, standart glukoz kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 20, 40, 60, 80, 100 mg glukoz/L konsantrasyonları kullanılmıştır. Anthrone ve sülfürik asit reaksiyonundan sonra numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 625 nm’de ölçülmüştür (Başar 2018).

3.2.7. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (lipid) analizi

Ekstrakte olabilen madde ve yağ analizinde soxhlet metodu kullanılmıştır. Numunelerde mevcut ekstrakte olabilen maddelerin analizi için numune soxhlet kartuşu içinde petrolü eter ile ekstraksiyona tabi tutularak petrolü eter ve numune soxhlet balonunda toplanmıştır.

Petrolü eterin uzaklaştırılması amacıyla 70-80°C sıcaklıkta Heidolph 4000 rotary evaporatör cihazı kullanılmıştır. Evapore edilen numunelere 24 saat kurutma

(105°C) uygulanmış ve ekstraksiyon balonlarının ağırlıkları ölçülerek mevcut yağ ile ekstrakte olabilen madde miktarı tespit edilmiştir (Bridoux vd. 1994).

3.2.8. Toplam kjeldahl azotu (TKN)

TKN analizi; numunede mevcut organik azotun H_2SO_4 , kjeldahl katalizörü ($CuSO_4$) ve sıcaklık uygulanarak ekstraksiyonla amonyum sülfata $[(NH_4)_2SO_4]$ dönüştürülmesi, soda ilavesi ile alkalinizasyondan sonra amonyumun borik asit (H_3BO_3) ile destilasyonunun yapılması ve hidroklorik asit ile titrasyonu prensibine dayanmaktadır. TKN analizi, standart metotlara göre TKN analizinin katı atıklar için adapte edilmiş formu kullanılarak yapılmıştır (Buffiere vd. 2006). TKN analizlerinde yakma, destilasyon ve titrasyonu otomatik olarak yapan Büchi Digest Automat K-438, Büchi Auto Kjeldahl Unit K-370 ve Radiometer TitraLab 840 kullanılmıştır. Numunelerin yakılmasında kullanılan sıcaklık programı 195°C- 30 dk, 250°C- 60 dk, 420°C- 200 dk, 50°C- 30 dk. ve soğutmadan oluşmaktadır (Başar 2018).

3.2.9. Çözünmüş protein analizi

Çözünmüş protein konsantrasyonu Lowry metodu kullanılarak analiz edilmiştir (Lowry vd. 1951). Metod peptidik bağların miktarını ölçmektedir. Protein konsantrasyonu mg/L BSA (Bovine serum albumin) eşdeğeri olarak belirlenmiştir. Standart bovine serum albumin çözeltileri (0, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) hazırlanarak, standart konsantrasyonlara karşı absorbans değerleri 750 nm’de okunmuş ve kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Tuz ve folin çözeltisi reaksiyonundan sonra, numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 750 nm’de ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla numune içerisindeki çözünmüş protein miktarı belirlenmiştir (Başar 2018).

3.2.10. Toplam karbon (TK), inorganik karbon (İK) ve toplam organik karbon (TOK) analizleri

Dallı Darının Shawnee çeşidine ait numunelerin toplam karbon, inorganik karbon ve toplam organik karbon analizlerinde Shimadzu TOC-L analizörü ve katı örneklerin yakılmasında SSM – 5000 A Solid Sample Module kullanılmıştır. TK ve İK içeriklerinin cihaz ile tespit edilmesinin ardından TOK değeri hesaplama ile tespit edilmiştir. TK değerinden İK değerinin çıkartılması numuneye ait TOK içeriğini vermektedir (Başar 2018).

3.2.11. Elementel kompozisyon (CHNS) analizleri

Numunelerin elementel kompozisyon (C, H, N ve O) analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi laboratuvarında hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

3.2.12. İz element analizleri

Dallı Darı çeşitlerine ait numunelerin iz element (Ca, K, Na, Mg, Al, Fe, Cu, Mn, Sr ve Se) analizleri Akdeniz Üniversitesi, Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi laboratuvarından ve Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü’nden hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

3.2.13. Alt ve üst ısı değeri analizleri

Materyalin alt ve üst ısı değeri analizleri Konya Çimento A.Ş. laboratuvarlarında kalorimetre kullanılarak yaptırılmıştır.

3.3. Karakterizasyon Analizlerinde Kullanılan Ekipmanlar

Dalı darı çeşitlerine ait numunelerin karakterizasyonunun belirlenmesinde kullanılan ekipmanlar ve modelleri Çizelge 3.2’de verilmiştir (Tübitak-114O941 2018; Başar 2018).

Çizelge 3.1. Dalı darı çeşitlerine ait numunelerin karakterizasyon analizlerinin yapılmasında kullanılan ekipmanlar

Analiz	Kullanılan Ekipman
TKM analizi	WTW Binder ED115 Etüv Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı
UKM analizi	Protherm, PLF 120 Kül fırını Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı
Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU) fraksiyon analizleri	Gerhardt, FBS6 Van Soest Seti WTW Binder, ED115 Etüv Protherm, PLF 120 Kül fırını Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı Millipore ELIX® 5 UV Saf Su Cihazı
Asitte Çözünmeyen Lignin ve Asitte Çözünen Lignin	Memmert WNB 14 Su Banyosu Hirayama HICLAVE HV-50L Otoklav HACH Lange DR 5000 Spektrofotometre Rocker 300 Vakum Pompası WTW Binder ED115 Etüv Protherm, PLF 120 Kül fırını Millipore ELIX® 5 UV Saf Su Cihazı
Toplam İndirgen Şeker Analizi Toplam Şeker Analizi	Memmert WNB 14 Su Banyosu HACH Lange DR 5000 Spektrofotometre VELP Classic Vorteks Karıştırıcı Millipore ELIX® 5 UV Saf Su Cihazı
Ekstrakte Olabilen Madde ve Yağ (Lipid) Analizi	Medline MS-E102 Isıtıcı Sepet Heidolph 4000 WB/G1 Rotary Evaporatör WTW Binder ED115 Etüv Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı
TKN Analizi	Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı Buchi K-438 Digester Automat Yakma Ünitesi Buchi Kjelflex K-360 Distilasyon ve Titrasyon Cihazı Radiometer TIM 840 Titrasyon Cihazı Millipore ELIX® 5 UV Saf Su Cihazı
Çözünmüş Protein Analizi	Presica XB 220A ve XT 1220M Terazı HACH Lange DR 5000 Spektrofotometre VELP Classic Vorteks Karıştırıcı H+P Labortechnik Variomag Power Direct Manyetik Karıştırıcı Millipore ELIX® 5 UV Saf Su Cihazı
Yapısal Karbonhidratlar	Thermo Scientific UltiMate 3000 HPLC
Toplam Karbon (TK), İnorganik Karbon (IK) ve Toplam Organik Karbon (TOK) Analizleri	Shimadzu TOC -L Shimadzu SSM-5000A
Elementel Kompozisyon (CHNS) Analizi	LECO- CHNS-932
İz Element (Ca, K, Na) Analizleri İz Element (Mg, Al, Fe, Cu, Mn) Analizleri	ICP – OS – Perkinelmer 7000DV ICP –MS Perkinelmer Elan drc-e

3.4. Elek Analizi

Eleme, tanelerin belirli büyüklükteki delik veya açıklıklardan geçebilme veya geçememe özelliğine dayanarak yapılan bir boyuta göre sınıflandırma işlemidir. Elek analizi ya da elek çözümlemesi ise, farklı büyüklükteki tanelerden oluşan kırılmış ve/veya öğütülmüş malzemenin tane boyu dağılımını saptamak için yapılmaktadır. Boyut dağılımı, bir numunede tanelerin boyutları ile miktarları arasındaki ilişkidir. Bir numunenin boyut dağılımı, bu numunede hangi boyutta ne kadar miktar malzeme bulunduğunu göstermektedir. Malzemelerin tane boyut dağılımlarını saptamaya yarayan çeşitli yöntemler ve teknikler vardır. Bunlar arasında en kolay ve en yaygın olarak kullanılanı, laboratuvar elekleriyle yapılan elek analiz yöntemidir. Bu yöntemde, elek analizi için yeterli miktara azaltılmış numune elek açıklıkları birbirinden farklı olan bir dizi elekten geçirilmektedir. Eleme işlemine en büyük delik açıklıklı elekten başlanmakta ve gittikçe küçülen delik açıklıklı eleklerle devam edilmektedir. Eleme işleminde kullanılan elekler büyüklüklerine göre sınıflandırılırken meş (mesh) numarası kavramı kullanılmaktadır. Meş numarası bir elekte birim alan başına düşen delik sayısını göstermektedir.

Tez kapsamında kullanılacak olan dallı darı örnekleri, Konya Toprak Su ve Çölleşme ile Mücadele Araştırma Enstitüsü tarafından balyalanmış bir şekilde Tübitak, 114094 numaralı proje kapsamında tarafımız gönderilen dallı darının denemelerde kullanılmak üzere traktör kuyruk milinden hareket alan çekiçli değirmen yardımıyla öğütülüp materyal boyutu 1-2 cm boyutlarına getirilmiştir.

Öğütülmüş dallı darının geometrik ortalama çapları ASAE S319.3 (2003) standardına göre belirlenmiştir. Buna uygun olarak parçacık boyut dağılımlarının belirlenmesinde 200 mm çapında, 50 mm derinliğinde ve 0,075, 0,125, 0,180, 0,250, 0,30, 0,425, 0,500, 1 ve 2 mm delik çaplarında 9 adet elekten oluşan elek analiz seti (Şekil 3.2) kullanılmıştır. Yaklaşık 100 g örnek en üstteki eleğe konulmuş ve analiz setine 10 dakika süreyle titreşim uygulanmıştır. Test sonunda her bir elek üzerinde kalan materyal tartılmış ve kütlesi kaydedilmiştir. İki elek arasında kalan materyal yüzdesi elek üzerindeki materyal kütlesinin toplam örnek ağırlığına oranlanması ile hesaplanmıştır (Tübitak-1140941 2018).



Şekil 3.2. Elek analiz seti

3.5. Dalı Dariya Uygulanacak Ön İşlem Prosesi (ÖİP) ve Optimizasyonu

Lignoselülozik kökenli enerji bitkisi dalı dari numunelerinin hücre zarının fiziksel bariyerini dağıtmak, selüloz, hemiselüloz ve lignin yapısını bozmak, biyolojik olarak parçalanmasını arttırarak kolaylaştırmak ve metan dönüşüm verimini arttırmak için termo-kimyasal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem prosesi uygulanmıştır. Bu ön işlem deneylerinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı ve dalı dari biyokütle katı madde miktarı gibi proses değişkenleri incelenerek dalı dari maksimum biyokimyasal metan potansiyeli elde etmek için ön işlem prosesinin optimum koşulları belirlenmiştir. Çizelge 3.3’de ön işlem prosesinde kullanılan değişkenler ve aralıkları verilmiştir. Termo-kimyasal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem proses optimizasyonunda Cevap Yüzey Yöntemi, Merkezi Kompozit Tasarım kullanılmıştır. Belirlenen cevap değişkenlerinin analiz sonuçları Design Expert programına aktarılarak (Design-Expert® User’s Guide 2001) ön işlem prosesi maksimum metan üretimi açısından modellenmiş, proses optimize edilmiş ve optimum proses koşulları tespit edilmiştir. MKT deney tasarımı cevap değişkeninin modellenmesi, önerilen modelin uygunluğunun test edilmesi ve bağımsız değişkenler ile bunlara ait ikinci dereceden ve interaksiyon etkilerinin belirlenebilmesi için ANOVA testi uygulanmıştır. Termo-kimyasal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem prosesi için program ve model tarafından önerilen optimum ön işlem koşullarının doğrulanması için validasyon deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Termo-kimyasal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem deneylerinde kullanılan değişkenler ve değişken aralıkları

Bağımsız Değişkenler	Değerler		
	Düşük Düzey (-1)	Merkez Seviye (0)	Yüksek Düzey (+1)
KM Miktarı (%) (w/w)	3	5	7
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarı (%) (w/w)	0	1	2
Reaksiyon Süresi (h)	6	11	16
Reaksiyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	50	75	100

3.6. Merkezi Kompozit Tasarım Yönteminin Uygulanması

Belirlenen bağımsız değişkenlerin termal – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem prosesi üzerindeki etkilerinin tespit edilmesi amacı ile mühendislik çalışmalarında deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilmiş Design Expert® istatistiksel paket programı kullanılmıştır. Bağımsız değişkenlerin farklı kombinasyonlarından oluşan deney setlerinin oluşturulması için belirlenen bağımsız değişkenler ve seviyeleri programa aktarılmıştır. Deneysel sonuçlara bağlı cevap yüzey tasarımının yapılabilmesi için gerekli deney setleri Design Expert® programı tarafından önerilmiştir. Önerilen deney setleri Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Termal – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem prosesi için Design Expert® tarafından önerilen deney setleri

Deneme No	Bağımsız Değişkenler			
	KM Miktarı (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Miktarı (g/gTKM)	Reaksiyon Süresi (h)
1	7	100	0,02	16
2	3	75	0,01	11
3	7	100	0,02	6
4	3	50	0,02	16
5	5	75	0,01	16
6	5	100	0,01	11
7	7	50	0	6
8	3	50	0,02	6
9	7	50	0,02	16
10	5	75	0,01	11
11	5	75	0,02	11
12	7	50	0,02	6
13	7	75	0,01	11
14	7	100	0	6
15	3	100	0,02	16
16	3	100	0	16
17	5	75	0,01	6
18	3	50	0	6
19	3	100	0,02	6
20	3	100	0	6
21	5	50	0,01	11
22	7	50	0	16
23	7	100	0	16
24	5	75	0	11
25	3	50	0	16

3.7. Termal – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Ön İşlem Prosesi ve Ön İşlem Etkinliğinin Belirlenmesi

Dallı darıdan biyokimyasal yöntemlerle metan elde edebilmek için mikroorganizmaların dallı darıda bulunan şekere ulaşabilmeleri gerekmektedir. Lignoselülozik yapısı nedeniyle mikroorganizmalar tarafından işlenmeye elverişli olmayan dallı darının şeker içeriğinin mikroorganizma erişimine açık hale getirilebilmesi amacıyla dallı darı numunelerine termal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem prosesi uygulanmıştır.

Ön işlem deneyleri gerçekleştirilirken cam reaktörler içine belirlenen miktarlarda dallı darı, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve saf su eklendikten sonra oluşan karışımın pH'ı ölçülüp kaydedilmiş ve ardından cam reaktörler ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan yağ banyosuna yerleştirilerek belirlenen sıcaklıkta ve reaksiyon süresi boyunca 150 devir/dakika karıştırılmıştır. Deney düzeneği, cam reaktörlerin boyun kısmına geçirimsiz şekilde yerleştirilen kondenserlere bağlı su banyosu ile soğutularak deney ortamından uçucu

bileşiklerin kaçmasına engel olunmuştur. Ön işlem deneyleri paralel olarak yürütülmüştür. Ön işlem prosesinin uygulandığı düzenek Şekil 3.3’de sunulmuştur.



Şekil 3.3. Ön işlem denemelerinde kullanılan deney düzeneği

Ön işlem deneyleri sonunda, deney setlerinden alınan cam reaktörleri oda sıcaklığına getirilebilmek için buzlu su kullanılmıştır. Reaktördeki karışımın deney sonunda pH değeri, WTW Inolab pH 720 marka pH metre cihazı ile ölçülerek kaydedilmiştir (Şekil 3.4). Karışım numunelerinin pH değeri ölçümünden ardından, katı ve sıvı fazını birbirinden ayırabilmek için ilk olarak 5 dakika 4400 devir/dakika daha sonra üstte kalan sıvı faz 15 dk boyunca 14500 rpm’de santrifüjlenmiştir. Bu katı ve sıvı fazlar, cevap değişkenleri analizleri yapılmaya kadar -18°C’ta muhafaza edilmiştir.

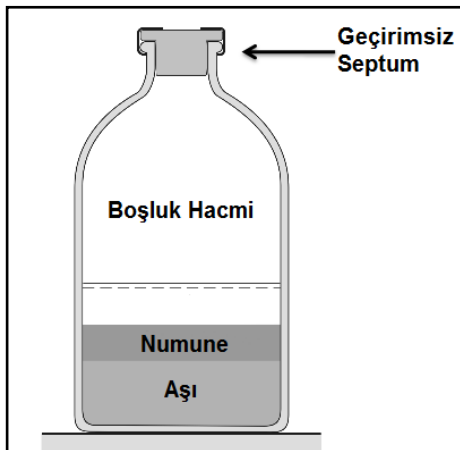


Şekil 3.4. pH metre cihazı

3.8. Biyokimyasal Metan Potansiyeli Testi (BMP)

Hasat sonrası muhafaza edilmiş ham ve termo-kimyasal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem prosesi uygulanan dallı darı numunelerinin biyokimyasal metan potansiyellerin belirlenmesinde standart BMP testi uygulanmıştır. Bu yöntemde temel yaklaşım, anaerobik aşı ile karıştırılmış belirli miktardaki atığın belirli bir sıcaklıkta inkübe edilmesi ve üretilen gaz hacmi ile gaz kompozisyonunun ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. BMP testi Carrere vd. (2009) ile Us ve Perendeci (2012) tarafından uygulanan yöntemle yapılmıştır.

Önerilen yöntemle göre, BMP şişesi (500 mL kapasiteli) içerisindeki aktif aşı konsantrasyonunun 3-5 g UKM/L ve substrat-aşı oranının 0.5 (katı numuneler için g UKM/g UKM, sıvı numuneler için g KOİ/g UKM) olması sağlanmıştır. Ayrıca deney süresince aşı çamur aktivitesinin devam etmesi için uygun miktarda makro ve mikro besinler ile reaktör içerisinde pH değişiminin tamponlanması amacıyla ise NaHCO_3 ilave edilmiştir. Numune, aşı ve gerekli besinlerin BMP şişesine ilave edilmesinden sonra ortamdaki oksijenin giderilmesi için N_2/CO_2 (%70/%30) gaz karışımı kullanılmıştır. Oksijenin giderilmesinden sonra şişeler sızdırmaz septum ile kapatılıp inkübatöre (36°C) yerleştirilmiştir (Şekil 3.5). 56 günlük inkübasyon süresince oluşan biyogaz miktarı ve biyogaz içerisindeki metan %'si tespit edilmiştir (Us 2010).



Şekil 3.5. Denemelerde kullanılan BMP reaktörünün şematik gösterimi (Us 2010)

BMP testlerinde kullanılan 500 mL kapasiteli cam reaktörlerle çalışma hacmi 400 mL olarak belirlenmiştir. BMP testleri mezofilik (36°C) şartlarda, metan üretimi platoya ulaşınca kadar devam ettirilmiştir. BMP reaktörlerinde aşı konsantrasyonu 3 gUKM/L olacak şekilde anaerobik aşı çamuru eklenmiştir. BMP reaktörlerine eklenen aşı miktarının hesaplanmasında aşağıda verilen Eşitlik 3.1 kullanılmaktadır (Dumlu 2011).

$$Vb = \frac{Cxe \cdot V}{Cx} \quad (3.1)$$

Eşitlikte yer alan Vb , BMP reaktörüne ilave edilen aşı çamur hacmini, Cxe , BMP reaktöründe olması istenen aşı çamur konsantrasyonunu (3 g/L), Cx , anaerobik aşı çamur konsantrasyonunu (gUKM/L) ve V ise BMP reaktörünün çalışma hacmini temsil etmektedir (Dumlu 2011).

Her bir BMP reaktörünün içerisinde substrat-aşı oranı 0,5 olacak şekilde numune ilave edilmiştir. BMP reaktörüne eklenen numunenin sıvı ya da katı olma özelliği dikkate alınarak numune miktarı hesaplanmaktadır. Katı numuneler için BMP reaktöründe olması gereken numune miktarı Eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır (Dumlu 2011).

$$\text{Numune Miktarı (g)} = \frac{(B) \cdot V \cdot Cxe}{N_{UKM}} \quad (3.2)$$

Eşitlikte; (B) , BMP reaktörü içerisindeki substrat-aşı oranını (0,5 gUKM_{numune}/gUKM_{aşı}), N_{UKM} ise numunenin uçucu katı madde (g/g) değerini belirtmektedir (Dumlu 2011).

Sıvı numuneler için BMP reaktörüne ilave edilen numune miktarı ise Eşitlik 3.3 ile hesaplanmaktadır.

$$\text{Numune Miktarı (mL)} = \frac{(B) \cdot 1000 \cdot V \cdot Cxe}{N_{KOI}} \quad (3.3)$$

Eşitlikte, N_{KOI} sıvı numunenin KOİ değeridir (gO₂/L).

BMP reaktörüne ilave edilen numune konsantrasyonu katı numuneler için 1,5 gUKM/L ve sıvı numuneler için ise 1,5 gKOİ/L olacak şekilde Eşitlik 3.4 ile hesaplanmaktadır (Dumlu 2011).

$$\text{Numune konsantrasyonu} = \frac{(B) \cdot Vb \cdot Cx}{V} \quad (3.4)$$

BMP reaktörlerinde aşı aktivitesinin sürekliliğini sağlamak amacıyla mikro ve makro elementleri içeren çözelti ile pH'nın tamponlanması için NaHCO₃ çözeltisi eklenmektedir. İnkübasyon öncesinde her BMP reaktörüne %70 N₂ ve %30 CO₂ içeren gaz karışımı 1 dakika süreyle verilerek başlangıç koşullarının anaerobik olması sağlanmaktadır. Deney süresince BMP reaktörlerinden gaz kaçaşının engellenmesi için kalın plastik septumlar ve alüminyum kapaklar kullanılmıştır. BMP reaktörleri test süresince inkübatörde 36°C'de muhafaza edilmiştir. Test boyunca BMP reaktörlerinde oluşan biyogaz miktarı belirli günlerde gaz-su yer değiştirme prensibiyle çalışan gaz

ölçüm sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Biyogaz kompozisyonu ise gaz kromatografi cihazı ile belirlenmiştir. Aşıdan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi amacıyla anaerobik aşı çamur şahit olarak kullanılmıştır. Ayrıca saf glukoz standart substrat kaynağı olarak kontrol amacıyla kullanılmıştır (Us 2010).

3.8.1. Makro ve mikro element ile NaHCO_3 çözeltileri

NH_4Cl (26,6 g/L), KH_2PO_4 (10 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 g/L) ve $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3 g/L) içeren stok makro element çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan stok çözeltiden her bir BMP reaktörü içerisine Çizelge 3.5'te verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde ilave edilmiştir (Us 2010).

Çizelge 3.4. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (mg/L)
NH_4Cl	172
KH_2PO_4	65
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 g/L), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 g/L), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g/L), ZnCl_2 (0,05 g/L), H_3BO_3 (0,05 g/L), Na_2SeO_3 (0,05 g/L), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,04 g/L) ve $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 g/L) içeren stok mikro element çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan stok çözeltiden her bir BMP reaktörü içerisine Çizelge 3.6'da verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde ilave edilmiştir (Us 2010).

Çizelge 3.5. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları

Besin	Konsantrasyon (mg/L)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1
ZnCl_2	0,5
H_3BO_3	0,5
Na_2SeO_3	0,5
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,4
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1

BMP testinde aşı inhibisyonunun önlenmesi için numune pH'sının uygun çözelti kullanılarak tamponlanması gerekmektedir. Bunun için 50 g/L NaHCO_3 stok çözeltisi hazırlanmış ve her BMP reaktörü içerisinde NaHCO_3 konsantrasyonu 2,6 g/L olacak şekilde stok NaHCO_3 çözeltisi ilave edilmiştir (Us 2010).

3.8.2. Anaerobik aşı çamur

BMP testlerinde kullanılacak aktif anaerobik aşı çamur, Antalya Hurma Atıksu Arıtma Tesisi anaerobik çamur çürütme reaktöründen alınmış ve anaerobik aşı çamur numunesi çamur kompozisyonunun belirlenmesi için TKM, UKM ve pH analizleri

yapılmıştır. Saf glikoz standart substrat kaynağı olarak kontrol amacıyla kullanılmıştır. Aşıdan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi için anaerobik aşı çamuru şahit olarak kullanılmış ve hesaplamalarda aşının ürettiği metan miktarı düşülmüştür.

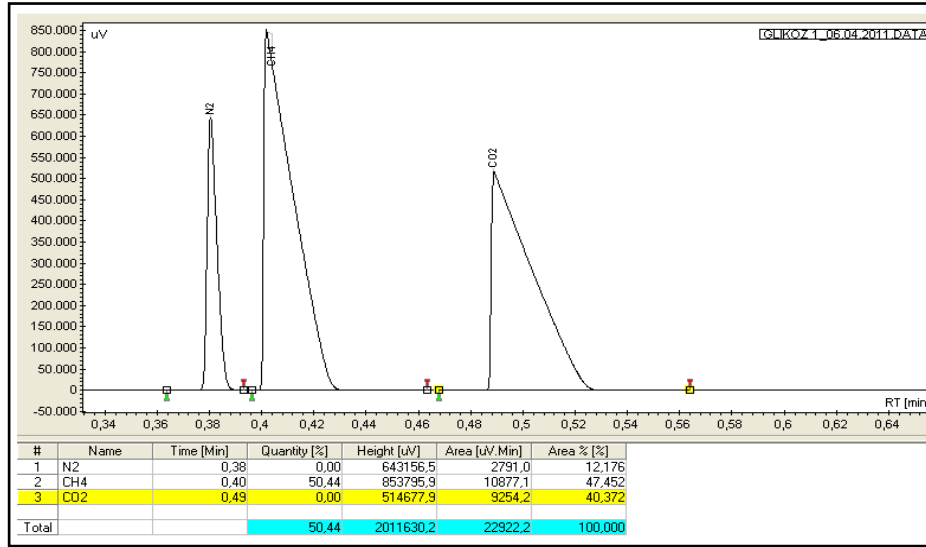
3.8.3. Biyogaz hacmi ve gaz kompozisyonunun belirlenmesi

BMP testinde oluşan gaz miktarının belirlenmesinde gaz-sıvı yer değiştirme metodu temel alınarak hazırlanan deney düzeneği (Şekil 3.6) kullanılmıştır. Deney düzeneği, dereceli silindir, asidik tuz çözelti haznesi ve bir adet pompadan oluşmaktadır. Deney düzeneğinde Masterflex marka peristaltik pompa, asitli tuz çözeltisinin dereceli silindire doldurulup boşaltılabilmesi için kullanılmıştır. Deney düzeneğinde, CO₂ gazının sudaki çözünürlüğünü engellemek için pH-1 olacak şekilde asidik tuz çözeltisi Standart Metot 2720'ye göre hazırlanmıştır (APHA 2005). BMP reaktörlerinde oluşan biyogaz miktarı ölçülerek kayıt edilmiştir (Us 2010).



Şekil 3.6. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği

BMP reaktörleri içerisinde oluşan biyogaz bileşenleri ise (CH₄, CO₂ ve N₂) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografisi (GC) cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü (online-TCD) ile donatılmış ve PPQ kolona (10 m) sahiptir. Analiz metodunda kullanılan enjektör ve kolon sıcaklıkları sırasıyla 110°C ve 70°C'dir. Varian CP 4900 Micro GC'de helyum (25 mL/dk) taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır. Gaz kromatografisi cihazı ile ölçülen biyogaz bileşenlerinin kompozisyonuna ait bir örnek Şekil 3.7'de verilmiştir (Dumlu 2011).



Şekil 3.7. Gaz kompozisyonunun belirlenmesi

CH₄, CO₂ ve N₂ gazlarının biyogaz içerisindeki yüzdeleri pik alanlarının hesaplanması ile tespit edilmektedir. Gaz bileşenlerinden CH₄ gazının % miktarının hesaplanmasında Eşitlik 3.5 kullanılmaktadır (Dumlu 2011).

$$\% \text{ Metan İçeriği} = \frac{A_1 \cdot (0,995)}{A_2} \cdot 100 \quad (3.5)$$

A₁, numuneye ait CH₄ gazının pik alanını, A₂ ise kalibrasyonda kullanılan %99,5 saflıktaki CH₄ gazının pik alanını belirtmektedir.

3.8.4. Üretilen metan miktarının hesabı

BMP reaktöründe üretilen metan miktarının hesaplanmasında aşağıda verilen Eşitlik 3.6 kullanılmaktadır (Dumlu 2011).

$$\text{mL CH}_4 = \left(\frac{Vh \cdot (P_2 - P_1)}{100} \cdot \frac{273,15}{T_1 + 273,15} \right) + \left(\frac{Vg \cdot (P_2 + P_1) \cdot 0,5}{100} \cdot \frac{273,15}{T_2 + 273,15} \right) \quad (3.6)$$

V_h, BMP reaktöründeki boşluk hacmini, P₁ ve P₂ ard arda ölçüm günlerinde ölçülen metan gazının % değerlerini, T₁ inkübasyon sıcaklığını (°C), T₂ normal şartlar altındaki sıcaklığı (°C), V_g ise ölçülen biyogaz hacmini belirtmektedir.

BMP reaktöründeki boşluk hacminin (V_h) hesaplanmasında ise Eşitlik 3.7 kullanılmaktadır.

$$Vh = D_0 - D \quad (3.7)$$

Eşitlikte yer alan D₀ su dolu BMP reaktörünün ağırlığını, D ise BMP reaktörü ile numune, aşı ve çözeltilerin beraber tartılan son ağırlığını temsil etmektedir (Dumlu 2011).

3.8.5. Aşı çamur ve glukoz kontrol BMP değeri

Metan üretimi platoya ulaşıncaya kadar sürdürülen BMP testlerinde, aşı çamur ve diğer numuneler tarafından üretilen metan miktarları $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak hesaplanmaktadır. Fermantasyon sonrası BMP testine tabi tutulan numunelerin ortalama BMP değerlerinden, aşının ölçülen ortalama BMP değerinin çıkarılması ile hesaplanan normalize edilmiş değerler sonuçlarda verilmiştir.

BMP testlerinde kullanılan anaerobik aşı çamur aktivitesinin belirlenebilmesi amacıyla saf glukoz kullanılarak kontrol deneyi yapılmıştır. Saf glukozdan hazırlanan 5 g/L çözeltinin BMP miktarları ölçülmüştür. 1 g glukoz'un teorik KOİ değerinin 1,066 gO_2 olduğu kabulü ile BMP reaktörü içerisine konulacak glukoz'un eşdeğer KOİ değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerden üretilebilecek teorik metan miktarı ile deneysel olarak glukoz reaktörlerinden üretilen metan miktarları karşılaştırılarak BMP analizinde kullanılan aşı aktivitesinin yüksek olup olmadığı belirlenmiştir (Dumlu 2011).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon Analiz Sonuçları

Shawne dallı darı çeşidine ait numunenin karakterizasyonunun belirlenmesinde; toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam Kjeldahl azotu (TKN), toplam protein, çözülmüş protein, toplam şeker (Anthrone), toplam indirgen şeker (DNS), ekstrakte olabilen madde ve yağ (Lipid), asitte çözünen lignin, asitte çözünmeyen lignin, Van Soest fraksiyonları (selüloz, hemiselüloz, lignin, çözülmüş organik madde), toplam karbon, inorganik karbon ve toplam organik karbon analizleri, elementel kompozisyon (CHNS) analizi, ısıl değer analizi, teorik metan potansiyeli ile alt – üst ısıl değer hesaplamaları, iz element kompozisyonu (Ca, K, Na, Mg, Al, Fe, Cu, Mn) ve yapısal karbonhidrat analizleri yapılmıştır (Tübitak-114O941 2018; Başar 2018)

Karakterizasyon analizlerinde üç paralel olarak çalışılmış ve sonuçlarda ortalama analiz değerleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Dallı darının karakterizasyon analiz sonuçları

Analiz	Birim	Sonuç
Toplam Katı Madde (TKM)	(g/kgNumune)	938,12
Uçucu Katı Madde (UKM)	(g/kgNumune)	824,31
Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)	(mg/gUKM)	5,60
Çözülmüş Protein	(mgçPro/gUKM)	94,26
Toplam Şeker	(mgGlukoz/gUKM)	164,44
Toplam İndŞeker	(mg/gUKM)	73,92
Yağ	(%)	1,00
Asitte Çözünen Lignin (ASL)	(%)	2,34
Asitte Çözünmeyen Lignin (AIL)	(%)	17,20
Van Soest Fraksiyonu	(%)	26,54
Çözünür Madde Fraksiyonu	(%)	34,76
Hemiselüloz	(%)	33,12
Selüloz	(%)	5,57
Lignin	(%)	37,35
Toplam Karbon (TK)	(%)	0,13
İnorganik Karbon (İK)	(%)	37,22
Toplam Organik Karbon (TOK)	(%)	

Çizelge 4.2.'in devamı

Elementel Analiz		
Karbon (C)	(%)	40,13
Hidrojen (H)	(%)	5,75
Azot (N)	(%)	0,87
Kükürt (S)	(%)	-
İz Elementler		
Magnesium (Mg)	ppm	1236,6
Alüminyum (Al)	ppm	308,5
Demir (Fe)	ppm	197,1
Bakır (Cu)	ppm	1,374
Manganez (Mn)	ppm	29,6
Stronsiyum (Sr)	ppm	51,95
Selenyum (Se)	ppm	-
Kalsium (Ca)	ppm	36,47
Sodyum (Na)	ppm	2,789
Potasyum (K)	ppm	6,827
Yapısal Karbonhidratlar		
Sellobiyoz	mg/mL	0
Glukoz	mg/mL	1,1964
Ksiloz	mg/mL	0,6462
Galaktoz	mg/mL	0,13
Arabinoz	mg/mL	0,1967
Mannoz	mg/mL	0

Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi TKM 938.12 g/kg (%93,81), UKM ise 824.31 g/kg (%82,43) olarak bulunmuştur. Daha önce aynı ürünle yapılan çalışmalarda TKM değeri %91,7 (Fahmi vd.2006), %91,62 (Carpenter vd. 2010), %90,9 (Sadaka vd. 2014), %91,6 (Imam vd. 2011), %97,77 (Moemi vd. 2014) ve UKM değeri ise %68,46 (Motasemi vd. 2014), %73,1 (Sadaka vd. 2014), %76 (Carpenter vd. 2010) ve %84,2 (Imam vd. 2011) olarak bulunmuştur. UKM ve TKM değerleri literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında paralel sonuçlar elde edildiği görülmektedir (Başar, 2018).

Shawnee bitki numunesinin TKN değeri 5,60 mg/gUKM olarak ölçülmüştür. Literatürde dallı darı ile yapılan çalışmalarda Massé (2010) yaz ortası, sonbahar ve sonbahar başında (2.hasat) hasat edilmesi sonucu TKN değerleri sırasıyla; 5,59 mg/g, 4,19 mg/g ve 7,78 mg/g olarak tespit edilmiştir. Jackowiak vd. (2011) yapmış olduğu çalışmada TKN miktarını 9,9 mg/g olarak bulmuşlardır. Grigatti vd. (2004), farklı dallı darı çeşitleri olan alamo, kanlow, shawnee ve trialblazer üzerinde yaptıkları çalışmada TKN miktarlarını Alamo'da 8,9 mg/g, Kanlow'da 6,6 mg/g, Shawneede 7,5 mg/g ve Trialblazer'da 6,4 mg/g olarak tespit etmişlerdir. Çalışmada bulunan TKN miktarı, literatür verileri ile karşılaştırıldığında kabul edilebilir bir aralıkta olduğu görülmüştür.

Çözünmüş protein değeri 94,26 mgPro/gUKM, yüzde olarak ise %9,43 tespit edilmiştir. Mani vd. (2006) yapmış oldukları çalışma sonucu dallı darının protein içeriğini %1,59 olarak bulmuşlardır. Bals vd. (2007), dallı darının alamo çeşidi için buldukları protein içeriği %7,3'tür. Kim vd. (2011), Alamo (1. ve 2. hasat), Shawnee ve Dacotah çeşidi dallı darıların protein miktarlarını sırasıyla, %5,4, %4,5, %4,3 ve %1,2 olarak

bulmuşlardır. Literatür verileri incelendiğinde sonuçların birbirleri arasında farklılıkların olduğu gözlenmektedir.

Shawnee çeşidi dallı darı numunesine uygulanan çözünmüş indirgen şeker analizi sonucunda indirgen şeker içeriği 67,99 mg/gUKM olarak bulunmuştur. Butkutè vd. (2013) yaptıkları çalışmada dallı darı bitkisinin çözünmüş indirgen şeker miktarını analiz etmişler ve sonucu 26.6-67.8 mg/gTKM aralığında bulmuşlardır. Adler vd. (2006), Cave in Rock çeşidi dallı darı bitkisinin suda çözün karbohidrat fraksiyonlarını detaylı olarak incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmanın sonucu olarak dallı darıdan 9.6 mg glikoz/gTKM, 7.4 mg fruktoz/gTKM, 38.2 g sakaroz/gTKM olmak üzere toplam 55.2 mg/gTKM şekerin suya geçtiğini bulmuşlardır. Çözünmüş indirgen şeker analiz sonucu literatür ile karşılaştırıldığında diğer çalışmalarda elde edilen değerlere yakın olduğu görülmektedir (Başar 2018).

Yağ (lipid) analiz sonucu %1,00 olarak tespit edilmiştir. Literatür incelendiğinde dallı darıda çözünmüş indirgen şeker ve yağ miktarı konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanamamıştır. Bu nedenle elde edilen sonuçlar literatür ile kıyaslanamamıştır.

Asitte çözünen lignin (ASL) ve asitte çözünmeyen lignin (AIL) analiz sonuçları sırasıyla %2,34 ve %17,20 olarak bulunmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda Anasey vd. (2014) dallı darının alamo çeşidi için ASL değerini %3,46 ve AIL değerini %22,78 olarak, Sharma vd. (2013) dallı darı numunelerinde ASL değerini %3,8 ve AIL değerini %20,9, Wang vd. (2012) dallı darının Alamo çeşidinin 5 farklı zamandaki hasadı için ASL değerlerini %2,96-3,97 arasında, AIL değerlerini ise %17,15-17,60 arasında bildirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar ve literatür verilerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmada hemiselüloz %34,76, selüloz %33,13, çözünür madde %26,6 ve lignin %5,57 olarak tespit edilmiştir. Lemus vd. (2002), yapmış oldukları çalışma sonucunda dallı darının hemiselüloz oranını %32,60, selüloz oranını %36,8 ve lignin oranını %6,30 olarak bulmuşlardır. Bir başka çalışmada, Niu vd. (2015), hemiselüloz içeriğini %25,07, selüloz içeriğini %36,98 ve lignin içeriğini %7,41 olarak bulmuşlardır. Imam ve Capareda (2012) çalışmalarında hemiselüloz oranını %19,2, selüloz oranını %32, çözünür madde oranını %18,5 ve lignin oranını %18,8 olarak bildirmişlerdir. Bu sonuçların tez kapsamında kullanılan Shawne ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Toplam organik karbon %37,22, inorganik karbon %0,13 ve toplam karbon %37,35 olarak bulunmuştur. Literatür araştırmaları sonucunda bu konuda yeterli çalışmaya ulaşılamamakla beraber, Jackowiak vd. (2011) yaptıkları çalışma sonucunda toplam organik karbon içeriğini %43 olarak tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar kıyaslandığında verilerin birbirine benzerlik gösterdiği görülmektedir (Başar, 2018).

Çalışmada elementel analiz sonuçlarında karbon (C) %40,13, Hidrojen (H) %5,75, Azot (N) %0,8 ve Sülfür (S) %0 olarak bulunmuştur. Bu konularda daha önce yapılan çalışmalarda Masnadi vd. (2014), C %47,9, H %6,2, N %0,8 ve S %0,1, Sadaka vd. (2014), C %43,2, H %6,2, N %0,47 ve S %0,13, Imam ve Capareda (2012), C %42, H %6,1, N %0,4 ve S %0, Agblevor ve Besler (1996), C %45,13, H %6,05, N %0,53 ve S %0,1, Vassilev vd. (2014) C %49,6, H %6,1, N %0,7 ve S %0,11 sonuçlarına ulaşmışlardır. Elementel analiz sonuçları ve literatür verileri arasındaki herhangi bir kayda değer farklılık olmadığı görülmektedir (Başar, 2018).

Yapılan iz element analizleri sonucunda, Mg 1236,6 ppm, Al 308,5 ppm, Fe 197,1 ppm, Cu 1,37 ppm, Mn 29,6 ppm, Sr 51,95 ppm, Se 0 ppm, Ca 36,47 ppm, Na 2,789 ppm ve K 6,827 ppm olarak bulunmuştur. Literatürde iz element analizleri kontrol edildiğinde, Vassilev vd. (2014), Mg 1980 ppm, Al 370 ppm, Fe 230 ppm, Cu 0,066 ppm, Mn 872 ppm, Sr 241 ppm, Se 37,1 ppm, Ca 43 ppm, Na 70 ppm ve K 121,5 ppm, Fahmi (2007), Mg 542 ppm, Al 102 ppm, Fe 113 ppm, Cu 2 ppm, Mn 41 ppm, Sr 0 ppm, Se 0 ppm, Ca 6173 ppm, Na 158 ppm ve K 717 ppm, Masnadi (2014), Mg 3900 ppm, Al 1100 ppm, Fe 200 ppm, Ca 4500 ppm, Na 1200 ppm ve K 16800 ppm sonuçlarını bulmuşlardır. Çalışmada bulunan sonuçlarla literatür verileri arasındaki farklılığın bitki yetiştirme ortamının özelliklerinden kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir.

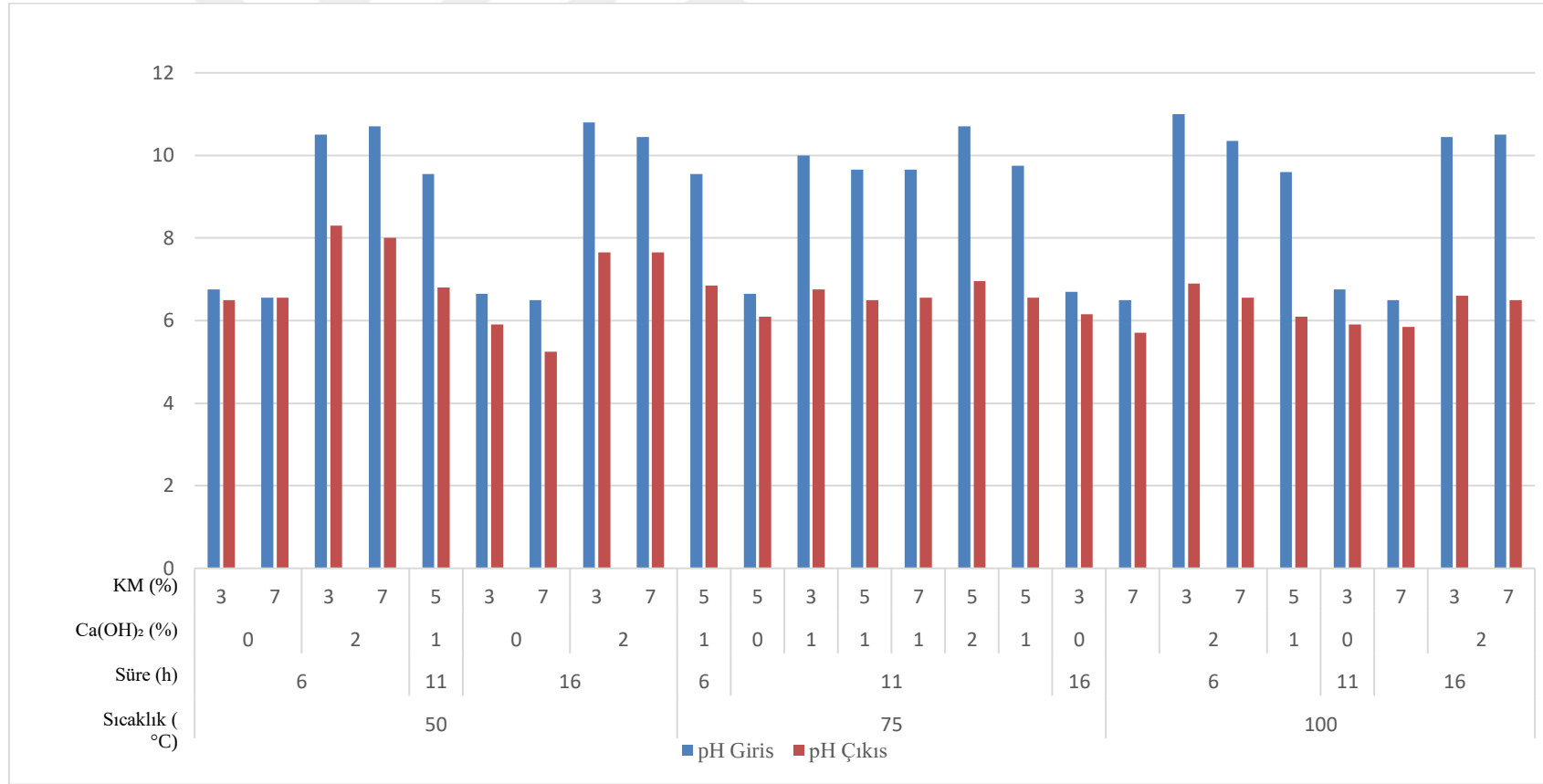
Dallı darı Shawnee çeşidi numunesinin yapısal karbonhidrat içeriğinde Sellobiyoz ve Mannoza rastlanmazken, glikoz 1,1964 mg/mL (%55,15), ksiloz 0,6462 mg/mL (%29,79), galaktoz 0,13 mg/mL (%5,99) arabinoz 0,1967 mg/mL (%9,06) bulunmuştur. Literatür verileri kontrol edildiğinde Wang vd. (2012) dallı darının Alamo çeşidinin 5 farklı zamandaki hasadı sonucunda glikoz miktarını %40,11-41,42, ksiloz %21,39-22,64, galaktoz %0,97-1,47 ve arabinoz %2,49-3,81 değerleri arasında bulmuşlardır. Xu vd. (2010), glikoz %31,99, ksiloz %17,90, galaktoz %1,73 arabinoz %1,87 olarak tespit etmişlerdir. Yat vd. (2008), glikoz %47,72, ksiloz %19,06, galaktoz %4,18, arabinoz %8,11 ve mannoz %6,30 olarak bulmuşlardır. Esteghlalian (1997), glikoz %32,2, ksiloz %20,3, arabinoz %3,7 ve mannoz %0,4 olarak tespit etmişlerdir. Literatür verileri ve tez kapsamında kullanılan Shawnee çeşidi dallı darı sonuçları karşılaştırıldığında bazı farklılıklar olduğu gözlenmektedir. Bu farklılıkların dallı darının farklı çeşitleri ile çalışılmış olması ve yetiştirilen bölgedeki toprak özelliklerinin aynı olmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Başar, 2018).

4.2. Termal Ca(OH)_2 Ön İşlem Sonuçları

4.2.1. Termal Ca(OH)_2 ön işlemin pH üzerine etkisi

Farklı proses koşullarında yapılan termal Ca(OH)_2 ile ön işlemleri öncesi ve sonrasında ölçülen pH değerlerinin sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir. Ön işlem denemelerinde paralel olarak kullanılan cam reaktörler, ön işlem reaksiyon sürelerinin tamamlanmasının sonra soğutulularak oda sıcaklığına getirilmiş ve pH değerleri ölçülmüştür. Ön işlemlerde reaksiyon ortamının başlangıç pH'sı 6,5-11 ve reaksiyon süresinin sonunda reaksiyon ortamının pH'sı 5-8 aralığında ölçülmüştür. Genel olarak Ca(OH)_2 kullanılan ön işlem denemelerinde başlangıç pH'sı 10-11 aralığında ölçülmüştür. En düşük pH değeri, 50°C reaksiyon sıcaklığı, %0 Ca(OH)_2 konsantrasyonu, %7 katı madde konsantrasyonu ve 16 saat reaksiyon süresi sonunda 5,25 olarak ölçülmüştür. En yüksek pH değeri ise 50°C reaksiyon sıcaklığı, %2 Ca(OH)_2 konsantrasyonu, %3 katı madde konsantrasyonu ve 6 saat reaksiyon süresi sonunda 8,3 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.1.'den termal Ca(OH)_2 ön işlemin, çözündürleştirmeyi ve çözündürülmüş materyalin pH'ı nötralize ettiği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Literatürde Rodrigues vd. (2016), dallı darı için yaptıkları Ca(OH)_2 ön işlem öncesindeki pH değeri 12,4, ön işlem sonrasında ise pH değerini 7-8 aralığında ölçmüşlerdir. Digman vd. (2010), yine dallı darı üzerinde yaptıkları Ca(OH)_2 ön işlem öncesi ve sonrası pH değerlerini sırasıyla 11 ve 3,8 olarak tespit etmişlerdir.



Şekil 4.1. Ön işlem denemeleri öncesi ve sonrası ortalama pH değerleri

4.2.2. Termal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlemin çözünmüş şeker üzerine etkisi

Termal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlemi sonrasında elde edilen sıvı numuneler kullanılarak DNS metodu ile ortalama çözünmüş indirgen şeker analizi yapılmıştır. Termal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem deneyleri paralelli olarak yapılmış ve her paralel için üç adet indirgen şeker analiz yapılmıştır. Farklı ön işlem koşullarında elde edilen indirgen şeker analiz sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.3’de ise ham dallı darı numunesine göre çözünmüş indirgen şeker miktarının değişimi (%) sunulmuştur.

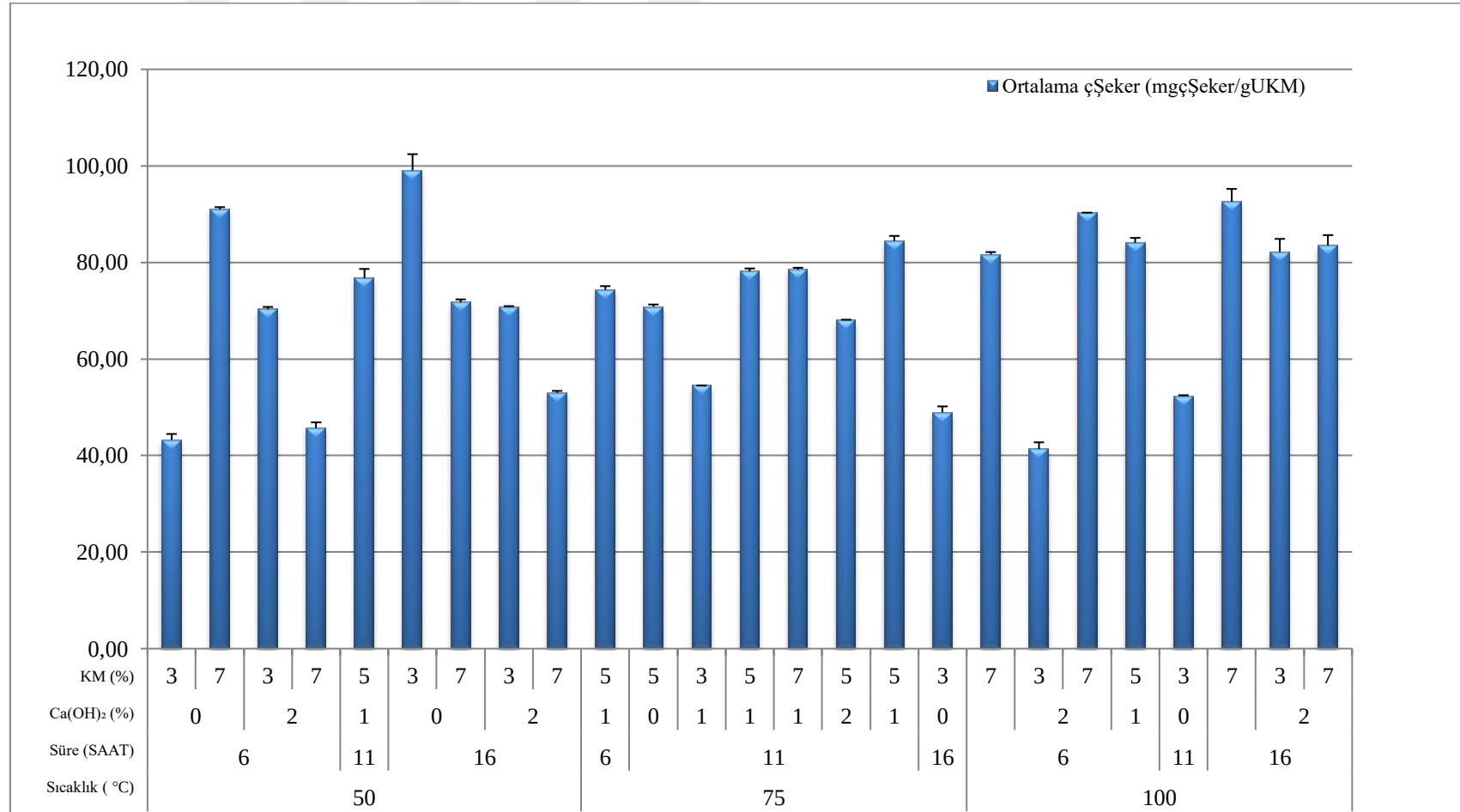
En yüksek çİndŞeker konsantrasyonu 50°C reaksiyon sıcaklığı, %0 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu, 16 saat reaksiyon süresi ve %3 KM dallı darı miktarında 99,09 mgçİndŞeker/gUKM olarak bulunmuştur. En düşük çİndŞeker konsantrasyonu ise 100°C reaksiyon sıcaklığı, %2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM dallı darı miktarında 41,35 mgçİndŞeker/gUKM olarak tespit edilmiştir.

KM miktarının artırılmasının çİndŞeker değişimi üzerine etkisi incelendiğinde, 50°C ’de reaksiyon sıcaklığında; 6 saat reaksiyon süresi ve %0 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu hariç diğer koşullarda ortalama çİndŞeker miktarının katı madde miktarının artırılması ile azaldığı gözlenmiştir, 100°C ’de ise ortalama çİndŞeker miktarının arttığı gözlenmiştir. Bu ön işlemin düşük sıcaklıkta (50°C) KM miktarının artırılmasının çİndŞeker artışını olumsuz etkilediğini fakat yüksek sıcaklıkta (100°C) KM miktarının artırılmasıyla ortalama çİndŞeker konsantrasyonunu arttırdığını ortaya koymaktadır.

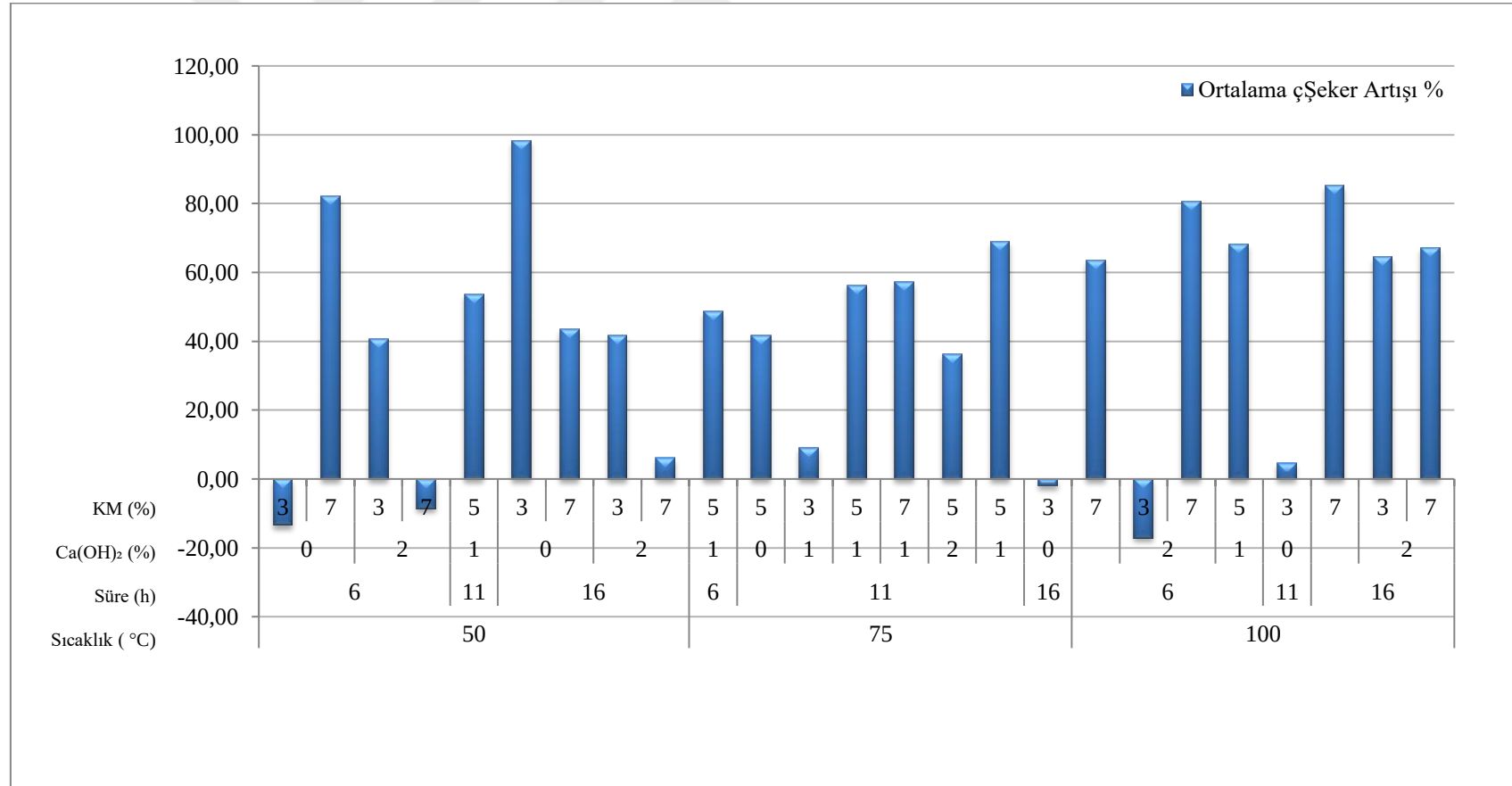
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonun artırılmasının çİndŞeker üzerine etkisine incelendiğinde; 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM reaksiyon koşulu ve 100°C reaksiyon sıcaklığı, 16 saat reaksiyon süresi ve %3 KM reaksiyon koşulu dışında, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu artışıyla çİndŞeker konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir.

Reaksiyon süresi değişiminin çİndŞeker miktarı üzerindeki etkisine diğer değişkenler sabit tutularak bakıldığında, reaksiyon süresinin artırılması sonucunda çİndŞeker miktarının arttığı gözlenmektedir. Örneğin 50°C reaksiyon sıcaklığı, %0 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu ve %3 KM miktarı sabit ön işlem koşullarında reaksiyon süresinin 6 saatten 16 saate çıkartılması sonucunda çİndŞeker miktarı 43,24 mgçİndŞeker/gUKM’den 99,09 mgçİndŞeker/gUKM’ye yükselmiş ve yaklaşık %230’luk bir artış tespit edilmiştir. Benzer şekilde 100°C reaksiyon sıcaklığı, %2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu ve %3 KM miktarı sabit ön işlem koşullarında reaksiyon süresinin 6 saatten, 16 saate çıkartılması sonucunda çİndŞeker miktarının 41,35 mgçİndŞeker/gUKM’den 82,20 mgçİndŞeker/gUKM’ye yükseldiği ve bunun da yaklaşık %199’luk bir artışa sebep olduğu tespit edilmiştir.

Merkez nokta reaksiyon koşulları olan 75°C reaksiyon sıcaklığı, 11 saat reaksiyon süresi, %1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu ve %5 KM miktarında çİndŞeker değeri 72,65 mgçİndŞeker/gUKM olarak ölçülmüştür. Ham dallı darının çİndŞeker değeri 72,39 mgçİndŞeker/gUKM olarak bulunmuştur. En yüksek çİndŞeker artışı %98,33’lük değişimle 50°C reaksiyon sıcaklığı, %0 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu, 16 saat reaksiyon süresi ve %3 KM atık konsantrasyonunda gerçekleşmiştir.



Şekil 4.2. Termal– Ca(OH)₂ ön işlem deneyleri sonunda ön işlem uygulanmış numunelerin sıvı fazından ölçülen çİndŞeker konsantrasyonları



Şekil 4.3. Dallı darı ham numunesine göre termal- Ca(OH)_2 ön işlem uygulanan numunelerin çİndŞeker değışimleri (%)

Xu vd. (2010) dallı darıya uyguladıkları termal Ca(OH)_2 ön işlem sonucunda, 50°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi ve 0,10 g Ca(OH)_2 konsantrasyonu koşullarında toplam şekeri 433,4 mg/g UKM olarak bulmuşlardır. Elde edilenu değer ham dallı darı numunesi toplam şeker değerinin 3,61 katı olarak tespit etmişlerdir.



4.2.3. Termal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlemin BMP üzerine etkisi

Dallı darı Shawnee çeşidine uygulanan termal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlemin metan üretimi üzerine etkisini tespit edebilmek için termal- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ön işlem ile muamele edilen numuneler kullanılarak BMP testi yapılmıştır. BMP testi sonucunda ön işlem uygulanan dallı darı numunelerinden üretilen metan miktarı $\text{mLCH}_4/\text{gUKM}$ birimi cinsinden ifade edilmiştir. 56 gün süren BMP testi süresince ölçülen metan miktarının zamanla değişimi Şekil 4.4.'de ve farklı ön işlem koşullarında muamele edilen dallı darı numunelerinin nihai BMP değerlerinin değişimi Şekil 4.5'te verilmiştir.

BMP testleri sonucunda elde edilen en yüksek metan miktarı, 100°C reaksiyon sıcaklığı, 16 saat reaksiyon süresi, %0 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu ve %3 KM miktarında $231,41 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.5'den görüleceği üzere KM miktarının %3'ten %7'ye yükseltilmesi BMP değerlerinin düşmesine sebep olmaktadır. Örneğin 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %0 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu sabit tutularak KM miktarı %3'ten %7'ye çıkartıldığında da BMP değeri $194,81 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ 'den $84,54 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ 'ye düşmektedir. Yüksek reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinde de benzer eğilim gözlenmiştir. 100°C reaksiyon sıcaklığı, 16 saat reaksiyon süresi ve %2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu sabit tutularak KM miktarı %3'ten %7'ye çıkartıldığında BMP değeri $203,39 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ 'den $142,88 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ 'ye düşmektedir. KM miktarının artırılmasının BMP değerlerini olumsuz yönde etkilediği net bir şekilde görülmektedir.

En düşük BMP değeri 50°C reaksiyon sıcaklığı, 11 saat reaksiyon süresi, %1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu ve %5 KM miktarında $31,45 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ olarak ölçülmüştür. Deney koşullarından reaksiyon süresi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu ve KM miktarı sabit tutularak sadece reaksiyon sıcaklığının 75 ve 100°C 'ye çıkartıldığında BMP değerinin sırasıyla $134,63 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ ve $75,06 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ değerlerine çıktığı görülmektedir.

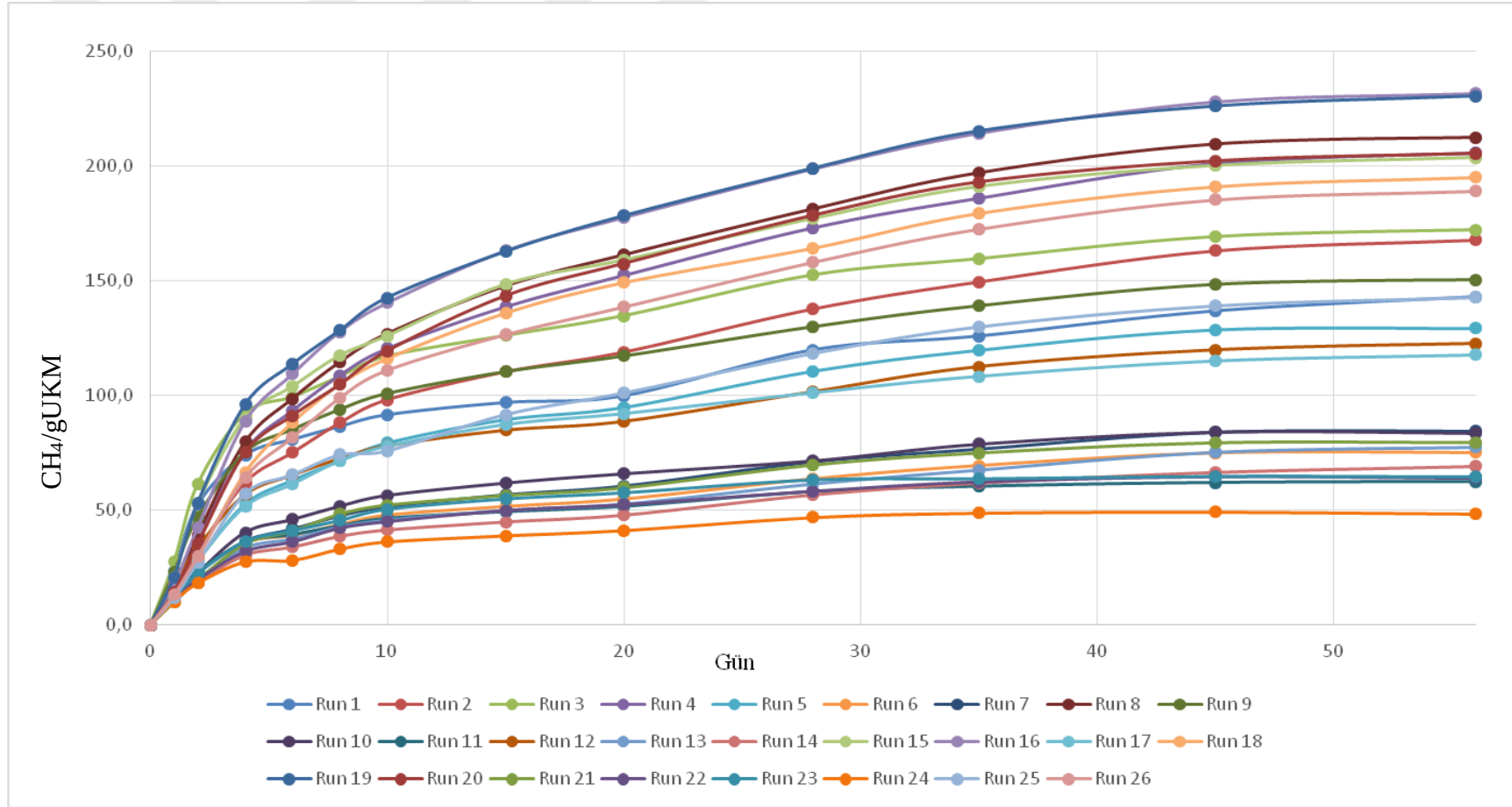
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonunun artırılmasının BMP değeri üzerine etkisi incelendiğinde, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonunun %0'dan %2'ye çıkarılması BMP üzerinde olumlu etki yaparak metan miktarını arttırmıştır. 50°C reaksiyon sıcaklığı, 6 saat reaksiyon süresi ve %3 KM miktarı sabit tutularak, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonunun %0'dan %2'ye çıkartılmasıyla BMP değeri $194,81 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ 'den $212,22 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ 'ye yükselmiştir. Aynı durum yüksek reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve KM miktarında da görülmektedir. 100°C reaksiyon sıcaklığı, 16 saat reaksiyon süresi ve %7 KM miktarı sabit tutularak, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonunun %0'dan %2'ye çıkartılmasıyla BMP değeri $64,70 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ 'den $142,88 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ 'ye yükselmiştir.

Reaksiyon süresinin BMP değeri üzerine etkisi incelendiğinde, reaksiyon süresi arttıkça BMP değerinin düştüğü gözlenmektedir. 50°C reaksiyon sıcaklığı, %2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu ve %3 KM miktarı sabit tutularak, reaksiyon süresinin 6 saatten 16 saate çıkartılmasıyla BMP değeri $212,22 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ 'den $205,59 \text{ mLCH}_4/\text{gUKM}$ 'ye düşmüştür. Reaksiyon sıcaklığı ve KM miktarını yükseltip, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu düşürüldüğünde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. 100°C reaksiyon sıcaklığı, %0 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ konsantrasyonu ve %7 KM miktarı sabit tutularak, reaksiyon süresinin 6 saatten

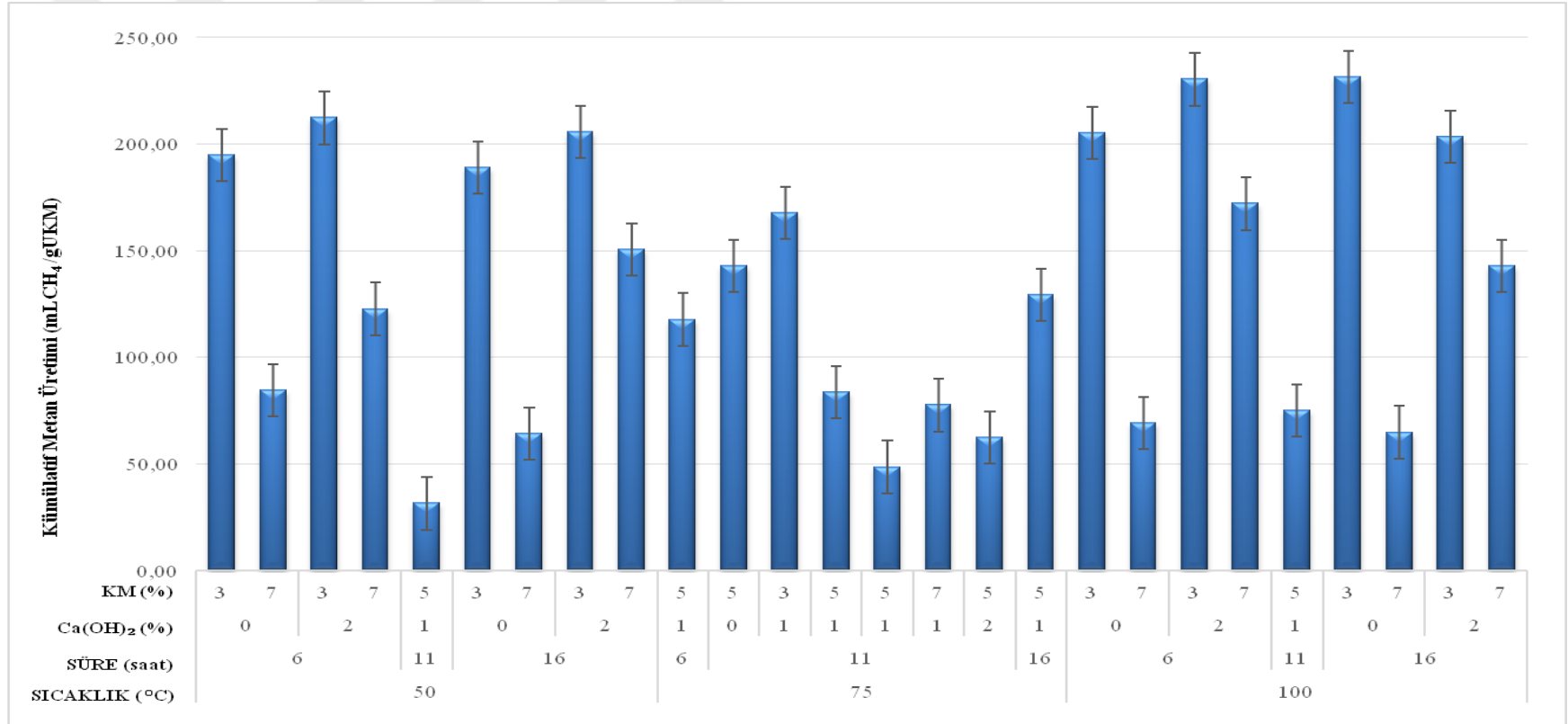
16 saate çıkartılmasıyla BMP değeri 69,18 mLCH₄/gUKM'den 64,70 mLCH₄/gUKM'ye düşmüştür.

Reaksiyon sıcaklığının değişiminin BMP değerine etkisine bakıldığında ise, reaksiyon sıcaklığının 50°C'den 100°C'ye çıkartılmasıyla BMP değerleri yükselmiş ya da yakın sonuçlar vermiştir. 6 saat reaksiyon süresi, %0 Ca(OH)₂ konsantrasyonu ve %3 KM miktarı sabit tutularak reaksiyon sıcaklığı 50°C'den 100°C'ye çıkartıldığında BMP değerinde 194,81 mLCH₄/gUKM'den 205,22 mLCH₄/gUKM'ye küçük bir yükselme gözlenmiştir.





Şekil 4.4 Termal Ca(OH)₂ ile muame edilen dallı darı numunelerinde ölçülen metan miktarlarının zamanla değişimi



Şekil 4.5. Termal Ca(OH)₂ ile muame edilen dallı darı numunelerinden üretilen metan miktarları

4.3. Termal-Ca(OH)₂ Ön İşlem Model Sonuçları

MKT yöntemi ile planlanan 25 farklı termal – Ca(OH)₂ ön işlem koşulunda merkez deneyi ve diğer deneyler duplike olacak şekilde yapılmış ve bağımsız değişkenlere ait ölçülen sonuçlar modelde kullanılmak üzere Design Expert® 7 paket programına işlenmiştir. Çizelge 4.3’de MKT deney tasarımının önerdiği denemeler ve değişkenlerin sonuçları verilmiştir. MKT deney tasarımında, bağımsız değişkenler ve cevap değişkeninin modellenmesi için Design Expert® 7 paket programı kullanılmıştır. Design Expert® programının sunduğu modelin uygunluğunun bulunabilmesi için ANOVA testi uygulanmıştır.

Çizelge 4.3. Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen ön işlem deneylerive bağlı değişken sonuçları

Deney No	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	KM Miktarı (%)	Reaksiyon Süresi (h)	Ca(OH) ₂ Miktarı (g/gTKM)	çindŞeker (mgŞeker/gUKM)	BMP (mLCH ₄ /gUKM)
1	50	3	6	2	70,305	212.222
2	75	3	11	1	54,486	167.595
3	100	7	6	0	81,656	691.825
4	100	3	16	2	82,199	203.389
5	75	5	11	2	62,389	68.109
6	75	5	11	0	70,839	142.665
7	100	3	16	0	52,346	231.414
8	100	5	11	1	84,065	750.633
9	75	5	11	1	72,642	484.404
10	100	3	6	0	60,328	134.63
11	75	5	16	1	84,445	129.187
12	100	7	16	0	92,574	646.987
13	50	5	11	1	76,740	314.534
14	50	3	6	0	43,240	194.812
15	100	7	16	2	83,545	142.882
16	50	7	6	0	84,543	909.688
17	50	3	16	0	99,095	188.907
18	75	5	11	1	83,632	83.504
19	100	7	6	2	90,218	171.983
20	75	5	11	1	78,520	774.678
21	75	7	11	1	70,837	205.592
22	50	3	10	2	74,333	117.590
23	75	5	6	1	45,670	122.560
24	75	5	16	1	41,350	230.290
25	50	7	6	2	53,014	150.350

MKT’de termal Ca(OH)_2 cevap değişkenlerinin modellenmesi, modelin uygunluğunun testinin yapılması ve bağımsız değişkenle bu değişkene ait etkilerin belirlenebilmesi amacıyla ANOVA testi yapılmıştır. Çizelge 4.4’te BMP modeli için ANOVA testi sonuçları ve Çizelge 4.5’te de istatistiksel analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.4. BMP modeli için ANOVA test sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	8,33E ⁺⁰⁴	6	1,39E ⁺⁰⁴	1,90E ⁺⁰¹	<0,0001
B-Katı Madde Miktarı	4,35E ⁺⁰⁴	1	4,35E ⁺⁰⁴	5,96E ⁺⁰¹	<0,0001
C- Reaksiyon Süresi	6,56E ⁺⁰¹	1	6,56E ⁺⁰¹	9,00E ⁻⁰²	0,7676
D- Ca(OH)_2 Kons.	3,63E ⁺⁰³	1	3,63E ⁺⁰³	4,97	0,0381
BD	4,48E ⁺⁰³	1	4,48E ⁺⁰³	6,14	0,0228
B ²	5,58E ⁺⁰³	1	5,58E ⁺⁰³	7,65	0,0123
C ²	5,82E ⁺⁰³	1	5,82E ⁺⁰³	7,97	0,0109
Kalan	1,39E ⁺⁰⁴	19	7,30E ⁺⁰²		
Uyum Eksikliği	1,33E ⁺⁰⁴	18	7,37E ⁺⁰²	1,20	0,6269
Yalın Hata	6,15E ⁺⁰²	1	6,15E ⁺⁰²		
Düzeltilmiş Toplamı	Ort. 9,72E ⁺⁰⁴	25			

Çizelge 4.5. BMP modeli için istatistiksel analiz sonuçları

Standart Sapma	27,02
Ortalama	1,34E ⁺⁰²
Varyasyon Katsayısı (%)	20,13
Press	2,29E ⁺⁰⁴
R ²	0,8572
Adj R ² (Düzeltilmiş R ²)	0,8121
Pred R ² (Tahmin edilen R ²)	0,7646
Adeq Precision (Yeterli Hassasiyet)	10,786

Design Expert programına BMP değerlerinin girilmesi sonucunda istatistiksel olarak en iyi modelin modifiye model (kuadratik-backward) olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu modelde ANOVA testi sonucuna göre p değeri (<0,0001) olarak modelin önemli olduğunu ve güven aralığının %99 olduğunu göstermiştir. Modelin bağımsız değişkenler arasındaki en önemli etkiyi (0,0001) p değeriyle B ile gösterilen katı madde miktarı göstermiştir. Yine düşük p değerleri (<0,05) ile istatistiksel olarak önemli olan B ve D bağımsız değişkenleri ile interaksyonları olan BD (Katı Madde Miktarı* Ca(OH)_2 Konsantrasyonu), B² ve C² değişkenleridir. Bağımsız değişkenler arasında bulunan A (Reaksiyon sıcaklığı) modelde bir etkisi olmadığı için reaksiyon sıcaklığı ve interaksyonları olan AB (Reaksiyon sıcaklığı*Katı Madde Miktarı), AC (Reaksiyon sıcaklığı*Reaksiyon Süresi), AD (Reaksiyon sıcaklığı* Ca(OH)_2 Konsantrasyonu) ve CD (Reaksiyon Süresi* Ca(OH)_2 Konsantrasyonu) çıkartılarak model modifiye edilmiştir. Modifiye modelin regresyon katsayısı (R²) 0,8572 olarak hesaplanmıştır. Bu sonucun model sonuçları ve değişkenlerin %85,72’sinin program tarafından önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Düzeltilmiş R² değeri Adj-R² (0,8121) ve R² (0,8572) değerlerinin birbirine yakın olmaları modele yeni bir terim eklenmesine gerek olmadığını

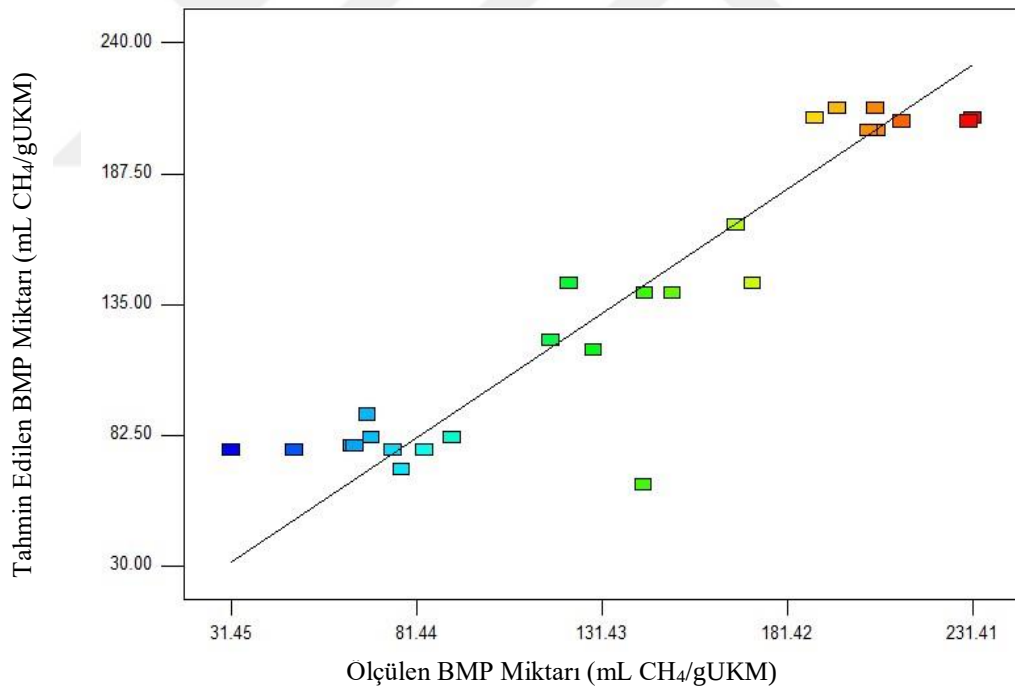
göstermektedir. Design Expert programının BMP için önerdiği kodlu model eşitliği Eşitlik 4.1’de verilmiştir.

$$\text{BMP} = +693.18900 - 136.15380 * \text{Katı Madde} - 37.46030 * \text{Reaksiyon Süresi} - 27.64247 * \text{Ca(OH)}_2 \text{ Konsantrasyonu} + 8.36704 * \text{Katı Madde} * \text{Ca(OH)}_2 \text{ Konsantrasyonu} + 10.31948 * \text{Katı Madde}^2 + 1.68538 * \text{Reaksiyon Süresi}^2 \dots\dots\dots (4.1)$$

Design Expert programının BMP için önerdiği gerçek değerli model eşitliği ise Eşitlik 4.2’de verilmiştir.

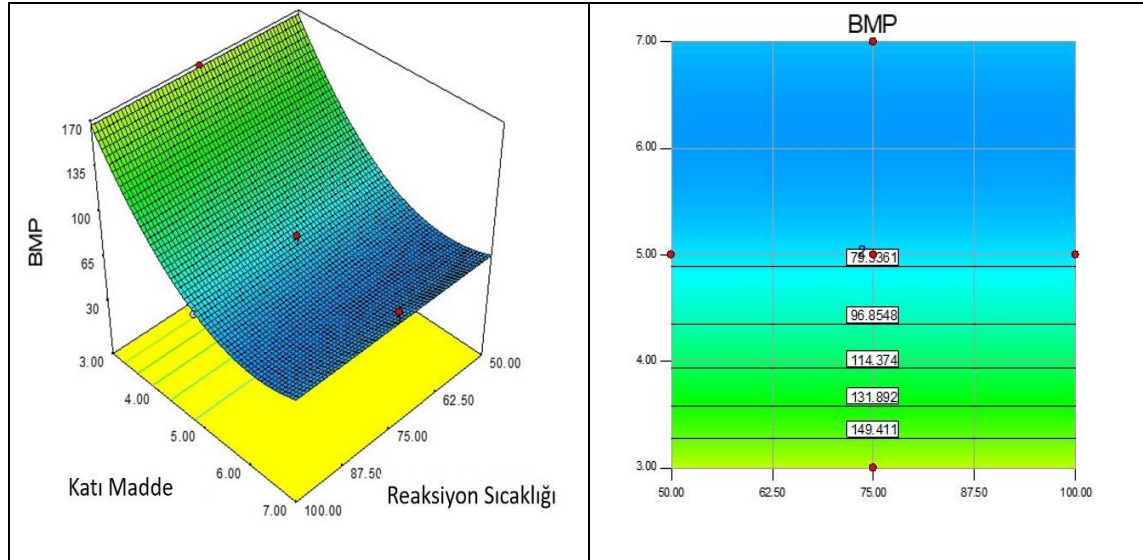
$$\text{BMP} = +76.47 - 49.18 * B - 1.91 * C + 14.19 * D + 16.73 * B * D + 41.28 * B^2 + 42.13 * C^2 \dots\dots\dots (4.2)$$

Design Expert programının BMP için önerdiği model eşitliği (Eşitlik 4.1) tarafından hesaplanan regrasyon denklemi ile elde edilen teorik sonuçların, ölçülen deneysel sonuçlara karşılık gelen dağılım grafiği Şekil 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.6.’dan de görüleceği üzere deneysel ve teorik olarak hesaplanan BMP miktarları lineer doğrunun üzerinde ya da çok yakın bölgede dağılım göstermiştir. Dağılımın lineer doğru üzerinde olması deneysel ve modelden elde edilen teorik sonuçların uyumlu olduğunu göstermektedir.



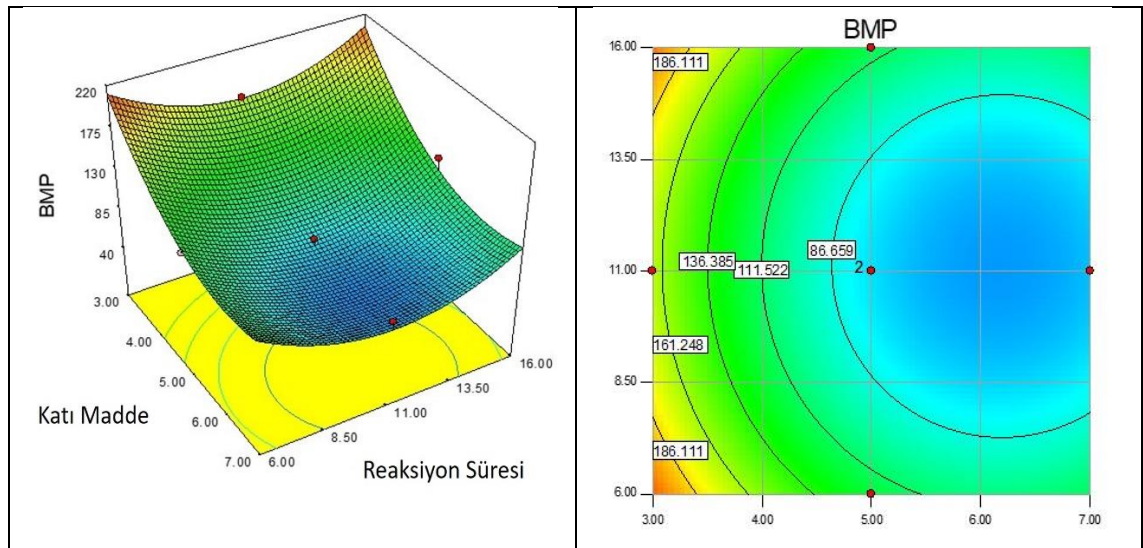
Şekil 4.6. Teorik hesaplanan BMP miktarı sonuçlarına karşı deneysel sonuçların dağılımı

BMP miktarının, bağımsız değişkenler üzerindeki etkisini incelenen cevap yüzey ve kontur grafikleri Şekil 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11’de verilmiştir.



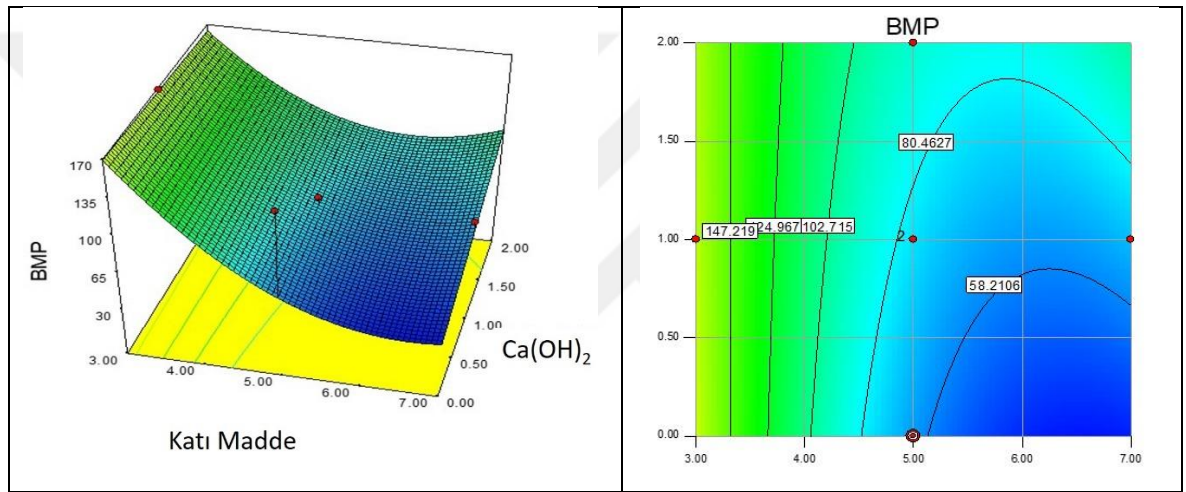
Şekil 4.7. Reaksiyon sıcaklığı ve katı maddenin BMP cevap yüzey grafiği (a) ve kontur grafiği (b)

Reaksiyon sıcaklığı ve katı madde miktarının, cevap değişkeni olan BMP üzerinde yaptığı etkiyi gösteren cevap yüzey grafiği Şekil 4.7 (a)'da verilmiştir. Şekil 4.7 (a)'dan görüldüğü gibi en yüksek BMP miktarına en düşük KM miktarı olan %3'te ulaşılmıştır. Katı maddenin sabit tutulduğu ve sıcaklığın artırılıp azaltılmasıyla BMP miktarında herhangi bir değişimin olmadığı görülmektedir. Katı madde miktarının azalması BMP miktarının artmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.7 (b)'de verilen kontur grafiğinde ise en yüksek BMP değeri 149,411 mL CH₄/gUKM olarak tespit edilmiştir. Bu en yüksek BMP değeri %3 katı madde oranında elde edilmiştir. Ön işlem reaksiyon sıcaklığının ise 50°C ve 100°C arasında bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Şekil 4.7. (a) ve (b)'den BMP üretiminin düşük katı madde miktarında maksimum seviyeye çıktığı ve reaksiyon sıcaklığının herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



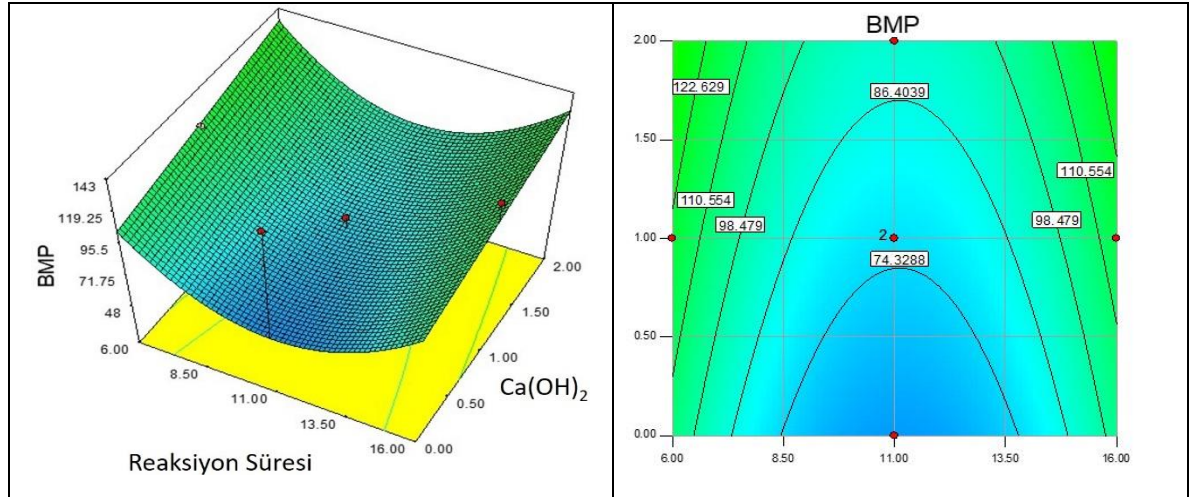
Şekil 4.8. Katı madde ve reaksiyon süresinin BMP üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği (a) ve kontur grafiği (b)

Katı madde ve reaksiyon süresinin cevap değişkeni olan BMP üzerinde yaptığı etkiyi gösteren cevap yüzey grafiği Şekil 4.8 (a)'da verilmiştir. Şekil 4.8. (a)'dan görüleceği üzere en yüksek BMP miktarına en düşük KM değeri olan %3'te ulaşılmıştır. Reaksiyon süresi sabit tutulup katı madde miktarı arttırıldığında BMP'nin azaldığı görülmektedir. Katı madde miktarı %7'de sabit tutulduğunda 8,5 ve 13,5 saat aralığındaki reaksiyon süresinde en düşük BMP üretiminin olduğu gözlenmektedir. Reaksiyon süresinin 8,5 saatin altına indiği ve 13,5 saatin üzerine çıktığı zaman ise BMP üretiminin arttığı görülmektedir. Şekil 4.8 (b)'de verilen kontur grafiğinden görüleceği üzere 186,111 mL CH₄/gUKM değeri ile en yüksek BMP %3 katı madde miktarında elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 50°C'de ve 100°C olduğu koşullarda en yüksek BMP değerine ulaşılmıştır. 50 ve 100°C arasındaki sıcaklıklarda ise BMP üretiminin düştüğü görülmektedir. Sonuç olarak, düşük katı madde miktarının BMP değerini maksimum seviyeye çıkarttığı ve reaksiyon süresi ise minimum ve maksimum olduğunda en yüksek BMP değere ulaşıldığı tespit edilmiştir.



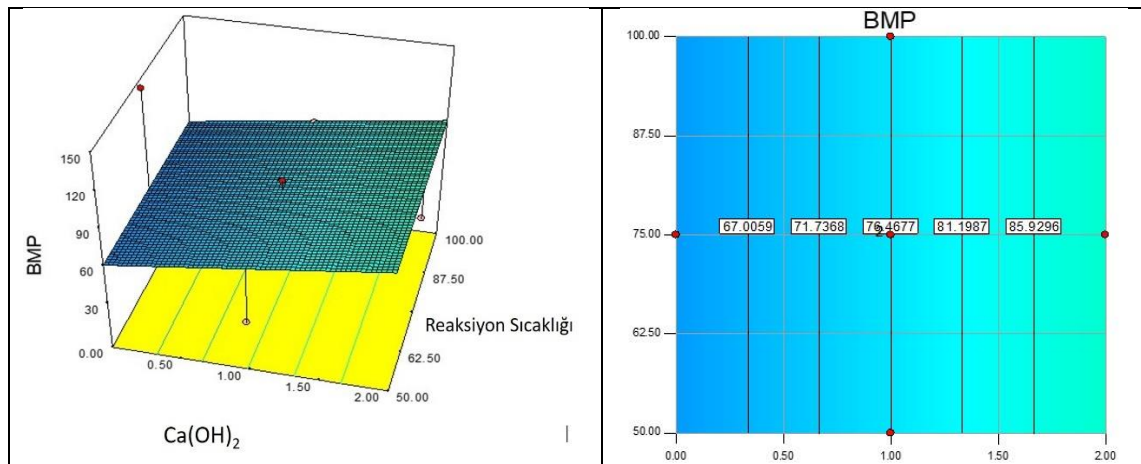
Şekil 4.9. Katı madde ve Ca(OH)₂ konsantrasyonunun BMP üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği (a) ve kontur grafiği (b)

Katı madde ve Ca(OH)₂ konsantrasyonunun cevap değişkeni olan BMP üzerinde etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği Şekil 4.9 (a)'da verilmiştir. Şekil 4.9 (a)'da görüldüğü gibi en yüksek BMP miktarına en düşük katı madde miktarı olan %3'te ulaşılmıştır. Katı madde miktarı %7'de sabit tutularak Ca(OH)₂ konsantrasyonunun artırılması, BMP miktarında olumlu etki yapmıştır. Katı madde miktarı %3'te sabit tutulduğunda ise, Ca(OH)₂ konsantrasyonunun arttırılmasıyla BMP değerinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir. Ca(OH)₂ konsantrasyonunun sabit tutulmasıyla katı madde miktarının arttırılması reaksiyonu olumsuz etkilemiş ve en yüksek katı madde (%7) ve en düşük Ca(OH)₂ konsantrasyonunda (%0) minimum BMP değeri tespit edilmiştir. Şekil 4.9 (b)'de verilen kontur grafiğinde ise en yüksek BMP değeri 147,219 mL CH₄/gUKM olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. Reaksiyon süresi ve Ca(OH)_2 konsantrasyonunun BMP üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği (a) ve kontur grafiği (b)

Reaksiyon süresi ve Ca(OH)_2 konsantrasyonunun cevap değişkeni BMP üzerinde yaptığı etkiyi gösteren cevap yüzey grafiği Şekil 4.10 (a)'da verilmiştir. Şekil 4.10 (a)'da görüldüğü gibi en düşük BMP miktarına en düşük Ca(OH)_2 konsantrasyonu olan %0 ve 11 saatlik reaksiyon süresinde ulaşılmıştır. Ca(OH)_2 konsantrasyonunun artırılmasının BMP üretiminde olumlu etki yaptığı görülmektedir. Merkez deneme olan 11 saat reaksiyon süresinin BMP değerini olumsuz etkilediği ve bu sürenin altında ya da üzerindeki reaksiyon sürelerinde BMP miktarının arttığı sonucuna ulaşılmaktadır. Şekil 4.10 (b)'de verilen kontur grafiğinde ise en yüksek BMP değeri 122,629 mL CH_4/gUKM olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.11. Reaksiyon sıcaklığı ve Ca(OH)_2 konsantrasyonunun BMP üzerine etkisini inceleyen cevap yüzey grafiği (a) ve kontur grafiği (b)

Reaksiyon sıcaklığı ve Ca(OH)_2 konsantrasyonunun cevap değişkeni olan BMP üzerinde yaptığı etkiyi gösteren cevap yüzey grafiği Şekil 4.11 (a)'da verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının değişiminin BMP değerinde gözle görülür bir etkisinin olmadığı, fakat Ca(OH)_2 konsantrasyonunun artırılmasının BMP üretimini arttırdığı görülmektedir. Şekil 4.11 (b)'de verilen kontur grafiğinde ise en yüksek BMP değeri 85,929 mL CH_4/gUKM olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak cevap yüzey ve kontur grafiklerinden de görüldüğü üzere, reaksiyon sıcaklığının BMP üretiminde etkisinin olmadığı, düşük katı madde miktarının BMP değerini artırdığı belirlenmiştir. Ca(OH)_2 konsantrasyonunun artırılmasının BMP değeri üzerinde olumlu etkisi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4.4. Termal- Ca(OH)_2 Ön İşlemin Metan Üretimi için Optimizasyon ve Validasyonu

Dallı darı Shawnee çeşidine uygulanan Ca(OH)_2 ön işleminin optimizasyonu Design Expert® 9.0.0 paket programı yardımıyla yapılmıştır. Optimizasyonda, deneylerin belirlenen sonuçları doğrultusunda elde edilen model eşitlikleriyle, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin deney sonuçlarıyla olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması amaçlanmaktadır. Bağımsız değişkenler; reaksiyon sıcaklığı, Ca(OH)_2 konsantrasyonu, katı madde miktarı ve reaksiyon süresinin ön işlem sonunda BMP üretim miktarlarını değerlendiren farklı optimizasyonlar oluşturulmuştur.

Dallı darı Shawnee çeşidine uygulanan Ca(OH)_2 ön işleminin optimizasyonunda, BMP değişkeninin minimum girdi ile maksimum BMP üretimi ve ön işlem girdi miktarı dikkate alınmadan maksimum BMP üretimi olacak şekilde iki koşul dikkate alınmıştır. İlk koşul minimum girdi maksimum BMP üretimi için bağımsız değişkenler olan reaksiyon sıcaklığı, Ca(OH)_2 konsantrasyonu ve reaksiyon süresini en düşük seviyeye indirerek, katı madde miktarını ise en yüksek seviyelere çıkartarak gerçekleştirilmiştir. İkinci koşul olan ön işlem girdi miktarı dikkate alınmadan maksimum BMP üretimi için ise bağımsız değişkenler (reaksiyon sıcaklığı, Ca(OH)_2 konsantrasyonu, katı madde miktarı ve reaksiyon süresi) maksimum, minimum ve kullanılan değer aralığında tutularak en yüksek BMP üretim değerine ulaşmaya çalışılmıştır.

Optimizasyonda iki koşul için de BMP'nin maksimum olması hedeflenmiştir. Minimum girdi ile maksimum BMP üretimi ve maksimum metan üretimi için optimizasyonda kullanılan koşullar ve optimizasyon sonuçları sırasıyla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Minimum girdi ile maksimum BMP optimizasyonunda kullanılan şartlar ve optimizasyon sonucu

No	Reaksiyon Süresi (Saat)	Katı Madde (%)	Ca(OH)_2 Kon. (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı	BMP (mL CH_4/gUKM)
1	Min +++	Max +++	Min +++	Min +++	Max +++++	0,691	97,67
2	Min +++	Aralık	Min +++	Min +++	Max +++++	0,94	204
3	Min +++	Min +++	Min +++	Min +++	Max +++++	0,95	208,97

Reaksiyon Süresi (Saat)	Katı Madde (%)	Ca(OH)_2 Kon. (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
6	3	0	53,5	208,97	0,95

Çizelge 4.7. Maksimum BMP üretimi optimizasyonunda kullanılan koşullar ve optimizasyon sonucu

No	Reaksiyon Süresi (Saat)	Katı Madde (%)	Ca(OH) ₂ Kon. (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	BMP (mL CH ₄ /gUKM)	Tercih Oranı	BMP (mL CH ₄ /gUKM)
1	Min +++++	Max +++++	Min +++	Min +++++	Max +++++	0,970	213,512
2	Min +++++	Min +++++	Min +++++	Max +++++	Max +++++	0,981	213,444
3	Min +++++	Min +++++	Aralık	Max +++++	Max +++++	0,976	212

Reaksiyon Süresi (Saat)	Katı Madde (%)	Ca(OH) ₂ Kon. (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	BMP (mL CH ₄ /gUKM)	Tercih Oranı
6	3	0	100	213,512	0,97

Desing Expert tarafından minimum girdi ile maksimum BMP üretimi ve maksimum BMP üretimi için önerilen optimum ön işlem koşullarında deney yapılması ve çıkan sonuçların teorik sonuçlarla karşılaştırılması validasyon doğrulama deneyi olarak adlandırılmaktadır. Modelin güvenilirliğini kanıtlamak için belirtilen optimum koşullarda validasyon deneyleri yapılmıştır. Minimum maliyet ile maksimum BMP üretimi ve maksimum BMP üretimi için önerilen koşullarda yapılan validasyon deneylerinin sonuçları sırasıyla Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Minimum ön işlem girdisi ile maksimum BMP üretimi için termal-Ca(OH)₂ ön işlem validasyon deney sonuçları

Reaksiyon Süresi (Saat)	Katı Madde (%)	Ca(OH) ₂ Kon. (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	BMP (mL CH ₄ /gUKM)	Hata Yüzdesi (%)
6	3	0	53,5	220,5	5,52

Çizelge 4.9. Maksimum BMP üretimi için termal-Ca(OH)₂ ön işlem validasyon deney sonuçları

Reaksiyon Süresi (Saat)	Katı Madde (%)	Ca(OH) ₂ Kon. (%)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	BMP (mL CH ₄ /gUKM)	Hata Yüzdesi (%)
6	3	0	100	248,77	16,51

Çizelge 4.5’te görüleceği üzere minimum girdi ile maksimum BMP üretimi için yapılan termal-Ca(OH)₂ ön işlem prosesinin optimizasyon sonucunda model tarafından BMP miktarı 208,97 mL CH₄/gUKM olarak tahmin edilmiştir. Validasyon deneyi sonucunda ise bu değer 220,5 mL CH₄/gUKM olarak bulunmuştur. Bağımlı değişkenin model tarafından tahmin edilen ve validasyon deneyi sonucunda bulunan değer arasında

%5,52 hata payı tespit edilmiştir. Minimum girdi ile maksimum BMP üretimi optimizasyonu için uygulanan modelin dizayn alanında güvenle kullanılabilir özellikte olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.6'da maksimum BMP üretimi amacıyla yapılan termal-Ca(OH)₂ ön işlem prosesinin optimizasyon sonucunda model tarafından BMP miktarı 213,512 mL CH₄/gUKM olarak tahmin edilmiştir. Validasyon deneyi sonucunda BMP değeri 248,77 mL CH₄/gUKM olarak ölçülmüştür. Model tarafından tahmin edilen ve deney sonucunda ölçülen değer arasındaki hata yüzdesi ise %16,51'dir. Ölçülen BMP değerinin hata yüzdesi maliyet optimizasyonundaki yüzdeye göre yüksek çıksa da yüzde oranının kabul edilebilir ve modelin kullanılabilir olduğu düşünülmektedir.

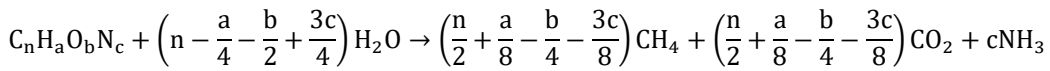
4.5. Tavuk Gübresi-Dallı Darı Ko-Fermentasyon Teorik Sonuçları

Dallı darı Shawnee çeşidiyle ko-fermentasyonda kullanılacak olan kanatlı hayvan gübresi, Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi bünyesinde bulunan hayvancılık tesisinden temin edilmiştir. Dallı darı ve kanatlı hayvan gübresinin ko-fermentasyonu ile üretilebilecek metan miktarının belirlenebilmesi için numunelerin elementel analizleri yapılmıştır (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.10. Dallı darı ve kanatlı hayvan gübresinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz	Dallı darı	Kanatlı Hayvan Gübresi
C (%)	40,13	33,92
H (%)	5,75	4,56
N (%)	0,87	7,21
S (%)	0	0,49
O (%)	41,38	32,33
İnert (%)	11,87	21,49

Simons ve Buswell (1933) C, H, N ve O elementlerine göre atık malzemenin kimyasal bileşimine dayanan bir stokiyometrik denklem kullanılarak üretilen metanın (B_{o,th}) teorik potansiyel miktarını hesaplamak için Buswell Formülünü geliştirmiştir (Lesteur vd. 2010). Buswell formülü Eşitlik 4.3'te verilmiştir.



$$B_{o,th} = \frac{22,4\left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8}\right)}{12n+a+16b+14c} \dots\dots\dots (4.3)$$

Bu eşitlik, teorik olarak içerdiği tüm maddelerin biyolojik olarak parçalanabilmesi ve metana dönüştürülmesi durumunda belirli bir atık ürünün üretebileceği nihai metan miktarını göstermektedir.

Dallı darı ve kanatlı hayvan gübresinin ko-fermentasyonda metan potansiyeli hesaplamaları yedi farklı karışım oranı belirlenerek gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre dallı darı ve kanatlı hayvan gübresinin karışım oranları dikkate alınarak teorik BMP değerleri belirlenmiştir. Buswell eşitliğine göre hesaplanan dallı darı ve

kanatlı hayvan gübresinin teorik BMP miktarları ve üst ısı değerleri Çizelge 4.10’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Dallı darı ve tavuk gübresinin ko-fermantasyonu için hesaplanan teorik BMP miktarı ve üst ısı değer sonuçları

Tavuk Gübresi: Dallı darı karışım oranı (%)	Teorik BMP (mL CH ₄ /g UKM)	Üst Isıl Değer (kcal/kg)
0:100	437	3572
20-80	425	3466
40-60	412	3360
50-50	405	3307
60-40	398	3254
80-20	384	3147
100-0	369	3041

Çizelge 4.10’den görüleceği üzere en yüksek teorik BMP değerine (437 mL CH₄/g UKM) tavuk gübresinin olmadığı karışımda ulaşılmıştır. En düşük teorik BMP üretimi ise dallı darının olmadığı karışımdan elde edilmiştir. Karışım oranındaki kanatlı hayvan gübresinin miktarı arttıkça, teorik BMP üretim miktarının düştüğü görülmektedir. En yüksek üst ısı değer de yine teorik BMP üretim miktarındaki gibi kanatlı hayvan gübresi olmayan karışımdan 3572 kcal/kg olarak tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR

Türkiye'nin artan nüfus ve gelişen pazar payı ile birlikte önümüzdeki yıllarda daha da büyüyeceği ön görülmektedir. Sanayinin büyümesiyle doğru orantılı olarak artacak enerji talebinin belli bir noktadan sonra konvansiyonel enerji kaynaklarıyla karşılanmasının maddi ve çevresel maliyetinin yüksek olacağı düşünülmektedir. Bu nedenlerle enerji ihtiyacını karşılamak için yürütülen politikalardan birisi de yerli ve yenilenebilir kaynaklara öncelik tanımadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında bulunan biyokütle enerjisi, bir tarım ülkesi olan Türkiye'de göz ardı edilmeyecek bir potansiyele sahiptir. Ülkemizin petrol ihtiyacının %92'sinin ithalat yolu ile karşılanması ve dışa bağımlılık ekonomimizi olumsuz etkilemektedir. Aslında bu durum enerji güvencesi açısından riskli olan tüm ülkelerin sorunudur. Bu kapsamda, dünyada tarımsal tabanlı olan biyodizel, biyoetanol, biyokütle ve biyogaz gibi biyoyakıtların geliştirilmesi stratejik öneme sahiptir.

Ülkemizde yetiştiriciliği için yeni sayılabilecek bir bitki olan dallı darı (*Panicum Virgatum*), Dünya'da biyoyakıt üretimi amacıyla dikkati çeken güncel bir bitkidir. Ülkemizde bu bitkiyle ilgili olarak yapılmış az sayıda bilimsel çalışma bulunmaktadır ve bu çalışmalar dallı darının biyoyakıt özelliklerinin araştırılmasına odaklanmamıştır. Bu bitki türünün ülkemizde çiftçi bazında tarımının gerçekleştirilmesi halinde, önümüzdeki yıllarda enerji kaynağı olabileceği, silaj bitkisi olması nedeniyle hayvan beslenmesi ve kuvvetli kök yapısına sahip olması nedeniyle de toprak muhafazası açısından önemli kazanımlar sağlayacağı düşünülmektedir.

Lignoselülozik kökenli enerji bitkisi dalı darı numunelerinin hücre zarının fiziksel bariyerini dağıtmak, selüloz, hemiselüloz ve lignin yapısını bozmak, biyolojik olarak parçalanmasını artırarak kolaylaştırmak ve metan üretim verimini arttırmak için termokimyasal Ca(OH)_2 ön işlem prosesi uygulanması tez kapsamında detaylı olarak ele alınmıştır.

Tez çalışmasında, lignoselülozik yapıya sahip Shawnee dallı darı çeşidinden üretilebilecek biyokimyasal metan potansiyeli miktarının artırılması amacıyla termokimyasal Ca(OH)_2 ön işlem prosesi optimize edilmiştir. Termo-kimyasal Ca(OH)_2 ön işlem proses koşullarının maksimum biyokimyasal metan üretimi amacıyla optimize edilmesinde mühendislik problemlerinin analizi ve optimizasyonu için kullanılan, matematiksel ve istatistiksel metotların toplamını içeren Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) kullanılmıştır. Bu kapsamda yapılan tez çalışmasının amacı, dallı darıdan üretilebilecek metan miktarının artırılması için istatistiksel deneysel tasarım metodu olan cevap yüzey yöntemi, merkezi kompozit tasarım kullanılarak, termokimyasal Ca(OH)_2 ön işlem prosesinin optimum proses koşullarını saptamak, ön işlemin metan üretim verimi üzerine etkilerini incelemek ve en düşük maliyetle en yüksek metan üretim veriminin elde edildiği ön işlem koşullarını tespit etmek olarak belirlenmiştir. Bu amaçla proses optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyonun yapılmasından sonra prosesin doğruluğunun kontrolü için validasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Tez kapsamında dallı darının Shawnee çeşidine karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Toplam katı madde, uçucu katı madde, toplam ve inorganik karbon, toplam organik karbon, toplam kjeldahl azotu, toplam indirgen şeker, asitte çözünen ve çözünmeyen lignin, Van Soest fraksiyon analizleri ve elementel analizler yapılmıştır.

Karakterizasyon analizleri sonucunda, toplam katı madde miktarı 938,12 g/kgNumune, uçucu katı madde miktarı 824,31 g/kgNumune olarak bulunmuştur. Selüloz miktarı %33,13 ve hemiselüloz miktarı %34,76 olduğu belirlenmiştir. Elementel analiz sonucunda toplam karbon miktarı %40,13 olarak tespit edilmiştir. Karbon içeriğinin yüksek olması nedeniyle enerji üretimi için dallı darının shawnee çeşidinin kullanılabileceği sonucuna ulaşılmaktadır.

Maksimum BMP değeri, 100 ° C, 16 saat, %0 Ca (OH)₂ ve %3 KM' de ön işlemde edilen numuneden 231,41 mL CH₄ / gUKM olarak elde edildi. Ön işlem yapılmayan ham dallı darı örneğinin BMP değeri 217,1 mL BMP / gUKM olarak elde edildi. BMP'nin ham dallı darı ile karşılaştırıldığında artışı %6,2 olarak hesaplandı.

MKT deneme tasarımının çıkarttığı 25 deney sonucunda BMP test sonuçları, Design Expert® 9.0.0 paket programına girilmesi ile istatistiksel analizler bu 25 deney sonucu üzerinden değerlendirilmiştir. Design Expert programına, BMP değerlerinin girilmesi sonucunda istatistiksel olarak en iyi modelin modifiye model (kuadratik-backward) olduğu anlaşılmıştır. Sonuçlar ANOVA testi uygulanarak belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin BMP değerleri üzerindeki etkisine bakıldığında, en önemli etkiyi 0,0001 p değeriyle katı madde miktarı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yine bağımsız değişkenlerden olan reaksiyon sıcaklığı ise modele herhangi bir etkisi olmadığı için çıkartılarak model modifiye edilmiştir. Modifiye modelin regresyon katsayısı (R²) 0,8572 olarak hesaplanmıştır. Bu sonucun, model sonuçları ve değişkenlerin %85,72'sinin program tarafından önerilen model ile açıklanabileceğini sonucuna ulaşılmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. BMP bağımlı değişkeni için model ve hesaplanan R² ve Adj-R² değerleri

Model	p-değeri	R ²	Adj- R ²
Modifiye Kuadratik-Backward	<0,0001	0,8572	0,8121

Maliyet dikkate alınarak maksimum metan üretimi optimizasyonunda; bağımsız değişkenlerden reaksiyon sıcaklığı, Ca(OH)₂ konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve katı madde miktarı minimize edilmiş, bağımlı değişken olan BMP miktarı maksimize edilmiştir. Oluşturulan optimizasyon sonucuna göre ön işlem için en iyi koşulların 6 saat reaksiyon süresi, %3 katı madde miktarı, %0 Ca(OH)₂ konsantrasyonu ve 53,5°C reaksiyon sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda önerilen model tarafından BMP değeri 208,97 mL CH₄/gUKM olarak tahmin edilmiştir. Model validasyon denemesi sonucunda BMP miktarı 220,5 mL CH₄/gUKM olarak ölçülmüştür (Çizelge 5.2).

Maliyetin önemsenmediği, maksimum metan üretimi optimizasyonunda; bağımsız değişkenlerden Ca(OH)₂ konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve katı madde miktarı minimize edilmiş ve reaksiyon sıcaklığı maksimize edilmiştir. Bağımlı değişken olan BMP miktarı maksimize edilmiştir. Oluşturulan optimizasyon sonucuna göre ön işlem için en iyi koşulların 6 saat reaksiyon süresi, %3 katı madde miktarı, %0 Ca(OH)₂ konsantrasyonu ve 100°C reaksiyon sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda önerilen model tarafından BMP değeri 213,512 mL CH₄/gUKM olarak tahmin edilmiştir.

Model validasyon denemesi sonucunda BMP miktarı 248,77 mL CH₄/gUKM olarak ölçülmüştür (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2. Ön işlemin optimizasyonunda önerilen ve validasyon deneylerinde ölçülen değerler

Optimizasyon	Minimum Maliyetle Maksimum BMP Üretimi (mL CH ₄ /gUKM)	Maksimum BMP üretimi (mL CH ₄ /gUKM)
Modelin Önerdiği Tahmin Değerler	208,97	213,51
Validasyon Sonucu Ölçülen Değerler	220,5	248,77
Hata (%)	5,52	16,51

Dallı darı ve tavuk gübresi ko-fermantasyonu ile üretilebilecek teorik metan miktarını bulabilmek için Buswell eşitliği kullanılmıştır. Dallı darı ve tavuk gübresinin ko-fermantasyonunda yedi karışım oranı belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre bu karışım oranları dikkate alınarak teorik BMP değerleri belirlenmiştir. En yüksek teorik BMP değerine (437 mL CH₄/g UKM) tavuk gübresinin olmadığı karışımda ulaşılmıştır.

Dünyada önemli üretimi olan ancak ülkemizde üretimi yeni başlayan dallı darı; kuraklığa dayanıklı, derin kök yapısıyla erozyon kontrolü sağlayan, üretim maliyeti düşük, biyokütle verimi yüksek ve biyoyakıtlar için önemli bir girdi olma özelliğini taşımaktadır. Dallı darı üretiminin artmasıyla, hayvancılıkta yeni bir yem, yenilenebilir enerji kaynağı, erozyon ve kuraklıkla mücadele gibi önemli katma değerleriyle ülkemize yeni bir enerji bitkisi kazandırılmış olacaktır.

Literatürde, dallı darı enerji bitkisinin metan üretimi için pek çok çalışma yapılmış olup, metan üretim verimini geliştirmek için kalsiyum hidroksit ön arıtımının değerlendirilmesini hedefleyen bir çalışma mevcut değildir. Tez kapsamında, ülkemizde yeni üretime geçen dallı darı enerji bitkisinin ön işlem alternatifleri ile entegre edilmiş anaerobik biyolojik parçalanabilirliklerinin araştırılması ve uygulamaya yönelik somut bilgiler elde edilmiştir.

Lignoselülozik dallı darı ön işlem prosesi ile anaerobik parçalanması için dallı darıya uygulanan kalsiyum hidroksit ön işlem prosesi için optimum koşullarının saptanmış olmasıyla, proses optimizasyonunun yapılması ve ön işlemin biyogaz üretim verimine etkisinin belirlenmesiyle literatürde mevcut boşluk doldurulmuş olup ve yeni alternatif bir kazanım yönteminin değerlendirilmesi ile anaerobik teknolojilerin geliştirilmesine ışık tutulmuştur. Bu atıkların değerlendirilmesinde sürdürülebilir, enerji verimi yüksek, potansiyel ve güçlü bir alternatif oluşturulmasında gelecekte yapılacak çalışmalara yardımcı olmuştur.

6. KAYNAKLAR

- Ahn H. K., Smith M. C., Kondrad S. L., White J. W., 2010. Evaluation of biogas production potential by dry anaerobic digestion of switchgrass–animal manure mixtures. *Appl Biochem Biotechnol*, 160:965–975.
- Ananda S. A., Shanbhag P., 2013. Degradation of Untreated Switchgrass Biomass into Reducing Sugars in 1-(Alkylsulfonic)-3-Methylimidazolium Brönsted Acidic Ionic Liquid Medium Under Mild Conditions. *Bioenerg Res*, 6:719–724.
- Ansanay Y., Ratna P. K., Sharma-Shivappa R., Cheng J. J., 2014. Niobium oxide catalyst for delignification of switchgrass for fermentable sugar production. *Industrial Crops and Products*, Volume 52, Pages 790-795.
- Anders Ostman, Jari Vehmaanpera, Terhi Puranen, Kim Langfelder, Janne Hannula, Anne Kallioinen, Matti Siika-aho, Kai Sipila, Niklas von Weymarn, 2012. Ethanol and biogas production from waste fibre and fibre sludge, The fibre-etOH concept. *Biomass and Bioenergy*, 46. P. 60-69.
- Alvarez R. and Lide'n G., 2008. Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste. *Renewable Energy*, 33, 726–734.
- APHA/AWWA/WEF, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Ed., APHA, Washington, D.C.
- ASAE. S319.3, 2003. Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving, American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE).
- Badal C. Saha, Tsuyoshi Yoshida, Michael A. Cotta, Kenji Sonomoto, 2013. Hydrothermal pretreatment and enzymatic saccharification of corn stover for efficient ethanol production. *Industrial Crops and Products*, 44; p.367-372.
- Bals B., Teachworth L., Dale B., Balan V., 2006. Extraction of Proteins from Switchgrass Using Aqueous Ammonia within an Integrated Biorefinery. *Appl Biochem Biotechnol*, 143:187–198.
- Başar İ. A., 2018. Dallı darı bitkisinden hidrojen peroksit – asetik asit ön arıtma yöntemi ile biyoyakıt üretim prosesinin optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya 184 s.
- Be' langer G., Savoie P., Parent G., Claessens A., Bertrand A., Tremblay G. F., Masse D., Gilbert Y. ve Babineau D., 2012. Switchgrass silage for methane production as affected by date of harvest. *Canadian Journal of Plant Science*, 92: 1187-1197.
- Behera S., Arora R., Nandhagop N., Kumar S., 2013. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36,91–106.

- Berling, A., Gilkes, N., Kurabi, A., Bura, R., Tu, M., Kilburn, D., Saddler, J. 2005. Weak lignin-binding enzymes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121 (1–3), 163–170.
- Bilirgen, Ü., 2018. Enerji Sektörel Bakış 2018. kpmg.com.tr [Son erişim tarihi: 30.07.2018].
- BP, 2017. BP Statistical Review of World Energy. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>. [Son erişim tarihi: 11.08.2018].
- Bridgwater, A.V. ve Peacocke, G.V.C., 2000. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73.
- Bridoux, G., Dhulster, P. and Manem, J., 1994. Grease Analysis on Municipal Waste Water Treatment Plants. *Techniques Sciences Methodes*, 5: Pp. 257-262.
- Brown D., Shi J., Yebo Li Y., 2012. Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production. *Bioresource Technology*, 124: 379-386.
- Bruni E., Jensen A. P., Angelidaki I, 2010. Comparative study of mechanical hydrothermal, chemical and enzymatic treatment of digested biofibers to improve biogas production. *Biosource Technology*, 101, Pp: 8713-8717.
- Boris Tartakovsky, Punita Mehta, Guido Santoyo, Caroline Roy, Jean-Claude Frigon and Serge R. Guiot (2014). Electrolysis-enhanced co-digestion of switchgrass and cow manure. *Chem Technol Biotechnol*, 2014; 89: 1501–1506.
- Buffiere P., Loisel D., Bernet N., Delgenes J.P., 2006. Towards new indicator for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Wat. Sci. & Tech.*, 53(8), Pp: 233-241.
- Büyükgüngör, H., Böke, H., 1986. Türkiye 4. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri-I, İzmir.
- Capecchi L., Galbe M., Wallberg O., Mattarelli P., Barbanti L., 2016 Combined ethanol and methane production from switchgrass (*Panicum virgatum* L.) impregnated with lime prior to steam explosion. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 90, 22-31.
- Cara C., Ruiz E., Oliva J.M., Saez F., Castro E., 2008. Conversion of olive tree biomass into fermentable sugars by dilute acid pretreatment and enzymatic saccharification. *Bioresource Technology*, Vol. 99, 1869-1876.
- Carpenter, D. L.; Bain, R. L.; Davis, R. E.; Dutta, A.; Feik, C. J.; Gaston, K. R.; Jablonski, W.; Phillips, S. D.; Nimlos, M. R., 2010. Pilot-Scale Gasification of Corn Stover, Switchgrass, Wheat Straw, and Wood: 1. Parametric Study and Comparison with Literature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 1859–1871.
- Carrere, H., Sialve, B., Bernet, N. 2009. "Improving pig manure into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments", *Bioresource Technology*, 100, 3690–3694.

- Cherubini F., Jungmeier G. 2010 LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy, and chemicals from switchgrass. *Int J Life Cycle Assess*, 15:53–66
- Chen C., Zheng D., Liu G., Deng L., Long Y., Fan Z., 2015. Continuous dry fermentation of swine manure for biogas production. *Waste Management*; 38, 436–442.
- Ciggin A. S., 2016. Anaerobic co-digestion of sewage sludge with switchgrass: Experimental and kinetic evaluation, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38:1, 15-21.
- Dağdelen A., Yüksel Y., 2016. Yağlı Tohum Çeşidi ve Transesterifikasyon Yöntemlerinin Biyoyakıt Üretimine ve Kalitesine Etkileri. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi TARGİD Özel Sayı* 107-117.
- Del Campo I., Alegria I., Zazpe M., Echeverria M., Echeverria I., 2006. Diluted acid hydrolysis pretreatment of agri-food wastes for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, 24, 214–221.
- Digman M. F., Shinnars K. J., Casler M. D., Dien B. S., Hatfield R. D., Jung H. G., Muck R. E., Weimer Paul J., 2010. Optimizing on-farm pretreatment of perennial grasses for fuel ethanol production. *Bioresource Technology* 101, 5305–5314.
- Dreywood, R., 1946. Qualitative test for carbohydrate material. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 18, 199.
- Dumlu F., Evsel Atıksu Arıtma Tesisi Çamurları ile Termokimyasal Ön Arıtım Uygulanmış Lignoselülozik Atıkların Birlikte Anaerobik Parçalanabilirliğinin Değerlendirilmesi. Doktora Tezi.
- El-Mashad H. M., 2015. Biomethane and ethanol production potential of *Spirulina platensis* algae and enzymatically saccharified switchgrass. *Biochemical Engineering Journal*. 93, 119–127.
- El-Mashad H. M., 2013. Kinetics of methane production from the codigestion of switchgrass and *Spirulina platensis* algae. *Bioresource Technology*. 132, 305–312.
- Eliana C., Jorge R., Juan P, Luis R, 2014. Effects of the pretreatment method on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentability of the cellulosic fraction from elephant grass. *Fuel*, 116. P.41-47.
- English B. C., Yu T. E., Larson J. A., Menard R. J., Gao Y., 2012. Economic Impacts of Using Switchgrass as a Feedstock for Ethanol Production: A Case Study Located in East Tennessee. *Hindawi Publishing Corporation Economics Research International Volume 2013, Article ID 138485*, 14 sayfa.
- Eriksson, T., Borjesson, J., Tjerneld, F. 2002. "Mechanism of surfactant effect in enzymatic hydrolysis of lignocelluloses", *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 353–364.

- Eryaşar A, 2007, “Kırsal Kesime Yönelik Bir Biyogaz Sisteminin Tasarımı, Kurulumu, Testi ve Performansına Etki Eden Parametrelerin Araştırılması”, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Esteghlalian, A.; Hashimoto, A. G.; Fenske, J. J.; Penner, M. H., 1997. Modeling and Optimization of The Dilute Sulfuric-Acid Pretreatment Of Corn Stover, Poplar and Switchgrass. *Bioresource Technology* 59, 129-136.
- ETKB, 2018. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı internet sayfası: <https://www.enerji.gov.tr/tr-tr/sayfalar/elektrik> [Erişim Tarihi: 08.08.2018].
- Fahmi, R.; Bridgwater, A. V.; Darvell, L. I.; Jones, J. M.; Yates, N.; Thain, S.; Donnison, I. S., 2006. The Effect of Alkali Metals on Combustion and Pyrolysis of Lolium and Festuca Grasses, Switchgrass and Willow. *Fuel*, 86, 1560–1569.
- Falls, M. and Holtzapple M.T., 2011. Oxidative lime pretreatment of Alamo switchgrass. *Applied Biochemistry Biotechnology*, 165(2), 506-522, (2011).
- Fernandes T.V., Klaasse Bos G.J., Zeeman G., Sandersb J.P.M, van Lier J.B, 2009. Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Biosource Technology*, 100, p.2575-2579.
- Fernández-Cegrí V., De la Rubia M. A., Raposo F., Borja R, 2012. Effect of hydothermal pretreatment of subflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. *Biosource Technology*, 123, 424-429.
- Fernandez-Cegrí V., Raposo F., Rubia M.A. and Borja R., 2012. Effects of chemical and thermochemical pretreatments on sunflower oil cake in biochemical methane potential assays. *Chem Technol Biotechnol*; 88: 924–929.
- Francesco Cherubini, Gerfried Jungmeier, 2010. LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy, and chemicals from switchgrass. *Int J Life Cycle Assess*; 15:53–66.
- Frigon J. C., Roy C., Guiot S. R., 2012. Anaerobic co-digestion of dairy manure with mulched switchgrass for improvement of the methane yield. *Bioprocess Biosyst Eng*. 35:341–349.
- Frigon J. C., Roy C., Guiot S. R., 2012. Impact of mechanical, chemical and enzymatic pre-treatments on the methane yield from the anaerobic digestion of switchgrass. *Biomass and bioenergy*. 36, I-II.
- Gass, S.I. 2000. Making Decisions with Precision, *Business Week*. <https://www.bloomberg.com/news/articles/2000-10-29/making-decisions-with-precision> [Son erişim tarihi: 25.09.2018].
- Galbe M. and Zacchi G., 2012. Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. *Biomass and bioenergy*; 46, 70-78.

- Gökgöl S., 2016. Sera Atıklarından Metan Üretim Veriminin Artırılması için Alkali Hidrojen Peroksit (AHP) Ön Arıtma Prosesinin Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 136 s.
- Gregor D. Zupancic, A. Jemec, 2010. Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes. *Bioresource Technology*; 101, 26–33.
- Grigatti M., L. Barbanti L., Pritoni G., Venturi G., 2004. Comparison of Switchgrass (*Panicum virgatum* L.) Genotypes as Potential Energy Crop. 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. 261-264.
- Gupta, R., Lee, Y.Y. 2009. Pretreatment of hybrid poplar by aqueous ammonia. *Biotechnology Progress*, 25 (2), 357–364.
- Jagadish K. S., Chanakya H. N., Rajabapiah P. and Anand V., 1998. Plug Flow Digestors For Biogas Generation From Leaf Biomass. *Biomass And Bioenergy*, Vol. 14, No. 5/6, 415-423.
- Jin G., Bierma T., Walker P., 2012. Biogas production from switchgrass under experimental conditions simulating U.S. digester operations, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47:3, 470-478.
- Jin G., Bierma T. and Walker P.M., 2014. Low-heat, mild alkaline pretreatment of switchgrass for anaerobic digestion, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49:5, 565-574.
- Hamed M. El-Mashad, 2013. Kinetics of methane production from the codigestion of switchgrass and *Spirulina platensis* algae. *Bioresource Technology*; 132, 305–312.
- Hamed M. El-Mashad 2015. Biomethane and ethanol production potential of *Spirulina platensis* algae and enzymatically saccharified switchgrass. *Biochemical Engineering Journal*; 93, 119–127.
- Hu Z., Foston M., Ragauskas A. J., 2011. Comparative studies on hydrothermal pretreatment and enzymatic saccharification of leaves and internodes of alamo switchgrass. *Bioresource Technology*; 102, 7224–7228.
- Imam, T.; Capareda, S., 2011. Characterization of Bio-Oil, Syn-Gas and Bio-Char From Switchgrass Pyrolysis at Various Temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93, 170–177.,
- International Energy Agency 2016. Energy Policies of IEA Countries Turkey 2016 <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/EnergyPoliciesofIEACountriesTurkey.pdf>, [Son erişim tarihi: 16.03.2018].
- İlleez B., 2018. Türkiye’de Biyokütle Enerjisi. Türkiye’nin Enerji Görünümü 2018, Makine Mühendisleri Odası oda raporu; 390-425.
- İşler, A., 2012, Biyoyakıt Teknolojileri. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Jackowiak D., Frigon J. C., Ribeiro T., Pauss A., Guiot S., 2011. Enhancing solubilisation and methane production kinetic of switchgrass by microwave pretreatment. *Bioresource Technology*. 102, 3535–3540.
- Jagadish K. S., Chanakya H. N., Rajabapaiah P. and Anand V., 1998. Plug Flow Digestors For Biogas Generation From Leaf Biomass. *Biomass And Bioenergy*, Vol. 14, No. 5/6, 415-423.
- Jean-Claude Frigon, Caroline Roy, Serge R. Guiot, 2012. Anaerobic co-digestion of dairy manure with mulched switchgrass for improvement of the methane yield. *Bioprocess Biosyst Eng.*; 35:341–349.
- Jean-Claude Frigon, Punita Mehta, Serge R. Guiot, 2012. Impact of mechanical, chemical and enzymatic pre-treatments on the methane yield from the anaerobic digestion of switchgrass. *Biomass and Bioenergy*; 36, I-II.
- Jiang Li, Luoyu Wei, Qiwu Duan, Guoquan Hu, Guozhi Zhang, 2014. Semi-continuous anaerobic co-digestion of dairy manure with three crop residues for biogas production. *Bioresource Technology*; 156, 307–313.
- Jiele Xu, Jay J. Cheng, 2010. Pretreatment of switchgrass for sugar production with the combination of sodium hydroxide and lime. *Bioresource Technology* 102, 3861–3868.
- Jin G., Bierma T., Walker P., 2012 Biogas production from switchgrass under experimental conditions simulating U.S. digester operations. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 47:3, 470-478
- Johnathon P. Sheets, Xumeng Ge, Yebo Li, 2015. Effect of limited air exposure and comparative performance between thermophilic and mesophilic solid-state anaerobic digestion of switchgrass. *Bioresource Technology*;180, 296–303.
- Kaparaju P., Serrano M., Angelidaki I., 2009. Effect of reactor configuration on biogas production from wheat straw hydrolysate. *Bioresource Technology*. 100, 6317–6323.
- Kemppainen, K., Ranta, L., Sipila, E., Östman, A., Vehmaanpera, J., Puranen, T., Langfelder, K., Hannula, J., Kallioinen, A., Siika-aho, M., Sipila, K., Weymarn, N., 2012. Ethanol and biogas production from waste fibre sludge-The FibreEtOH concept. *Biomass and Bioenergy*. 46, 60-69.
- Klimiuk E., Pokoj T., Budzyn' ski W., Dubis B, 2010. Theoretical and observed biogas production from plant biomass of different fibre contents. *Bioresource Technology*. 101, 9527–9535.
- Krishania M., V.K. Vijay, R. Chandra, 2013. Methane fermentation and kinetics of wheat straw pretreated substrates co-digested with cattle manure in batch assay. *Energy* 57 (2013) 359-367

- Koç, B., Ertekin, K.F. 2012. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları. *Gıda Dergisi*, cilt 35, no.1.
- Kumar S., Kothari U., Kong L., Lee Y. Y., Gupta R. B., 2010. Hydrothermal pretreatment of switchgrass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres. *Biomass and bioenergy*; 35, 956-968.
- Lakaniemi A., Koskinen P. E., Nevatalo L. M., Kaksonen A. H., Puhakka J. A., 2011. Biogenic hydrogen and methane production from reed canary grass. *Biomass and Bioenergy*. 35, p.773-780.
- Lakaniemi, Perttu A. M., Koskinen E. P., Nevatalo L. M., Kaksonen A. H., Puhakka J. A., 2011. Biogenic hydrogen and methane production from reed canary grass. *Biomass and Bioenergy*. 35, p.773-780.
- Lemusa E. R., Brummer C., Moore K. J., Molstad N. E., Burras C. E., Barker M. F., 2002. Biomass yield and quality of 20 switchgrass populations in southern Iowa, USA. *Biomass and Bioenergy*, Volume 23, Issue 6, Pages 433-442.
- Lesteur M., Bellon-Maurel V., Gonzalez C., Latrille E., Roger J. M., Junqua G. And Steyer J. P., 2010. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. *Process Biochemistry* 45, 431–440.
- Li L., Kong X., Yang F., Li D., Yuan Z., Sun Y., 2012. Biogas production potential and kinetics of microwave and conventional thermal pretreatment of grass. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 166. P.1183-1191.
- Li J., Wei L., Duan Q., Hu G., Zhang G., 2014. Semi-continuous anaerobic co-digestion of dairy manure with three crop residues for biogas production. *Bioresource Technology*. 156, 307–313.
- Li Y., Zhou L.W., Wang R.Z., 2017, “Urban Biomass and Methods of Estimating Municipal Biomass Resources”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, ss.1019.
- Liu K., Atiyeh H. K., Pardo-Planas O., Ezeji T. C., Ujor V., Overton J. C., Berning K., Wilkins M. R. and Tanner R. S., 2015. Butanol production from hydrothermolysis-pretreated switchgrass: Quantification of inhibitors and detoxification of hydrolyzate. *Bioresource Technology*; 189, 292–301.
- Liew L. N., Shi J. and Li Y., 2012. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocelulosic biomass. *Biomass and Bioenergy*. 476, p.125-132
- Lorenzo Capecchi, Mats Galbe, Ola Wallberg, Paola Mattarelli, Lorenzo Barbanti, 2016. Combined ethanol and methane production from switchgrass (*Panicum virgatum* L.) impregnated with lime prior to steam explosion. *Biomass and Bioenergy*; 90, 22-31.
- Lowry O. H., Rosebrough, N. J., Fau, A. L. and Randall, R. J., 1951. Protein measurement with the Folin reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 193: 265-275.

- Mähnert P., Heiermann M. and Linke B., 2005. Batch- and Semi-continuous Biogas Production from Different Grass Species. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Manuscript EE 05 010. Vol. VII.
- Masnadi M. S., Habibi R., Kopyscinski J., Hill J. M., Bi X., Lim C. J., Ellis N., Grace J. R., 2014. Fuel characterization and co-pyrolysis kinetics of biomass and fossil fuels. *Fuel*, 117, 1204–1214.
- Mani S., Tabil G. L., Sokhansanj S., 2006. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. *Biomass and Bioenergy*. Volume 30, Issue 7, Pages 648-654.
- Martel, P., Gould, J.M. 1990. "Cellulose stability and delignification after alkaline hydrogen peroxide treatment of straw", *Journal of Applied Polymer Science*, 39, 707-714.
- Massé D., Gilbert Y., Savoie P., Bélanger G., Parent G., Babineau D., 2010. Methane yield from switchgrass harvested at different stages of development in Eastern Canada. *Bioresource Technology* 101, Sayfa 9536-9541.
- Massé D., Gilbert Y., Savoie P., Bélanger G., Parent G., Babineau D., 2011. Methane yield from switchgrass and reed canarygrass grown in Eastern Canada. *Bioresource Technology*. 102, sayfa 10286-10292.
- Miller, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* 31: 426–428, (1959).
- Motasemi, F.; Afzal, M. T.; Salema, A. A.; Mouris, J.; Hutcheon, R.M., 2014. Microwave Dielectric Characterization of Switchgrass for Bioenergy and Biofuel. *Fuel* 124, 151-157.
- Nie L., Shi J., Li Y., 2012. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy*. Vol.46, Pages 125-132.
- Niu H., Kong X., Li L., Sun Y., Yuan Z., Zhou X., 2015. Analysis of Biogas from Switchgrass by Anaerobic Digestion. *Bioresources* 10(4), 7178-7187.
- NREL/TP-510-4261, National Renewable Energy Laboratory. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass
- OECD, 2018. <http://www.oecd.org/economy/surveys/economic-survey-turkey.htm>. [Son erişim tarihi: 07.08.2018].
- Öztürk İ., 2007. Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları, Genişletilmiş 2. Baskı", İstanbul: Su Vakfı Yayınları.
- Özyurtkan M. H., 2006. Melez Kavağın Karbonizasyonu. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Perendeci, A. 2013. Anaerobik Arıtma Yöntemleri Yüksek Lisans Dersi Ders Notları, Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya.

- Petersson A., Thomsen M. H., Nielsen H. H., Thomsen A. B., 2007. Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape and faba bean. *Biomass and Bioenergy*. 31,812–819.
- Prearo G. M., Marques M. P., Lalue C., Cilli E. M. and Sponchiado S. R. P., 2015. Evaluation of lime and hydrothermal pretreatments for efficient enzymatic hydrolysis of raw sugarcane bagasse. *Biotechnology for Biofuels*.
- Rodrigues C. S., Jackson J. J., Montross M. D., 2016. A molar basis comparison of calcium hydroxide, sodium hydroxide, and potassium hydroxide on the pretreatment of switchgrass and miscanthus under high solids conditions. *Industrial Crops and Products* Volume 92,15, Pages 165-173.
- Sadaka, S.; Sharara, M. A.; Ashworth, A.; Keyser, P.; Allen, F.; Wright, A., 2014. Characterization of Biochar from Switchgrass Carbonization. *Energies* 7, 548-567.
- Sharma R., Palled V., Sharma-Shivappa R. R., Osborne J., 2013. Potential of Potassium Hydroxide Pretreatment. of Switchgrass for Fermentable Sugar Production *Appl. Biochem Biotechnol*, 169:761–772.
- Sheets J. P., Ge X., Li Y., 2015. Effect of limited air exposure and comparative performance between thermophilic and mesophilic solid-state anaerobic digestion of switchgrass. *Bioresource Technology*. 180, 296–303.
- Sun R.C., Fang J.M., Tomkinson J. 2000. "Delignification of rye straw using hydrogen peroxide", *Industrial Crops and Products*, 12, 71-83.
- Tartakovsky B., Mehta P., Santoyo G., Roy C., Frigon J. C., Guiot S. R., 2013. Electrolysis-enhanced co-digestion of switchgrass and cow manure. *Chem Technol Biotechnol* 89: 1501–1506.
- Toquero C., Bolado S, 2014. Effect of four pretreatment on enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation of wheat straw. Influence of inhibitors and awshing. *Biosource Technology*. 157, Pp. 68-76.
- Turan ve Altundoğan, 2011. Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin Kullanımı. *Madencilik*, Cilt 50, Sayı 3, Sayfa 11-23.
- Tübitak 114O944, 2018. Dallı Darının Adaptasyonu, Adaptasyon Haritalarının Oluşturulması, Mekanizasyon Karakteristiklerinin, Enerji Bilançosunun Belirlenmesi ve Biyoetanol Atıklarından Biyogaz Üretimi. Proje Sonuç Raporu.
- Türe, S., 2001. Biyokütle Enerjisi, Tübitak Matbaası, Ankara.
- Türk T., 2016. Merkezi Kompozit Tasarımı Kullanılarak Bakır Cürufundan Arsenik Liçinin İncelenmesi. *Yerbilimleri*, 2016, 37 (3), 193-202.
- Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası, 2018. <http://bepa.yegm.gov.tr/> [Son erişim tarihi: 15.07.2018].

- Us, E., Perendeci, A. 2012. Improvement of methane production from greenhouse residues: optimization of thermal and H₂SO₄ pretreatment process by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 120-131.
- Van Soest, P.J., 1963. Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. A rapid method for the determination of fibre and lignin. *Journal of the Association of Analytical Chemists*. 46(5), 829–835.
- Vassilev S. V., Vassileva C. G., and Baxer D., 2014. Trace element concentrations and associations in some biomass ashes. *Fuel* 129, 292–313
- Vatansever H., 2018. Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Sektörü ve Yerli Ekipman Üretimi. Türkiye’nin Enerji Görünümü 2018. MMO/691 487-508.
- Velmurugan B. and Ramanujam R. A., 2011. Anaerobic Digestion of Vegetable Wastes for Biogas Production in a Fed-Batch Reactor. *Int. J. Emerg. Sci.*, 1(3), 478-486.
- Wang Z., Li R., Xu J., Marita J. M., Hatfield R. D., Qu R., Cheng J.J, 2012. Sodium hydroxide pretreatment of genetically modified switchgrass for improved enzymatic release of sugars. *Bioresource Technology*. Volume 110, Pages 364-370.
- Winston W.L., 2003. *Operations Research: Applications and Algorithms*, 4. baskı, International Thomson Publishing, Belmont, CA.
- World Energy Resources, 2016. World Energy Council. <https://www.worldenergy.org/publications/2016/world-energy-resources-2016/>. [Son erişim tarihi: 11.08.2018].
- World Energy Resources Waste to Energy 2016. World Energy Council, <https://www.worldenergy.org/publications/2016/world-energy-resources-2016/>, [Son erişim Tarihi: 03.02.2018].
- Wu C., Zhou H., Yang F., Zhang Y., Gao F., 2015. Microwave pretreatments of switchgrass leaf and stem fractions to increase methane production. *Bioresources* (peer-reviewed article). 10(3), 3922-3933.
- Xie S., Frost J.P., Lawlor P.G., Wud G., Zhan X., 2011. Effects of thermo-chemical pretreatment of grass silage on methane production by anaerobic digestion. *Biosource Technology*, 102, Pp.8748-8755.
- Xu J., Cheng J. J., 2010. Pretreatment of switchgrass for sugar production with the combination of sodium hydroxide and lime. *Bioresource Technology*. 102, 3861–3868.
- Xu J., Cheng J.J., Sharma-Shivappa R.R., Burns J.C., 2010. Sodium hydroxide pretreatment of switchgrass for ethanol production. *Energy Fuels*., 24: 2113 – 2119.
- Xu Z., Wang Q., Jiang Z., Yang X. Ji Y., 2007. Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw. *Biomass and Bioenergy*, 31, 162–167.

- Yaldız O., 2004. Biyogaz Teknolojisi. Akdeniz Üniversitesi Basımevi.
- Yat S. C., Berger A., Shonnard D. R., 2008. Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass. *Bioresource Technology* 99, 3855–3863
- YEGM, 2018. http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle_cevrim_tekno.aspx, Erişim Tarihi: 06.08.2018.
- Yorgun, S., Şensöz, S., Şölener, M., 1998, Biyokütle Enerji Potansiyeli ve Değerlendirme Çalışmaları, Enerji Dergisi, Ağustos 98, ss. 44- 47.
- Youngmi K. Y., Mosier N. S., Ladisch M. S., Pallapolu V. R., Lee Y. Y., Garlock R., Balan V., Dale B. E., Donohoe B. S., Vinzant T. B., Elander R. T., Falls M., Sierra R., Holtzapple M. T., Shi J., Ebrik M. A., Redmond T., Yang B., Wyman C. E., Warner R. E., 2011. Comparative study on enzymatic digestibility of switchgrass varieties and harvests processed by leading pretreatment Technologies. *Bioresource Technology*. 102, 11089–11096.
- Yue Z., Teater C., MacLellan J., Liu Y., Liao W., 2011. Development of a new bioethanol feedstock -Anaerobically digested fiber from confined dairy operations using different digestion configurations. *Biomass and bioenergy*. 35, 1946-1953.
- Yue Z., Teater C., MacLellan J., Liu Y., Liao W., 2011. Development of a new bioethanol feedstock -Anaerobically digested fiber from confined dairy operations using different digestion configurations. *Biomass and bioenergy*; 35, 1946-1953.
- Zheng Z., Liu J., Yuan X., Wang X., Zhu W., Yang F., Cui F., 2015. Effect of dairy manure to switchgrass co-digestion ratio on methane production and the bacterial community in batch anaerobic digestion. *Applied Energy*; 151, 249–257.
- Zieminski K., Romanowsk I., Kawalska M., 2012. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic wastes to improve biogasproduction. *Waste management*, 32; 1131-1137.

ÖZGEÇMİŞ

HAŞMET EMRE AKMAN

hemreakman@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora	Akdeniz Üniversitesi
2012-2019	Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği A.B.D., Antalya
Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2010-2012	Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği A.B.D., Antalya
Lisans	Süleyman Üniversitesi
2004-2009	Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü, Isparta

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Araştırma Görevlisi	Akdeniz Üniversitesi
2009-2018	Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü, Antalya

ESERLER:

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Aday B., Akman H.E., Ertekin C., Evrendilek F. CO₂-equivalent Greenhouse Gas Emissions from Agricultural Production Over Turkey. Academia Journal of Engineering and Applied Sciences, 2018 Vol. 2, Issue 4, 34-50.
2. Akman H.E., Akman E., Çiğgin A.S., Perendeci N.A., Yaldiz O., "Effects of Mixture Ratio of Cow Manure and Greenhouse Wastes on Anaerobic Co-digestion Process", CIGR Journal, vol.SP, no.18th, pp.160-168, 2015.

3. Akman H.E., "Optimum Solid Loading Rate For Biogas Production From Agricultural Wastes", Journal of Agricultural Machinery Science, vol.10, pp.219-224, 2014.
4. Kökdemir Ünşar E., Başar İ.A., Gönülal E., Perendeci N.A., Akman H.E., Yıldız O., et al., "Biochemical Characterization Of Switchgrass Varieties Grown In Turkey For Biofuel Production ", CIGR 2018 XIX. World Congress of CIGR, Antalya, Türkiye, 22-25 Nisan 2018, vol.1, no.1, pp.91-91.
5. Ünyay H., Kökdemir Ünşar E., Başar İ.A., Perendeci N.A., Yıldız O., Akman H.E., et al., "Is Switchgrass The New Ground-Breaking Energy Crop For Biofuel Production?", CIGR 2018 XIX. World Congress of CIGR, Antalya, Türkiye, 22-25 Nisan 2018, vol.1, no.1, pp.235-235.
6. Akman H.E., Perendeci N.A., Ertekin C., "Effects of Thermo-Chemical Pretreatment on Biogas Production From Switchgrass", CIGR 2018 XIX. World Congress of CIGR, Antalya, Türkiye, 22-25 Nisan 2018, vol.1, pp.92-92.
7. Ekinci K., Oral E., Akman H.E., Memici M., Akbolat D., "Briquetting of rose oil processing wastes with two different dies using hydraulic press machine", International Conference” Agriculture for life Life for Agriculture”, Bucharest, Romanya, pp.27-27.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1. Otuzaltı M.M., Akman H.E., Perendeci N.A., Kaçaroğlu O., Akın R., Ayaz A., et al., "Aritma çamurlarının stabilizasyonu için Asat tarafından kurulan anaerobik çamur çürütme prosesinin işletilmesi ve sistem performansının değerlendirilmesi", I. Ulusal Kompost ve Biyogaz Çalıştayı, Antalya, Türkiye, 11-14 Nisan 2013, ss.23-24.
2. Akman H.E., Bilgin S., "Pamuk Saplarının Hidrolik Tip Preste Briketlemesi Üzerine Bir Çalışma", 27. Tarımsal Mekanizasyon Ulusal Kongresi, Samsun, Türkiye, 5-7 Eylül 2012, ss.28-28.
3. Yılmaz D., Uysal Ö., Akman H.E., "Isparta İlindeki Bazı Soğuk Hava Depolama Ve Paketleme İşletmelerinin Mekanizasyon Düzeyinin Belirlenmesi", 26. Tarımsal Mekanizasyon Ulusal Kongresi, Hatay, Türkiye, 22-23 Eylül 2010, ss.153-159.
4. Akman H.E., Yılmaz D., Uysal Ö., "Isparta Bölgesinde Yetiştirilen Bazı Elma Çeşitlerinin Su İçindeki Parametrelerinin Belirlenmesi", 26. Tarımsal Mekanizasyon Ulusal Kongresi, Hatay, Türkiye, 22-23 Eylül 2010, ss.56-59.
5. Yılmaz F., Kökdemir Ünşar E., Akman H.E., Perendeci N.A., Yıldız O., "Büyükbaş Hayvan Atıkları ve Sera Atıklarından Biyogaz Üretimi ve Birlikte Anaerobik Parçalanma Prosesinin Modellenmesi", 12. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Ankara, Türkiye, 5-7 Ekim 2017, ss.69-71.
6. Yılmaz F., Kökdemir Ünşar E., Akman H.E., Perendeci N.A., Yıldız O., "Büyükbaş Hayvan Atıkları ile Sera Hasat Atıklarından Biyogaz Üretimi Ve Birlikte Anaerobik Parçalanma Prosesinin Modellenmesi", Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi *, cilt.28, ss.62-69, 2017.