

**MİKRODALGA DESTEKLİ ASİT VE ALKALİ ÖN ARITIMIN
TAVUK ATIKLARINDAN BİYOGAZ ÜRETİMİNE ETKİSİ**

**EFFECT OF MICROWAVE ASISTED ACID&ALKALI
PRETREATMENT ON BIOGAS PRODUCTION FROM
POULTRY MANURE**

EMİNE ÇAĞLA ÇİLİNGİR

PROF.DR. AYŞENUR UĞURLU

Tez Danışmanı

**Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.**

2018

EMİNE ÇAĞLA ÇİLİNGİR'in hazırladığı "**Mikrodalga Destekli Asit ve Alkali Ön Artımın Tavuk Atıklarından Biyogaz Üretimine Etkisi**" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİ DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. S. Ferda MUTLU
Bařkan



Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU
Danışman



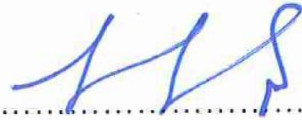
Prof. Dr. Beril SALMAN AKIN
Üye



Doç. Dr. A. Müge ANDA ÖZDİL
Üye



Dr. Öğr. Üyesi Hatice řENGÜL
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemře GÜMÜşDERELİÖĞLU
Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

☒ **Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etseniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

☐ **Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

28 / 06 / 2018

(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

E. Cagla CILINGIR

ETİK

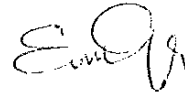
Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

04/06/2018

EMİNE ÇAĞLA ÇİLİNGİR



ÖZET

MİKRODALGA DESTEKLİ ASİT VE ALKALİ ÖN ARITIMIN TAVUK ATIKLARINDAN BİYOGAZ ÜRETİMİNE ETKİSİ

Emine Çağla ÇİLİNGİR

Yüksek Lisans, Çevre Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU

Haziran 2018, 83 sayfa

Bu çalışmada, tavuk gübresinin metan üretim potansiyeli üzerinde mikrodalga destekli asidik/alkali kimyasal ön işlemlerinin etkisinin araştırılmıştır. Çalışma kapsamında 2, 3 ve 4 pH değerleri olmak üzere üç farklı asidik koşul ve 10 ve 12 pH değerleri olmak üzere iki farklı alkali koşulda hazırlanan tavuk gübrelerine mikrodalga irradyasyonu uygulanmıştır. Ardından mikrodalga ön işlemleri 300,450 ve 600W olmak üzere üç farklı güçte ve 2,4 ve 6 dakika olmak üzere üç farklı uygulama süresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sadece mikrodalga uygulanan atıklarda maksimum verim 300W mikrodalga gücünde 6 dakika uygulama süresinde elde edilmiştir. CH_4 ve biyometan potansiyeli miktarları sırasıyla %61 ve %50 oranında arttırılmıştır. Asit veya alkali ön işlemler ise CH_4 değerini %45-63 oranında arttırırken, uygulanan bu ön işlemlerin anaerobik bozunma sürecinin temelini oluşturan metanojenleri olumsuz etkilenmesi sebebiyle biyometan potansiyelini arttırmamaktadır.

Anahtar Kelimeler: anaerobik çürütme, biyogaz, tavuk gübresi, mikrodalga, asit-alkali ön işlemler.

ABSTRACT

EFFECT OF MICROWAVE ASISTED ACID&ALKALI PRETREATMENT ON BIOGAS PRODUCTION FROM POULTRY MANURE

Emine Çağla ÇİLİNGİR

Master of Science, Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU

June 2018, 83 pages

In this study, the effect of microwave-assisted acid/alkaline chemical pretreatment on the methane production potential of poultry manure was investigated. Microwave irradiation was applied to chicken manure prepared in three different acidic conditions in this study, namely pH values of 2, 3 and 4 and two different alkali conditions, pH 10 and pH 12 respectively. Microwave pre-processing was carried out with three different powers of 300, 450 and 600W, and three different application time 2.4 and 6 minutes. According to the experimental results, the maximum yield in microwave treated poultry manure was obtained at the application time of 6 minutes and at 300W microwave power. Additionally, sCOD and the potential of biomethane were increased by 61% and 50%, respectively. While acid or alkali pre-treatment resulted in high sCOD (%45-63%), methane yield was not increased. Because, the methanogens in the anaerobic digestion process can be adversely affected by these pretreatment methods.

Keywords: anaerobik digestion, biogas, poultry manure, microwave, acid-alkali pretreatment.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve birikimi ile bana yol gösteren, her türlü çalışma ortamını sağlayan ve sadece tez çalışmalarımda değil her konuda desteğini üzerimde hissettiğim çok kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım boyunca karşılaştığım her zorlukta beni sonuca ulaştıran, deneyimleriyle bana yol gösteren ve geç saatlere kadar benimle mesai harcayan iş arkadaşım sevgili Araş. Gör. Ece KENDİR'e, bu süreçte benden desteğini esirgemeyen araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve lisans eğitimim sırasında kazandığım dostlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı başarıyla bitirebilmem için, büyük bir özveri ve fedakârlıkla tüm zamanını bana ayıran, her zorlukta yanımda olan ve gerekli huzur ortamını oluşturan sevgili anneme, zaman zaman ihmal etmek zorunda kalmama rağmen asla beni üzmeyen biricik kızıma, destekleriyle bana kuvvet veren kardeşlerim ve eşime sonsuz sevgi ve saygılarımla teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER.....	vi
ŞEKİLLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOGAZ.....	4
2.1. Biyogazın Tanımı ve Tarihçesi.....	4
2.2. Dünya’da ve Türkiye’de Biyogaz Mevcut Durumu.....	7
2.3. Anaerobik Çürütmenin Aşamaları.....	9
2.3.1. Hidroliz.....	11
2.3.2. Asidojeniz.....	12
2.3.3. Asedojenez.....	13
2.3.4. Metanojeniz.....	14
2.4. Anaerobik Çürütmeyi Etkileyen Faktörler.....	15
2.4.1. Substrat.....	16
2.4.2. Sıcaklık.....	17
2.4.3. Karıştırma.....	18
2.4.4. Hidrolik Bekletme Süresi.....	19
2.4.5. C/N Oranı.....	19
2.4.6. Toksik Maddeler.....	20
2.4.7. Alkalinite.....	21
2.5. Anaerobik Çürütmenin Avantaj-Dezavantajları.....	23
2.6. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Reaktörler.....	25
2.6.1. Anaerobik Çürütücü Tipleri.....	25
2.6.2. Askıda Çoğalan Sistemler.....	27
2.6.2.1. Yüksek Hızlı Anaerobik Çürütücüler.....	27
2.6.2.2. Anerobik Temas Reaktörü.....	27
2.6.2.3. Yukarı Akışlı Çamur Yataklı.....	28
2.6.3. Biyofilm Sistemleri.....	28
2.6.3.1. Anaerobik Filtreler.....	28
2.7. Anaerobik Çürütmede Kullanılan Atık Türleri.....	30
2.7.1. Evsel Atıklar.....	30
2.7.2. Arıtma Çamurları.....	31
2.7.3. Tarımsal Atıklar.....	31
2.7.4. Hayvansal Atıklar.....	31
2.7.4.1. Atık Üretimi ve Atıkların Özellikleri.....	32
2.8. Uygulanan Ön Arıtım İşlemleri.....	34
2.8.1. Fiziksel Ön Arıtım.....	35
2.8.1.1. Mekanik Ön Arıtım.....	35
2.8.1.2. Termal Ön Arıtım.....	36
2.8.1.3. Mikrodalga ile Ön Arıtım.....	37

2.8.2. Kimyasal Ön Arıtım.....	39
2.8.3. Biyolojik Ön Arıtım.....	40
2.8.4. Yapılan Çalışmalar.....	40
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	44
3.1. Tavuk Gübresi ve Karakterizasyonu.....	44
3.2. Aşı Çamuru ve Karakterizasyonu.....	45
3.3. Deneysel Yöntemler.....	46
3.3.1. Uygulanan Ön İşlemler.....	46
3.3.1.1. Asit-Alkali Ön Arıtım.....	46
3.3.1.2. Mikrodalga Ön İşlemi.....	46
3.3.2. Biyokimyasal Metan Potansiyesi Testleri (BMP)	48
3.3.2.1. Gaz Ölçümü.....	49
3.4. Analitik Yöntemler.....	50
3.4.1. Katı Madde Analizleri.....	50
3.4.2. Diğer Analizler.....	51
4. BULGULAR.....	52
4.1. Mikrodalga Destekli Asit-Alkali Ön Arıtım.....	52
4.2. Biyometan Potansiyellerinin Karşılaştırılması	56
4.2.1. Asidik Ön İşlem.....	56
4.2.2. Alkali Ön İşlem.....	62
4.2.3. Ham Gübre Biyometan Potansiyelinin Karşılaştırılması.....	67
4.3. Uçucu Katı Madde Giderim Miktarının Hesaplanması.....	70
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	72
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	83

ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Tavuk Gübresi Karakterizasyonu.....	45
Çizelge 3.2. Mikrodalga destekli asidik-alkali ön arıtım işlemleri.....	47
Çizelge 4.1. Uygulanan ön arıtım işlemleri sonrası çKOI Analiz sonuçları.....	53
Çizelge 4.2. BMP testi sonrası UKM Giderimi.....	71



ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. 2007-2016 Yılları Arasında Avrupa'da Biyogaz Üretim Miktarları.....	8
Şekil 2.2. 2007-2016 Yılları Arasında Türkiye'de Biyogaz Üretim Miktarları.....	9
Şekil 2.3. Anaerobik Çürütme Aşamaları.....	10
Şekil 2.4. Büyüme oranı-sıcaklık ilişkisi.....	17
Şekil 2.5. Psikofilik (◇), Mezofilik (■), Termofilik (□) Sıcaklık Koşullarının Biyogaz Üretim Hızı Üzerinde Etkisi.....	18
Şekil 2.6. Anaerobik Reaktörler.....	25
Şekil 2.7. Askıda Çoğalan Sistemler.....	27
Şekil 2.8. Biyofilm Sistemleri.....	29
Şekil 2.9. 1991-2017 Yılları arasında Türkiye'de Tavuk Üretim Miktarları.....	32
Şekil 4.1. pH 2 için Kümülatif Metan Üretimi.....	56
Şekil 4.2. pH 2 için Spesifik Metan Üretimi.....	57
Şekil 4.3. Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi.....	58
Şekil 4.4. pH 3 için Kümülatif Metan Üretimi.....	58
Şekil 4.5. pH 3 için Günlük Metan Üretimi.....	59
Şekil 4.6. Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi.....	60
Şekil 4.7. pH 4 için Kümülatif Metan Üretimi.....	61
Şekil 4.8. pH 4 için Spesifik Metan Üretimi.....	61
Şekil 4.9. Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi.....	62
Şekil 4.10. pH 10 için Kümülatif Metan Üretimi.....	63
Şekil 4.11. pH 10 için Günlük Metan Üretimi.....	63
Şekil 4.12. Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi.....	64
Şekil 4.13. pH 12 için Kümülatif Metan Üretimi.....	65
Şekil 4.14. pH 12 için Günlük Metan Üretimi.....	65
Şekil 4.15. Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi.....	66
Şekil 4.16. Ham Gübrede Üretilen Kümülatif Metan Miktarı.....	67
Şekil 4.17. Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi.....	68
Şekil 4.18. Spesifik Metan Potansiyeline Karşı çKOİ Değişimi.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

AB Avrupa Birliği

AFBR Anaerobik AkıŖkan Yataklı Reaktör

AFFR Anaerobik Sabit Yataklı Filtre Reaktör

ASBR Anaerobik ArdıŖık Kesikli Reaktör

BMP Biyokimyasal Metan Potansiyeli

BOİ Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı

CSTR Sürekli KarıŖımlı Tank Raktörü

ÇKOİ Çözünmüş Kimsayal Oksijen İhtiyacı

HBS Hidrolik Bekleme Süresi

C/N Karbon Azot Oranı

KOİ Kimyasal Oksijen İhtiyacı

SMP Spesifik Metan Potansiyeli

TKM Toplam Katı Madde

UASB Yukarı AkıŖlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör

UKM Uçucu Katı Madde

UYA Uçucu Yağ Asidi

1. GİRİŞ

Ülkelerin ekonomik hedefleri toplumları giderek tüketme odaklı büyümeye yönlendirmektedir ve hedeflerin gerçekleştirilmesi için en önemli ihtiyacı enerji kaynakları oluşturmaktadır. Bir yandan konvansiyonel enerji kaynaklarının tükenmesi diğer yandan küresel iklim değişikliğinin ülkelerin gündemindeki en önemli konulardan birini oluşturuyor olması, dünyayı alternatif enerji kaynakları aramaya teşvik etmiştir. Sürdürülebilir enerji kaynağı arayışında biyokütlenin kullanımı küresel enerji kaynağı olarak yerini almaktadır. Biyokütle kaynakları, güneş enerjisinin hammadde içerisindeki moleküllerin kimyasal bağlarında depolandığı organik madde olarak düşünülmektedir. Karbon, hidrojen, oksijen molekülleri arasındaki bağların kopması durumunda ise enerji açığa çıkmaktadır. Bilim insanlarının yaptıkları araştırmalar sonucunda tarımsal ürünlerden, evlerde meydana gelen organik atıklara, arıtma tesisi çamurlarından hayvansal gübrelere kadar var olan biyokütle çeşitleri yenilenebilir enerji kaynakları olarak kullanılmaktadır.

Anaerobik prosesler sonucu biyogaz üretimi tüm dünyada yaygın olarak kullanılan çevre dostu bir atık bertaraf yöntemidir. Atıkların anaerobik ortamda arıtılması hem atık minimizasyonu hem de enerji geri kazanımı sağlayarak ülke ekonomisine ve çevre kirliliğinin önlenmesine katkı sağlamaktadır. Bu yöntemle, atıkların deponi sahalarında gereksiz yer işgal etmeleri ya da yakma tesislerinde emisyonu sebep olarak küresel iklim değişikliğine neden olmaları engellenmiş olmaktadır. Ayrıca, anaerobik çürütme sırasında patojenlerin de yok edilmesiyle arıtma sonrası elde edilen nütrient ve organik madde içeriği yüksek atık ürününün tarımsal alanlarda gübre olarak kullanımını mümkün kılmaktadır. Söz konusu ekonomik, sosyal ve çevresel avantajları dikkate alındığında anaerobik arıtma ile biyoenerji üretimi tüm dünyada hızla yayılmaya başlamıştır.

Genel olarak arıtma çamurları, tarımsal artıklar gibi birçok atık türünün kullanıldığı anaerobik çürütücülerde yüksek nem içeriği ve nütrient yükü sebebiyle tavukçuluk atıkları tek olarak ya da yüksek biyogaz performansı alınacak diğer atıklarla beraber arıtılmaktadır. Tavuk atıklarının tercih edilmesindeki diğer bir sebep ise tavuk üretiminin

nüfus artışı ile beraber aynı oranda artış göstermesidir. Hali hazırda birçok bilimsel çalışmada tavuk atıkları ile ilgili araştırmalar yapılmıştır. Geçmişten günümüze birçok arıtma modeli ile bertaraf edilmesinin yanında en yaygın arıtım yöntemi olarak anaerobik prosesler kullanılmaktadır. Keşfedildiği zamandan günümüze anaerobik arıtım yüksek performans sağlanacak şekilde geliştirilmiştir. Ancak yapılan araştırmalar ile anaerobik proseslerde üretilen biyogaz miktarı arttırılarak sistemin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla çeşitli ön işlemler tek olarak ya da birbirlerinin kombinasyonu şeklinde uygulanmaktadır. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön işlemler anaerobik çürütmede kullanılan ön arıtım işlemleridir. Fiziksel ön işlemlerde, parçacık boyutunu küçültme, sıcaklık artışı ile organik maddenin parçalanabilirliğini arttırma ya da mikrodalga yöntemiyle kullanılan atığın deformasyona uğratılması sonucunda biyogaz üretiminin arttırılması amaçlanmaktadır. Benzer şekilde, kurulum aşamasından işletim aşamasına kadar sistemi iyileştirmeye ve biyogaz üretimin geliştirilmesine yönelik birçok araştırma yapılmaktadır. Üretilen biyogaz miktarını arttırmak üzere en sık tercih edilen alan ise kullanılan atıktan maksimum verim alınabilecek uygulamaların araştırılmasıdır.

Bu tez kapsamında anaerobik çürütme ile tavuk atıklarından biyogaz üretiminde metan üretim potansiyelini arttırmak amacıyla mikrodalga ön işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmada, tavuk atığı farklı alkali ve asidik şartlarda mikrodalga ile ön işleme tabi tutulmuştur. Böylece uygulanan ön işlemlerinin etkisinin arttırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda 2, 3 ve 4 pH değerleri olmak üzere üç farklı asidik koşul ve 10 ve 12 pH değerleri olmak üzere iki farklı alkali koşulda hazırlanan numunelerde mikrodalga ile ısıtma şeklinde ön işlem uygulanmıştır. Mikrola ön işlemleri tavuk atıklarının, asidik veya alkali şartlara getirilmelerinin ardından 300 W, 450 W ve 600 W olmak üzere üç farklı mikrodalga gücünde ve 2, 4 ve 6 dakika olmak üzere üç farklı uygulama süresinde gerçekleştirilmiştir. Burada seçilen mikrodalga gücü ve mikrodalga uygulama süresi tercihinde dikkat edilen nokta, etki etmeyecek kadar düşük ve kullanılan tavuk atıklarının yapısını bozacak kadar yüksek mikrodalga gücü ve uygulama süresi yerine optimum aralıkta kalınmıştır.

Uygulanan ön işlemler sonrasında çözünür kimyasal ihtiyacı (çKOİ) analizleri değerlendirilerek maksimum biyogaz üretim potansiyeline sahip olduğu düşünülen örneklerde biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testleri gerçekleştirilmiştir. BMP testlerinde, tavuk atıklarında toplam katı madde (TKM) miktarının yüksek olmaması sebebiyle %85 tavuk atıklarıyla beraber %15 anaerobik çamur kullanılmıştır. Bu amaçla serum şişelerine aktarılan tavuk atıkları ve aşı çamuru karışımı anaerobik koşullar sağlanarak çift paralel olarak çalışılmıştır. BMP testi süresince günlük olarak gaz ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deney süresi 22 gün olarak belirlenmiş ve çıkış örneklerinde organik madde giderim miktarının görülmesi amacıyla uçucu katı madde (UKM) analizleri yapılmıştır.

Sonuç olarak; alkali şartlar altında çKOİ konsantrasyonu artarken metan üretiminde aynı oranda artış gözlenmemiştir. Asidik şartlarda ise mikrodalga etkisi ve uygulama süresi ile sinerjik etki oluşturularak çKOİ ve metan üretimi nispeten artış göstermiştir. Fakat yaklaşık 340 mL CH₄/g VS miktarı ile en yüksek metan üretimi ham gübre örneklerinin sadece mikrodalga ön işlemine tabii tutulması sonucunda elde edilmiştir.

2. BİYOGAZ

Nüfus artışı ve endüstriyel faaliyetlerdeki gelişim enerji tüketiminde artışa neden olurken dünyayı da yeni enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir. Petrol, doğalgaz, kömür gibi fosil enerji kaynaklarının aksine güneş, rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle kaynaklı enerji üretimi bu alana yeni bir perspektif getirmiştir.

Anaerobik çürütme, genel olarak organik maddenin oksijensiz ortamda farklı son ürünler oluşturan mikrobiyal popülasyon tarafından parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Temel olarak dört ana fazdan oluşan bu süreçte her bir fazda bir önceki fazın son ürünleri kullanılarak yeni ürün oluşturmakta ve en son aşamada yüksek oranlarda metan ve karbondioksit içeren 'biyogaz' üretilmektedir. Anaerobik arıtmada atığın içerisindeki organik azot, sülfür ve fosfor sırasıyla amonyak, hidrojen sülfür ve ortofosfata dönüşmektedir. Anaerobik parçalanma birçok kompleks bileşiğin parçalanma sürecinden oluştuğu için farklı mikroorganizma türlerini içermektedir ve bu mikroorganizma türleri arasında interaktif bir ilişki söz konusudur. Birbirini takip eden prosesler olması sebebiyle anaerobik proseslerde mevcut bakterilerin birinin olumsuz etkilenmesi diğer grupların da bu durumdan etkilenmesi anlamına gelmektedir.

Anaerobik arıtmada önemli rol oynayan bakterilerin yeterli seviyede büyümeleri için ortamda yeterli miktarda nütrient olması gerekmektedir. Bu sebeple ortamda bulunan C/N oranının 43'den az, C/P oranının ise 147'den az olması gerekmektedir. Yüksek azot (N) ve sülfür (S) içeren atıklarda oluşacak amonyak ve hidrojen sülfür sebebiyle anaerobik arıtmada kullanılan mikroorganizmalar üzerinde toksik etki oluşmaktadır.

2.1. Biyogazın Tanımı ve Tarihçesi

Mikrobiyal faaliyetler sonucu üretilen biyogaz küresel karbon döngüsünün de önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Doğal yollarla her yıl atmosfere artan miktarlarda metan salınımı yapılmaktadır. Biyogaz üretimi küresel ısınmaya etki eden bu kontrol salınımları kontrol altına almaktadır ve buna ek olarak enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Burada kontrol altında tutulan ve enerji geri dönüşümünde kullanılan biyogaz ile kontrolsüz atmosfere verilen arasındaki temel fark, biyoreaktörlerdeki

biyogaz üretiminin mühendislik hesaplamaları sonucu maksimum verimi alacak şekilde dizayn edilmeleridir.

Biyogaz; renksiz, yanıcı, ana bileşenleri metan ve karbondioksit olan, az miktarda hidrojen sülfür, azot, oksijen ve karbon monoksit içeren bir gazdır. Genellikle organik maddenin %40-%60 kadarı biyogaza dönüşür. Geri kalan artık ise kokusuz, gübre olarak kullanılmaya elverişli bir katı veya sıvı üründür.

Biyogaz, farklı birçok gazdan ve buhardan meydana gelmektedir. Bileşeni kullanılan substrata göre değişmekle beraber, genellikle %50-70 oranında CH_4 , %30-50 oranında ise CO_2 ve çok az miktarlarda ise H_2S içermektedir [1]. Biyogaz kalitesinin artması CH_4 konsantrasyonuna bağlı olarak enerji potansiyelinin arttığının ve reaktör içinde gerçekleşen bozunmanın tam anlamıyla gerçekleştiğinin göstergesidir [2].

Standart şartlar altında metanın kalorifik değeri 50.5 MJ/kg metan ile 36 MJ/kg metan arasında değişmektedir. Metan dışında diğer gazların kalorifik değerlerinin düşük olması ve korozyona sebep olmaları sebebiyle biyogaz içinde istenmeyen gazlar olarak nitelendirilmektedirler. Bu sebeple biyogaz içindeki metan içeriğinin azalması ve safsızlıkların artması biyogazın yakıt değerini düşürmektedir [3].

Biyogaz ilk olarak milattan önce 10.yy'ın başlarında Asurlular, milattan sonra 17. yy başlarında İranlılar tarafından banyo suyunu ısıtma amacıyla kullanılmak üzere ortaya çıkmıştır. Biyogaz fermentasyonu ise ilk kez antik Çin'de kullanılmıştır. Aynı zamanda birçok kişi inek gübresi gibi atıkları bir tanka bıraktıktan bir süre sonra ortaya çıkan gazın ısıtma için kullanılabileceğini biliyordu. Böyle bir biyogaz tesisi fikri Marco Polo zamanında ortaya çıkmıştır ancak 1630'da J. Van Helmont gübrelerin anaerobik bozunması sonucu yanıcı gaz oluştuğunu keşfetmiştir ve 1667'de T. Shirley tarafından bu görüş doğrulanmıştır. 1682'de R. Boyle ve D. Papin hayvan ve sebze atıklarından da gaz elde edebilmenin mümkün olabileceğini göstermişlerdir. 1776'da A. Volta, İtalya'da Como yakınındaki Vobio gölünde yaptığı gözlemler sonucunda anaerobik parçalanma ile oluşan gazın gölün yüzeyinde meydana gelen gazın bir faktöre bağlı olarak meydana geldiğini keşfetmiştir. 1801'de J. Cruikshank oluşan bu gazın oksijen içermediğini ve 1808'de H. Davy bu gazın metan içerdiğini belirlemiştir [4]. 1821'de A. Avogadro tarafından metanın tanımlanması ve formüle edilmesiyle biyogaz tarihsel

gelişiminde seviye atlanmıştır. Anaerobik prosesin temel işleyiş prensiplerinin anlaşılmasıyla ilk defa 1840'da yeni Zenlanda, Otago'da anaerobik çürütücü inşa edilmiştir. M. Faraday ve W. Henry metanın gübrenin bozunması sonucu oluştuğunun kanıtlayarak H. Davy'nin çalışmalarını geliştirmişlerdir. W. Henry daha sonra batılklarda oluşan gaz ile inek gübresinden elde ettiği gazı karşılaştırmış ve ikisinin de yanıcı olduğu fikrini kanıtlamıştır [5]. Böylece 1859'da Hindistan'ın Mumbai (bomby) kentinde cüzzam kolonilerini yok etmek amacıyla anaerobik çürütücü kurulmuştur. Daha sonraki yıllarda anaerobik proseslerin mikrobiyolojisi, işletme koşulları gibi keşifler yapılmıştır;

- 1882-1884 yıllarında L. Pasteur ve U. Gayon at gübresi ile yaptıkları fermentasyon deneylerinde 35°C'de 100mL/m³ metan elde etmişlerdir ve elde ettikleri gazı aydınlatma ve ısınma için kullanmışlardır [6].
- 1888'de İngilterenin Birmingham kentinde kurulan biyogaz tesisi ile sokak lambaları için elektrik üretimi yapılmıştır.
- 1906 ve 1910 yılları arasında N. Söhngen, 1890'larda V. Omeljanskij'in biyogaz üretimi sırasında bakterileri keşfettiği sonuçları geliştirerek, tüm fermentasyon prosesini ve oluştuğu dört adımı açıklamıştır.
- 1906'da Almanya'da ilk anaerobik arıtma tesisi inşa edilmiştir ve 1911'de İngiltere'nin Birmingham kentinde atıksu arıtımı için biyogaz tesisi kurulmuştur.
- 1920'de Almanya'da anaerobik arıtma ile elde edilen gaz şehrin gaz sistemine dahil edilmiştir. Biyogaz tesislerinin inşası ve elde edilen gazın ısı, elektrik gibi alanlarda kullanımını takip eden yıllarda sistemden daha fazla verim alabilmek için çalışmalar yapılmıştır. Farklı atıklar karıştırılarak, farklı sıcaklıklarda çalışarak sistem iyileştirilmiş ve tüm dünyada popüler hale gelmeye başlamıştır [7].
- 1931'de M. R. Dubaquin anaerobik arıtım sonrası oluşan ürünün yüksek nitrat içermesi sebebiyle iyi bir gübre olarak kullanılabileceğini onaylamıştır.
- Almanya'da K. Imhoff tarafından geliştirilen biyogaz tesisleri bugün tüm dünyaya yayılmıştır. 12 milyon biyogaz tesisi ile bu konuda lider olan Çin'i yaklaşık 4 milyon biyogaz tesisi ile Hindistan, 150 bin ile Nepal ve 10 bin ile Brezilya takip etmektedir.

2.2. Dünyada ve Türkiye’de Biyogaz Mevcut Durumu

Gelişmiş ülkelerde uygulanan büyük ölçekli anaerobik tesislerinin aksine gelişmekte olan ülkelere özellikle hayvancılığın yoğun olarak yapıldığı bölgelerde lokal enerji ve ısı ihtiyacını karşılayacak daha küçük kapasiteli tesisler kullanılmaktadır. Özellikle Çin, Hindistan ve Nepal gibi ülkelere Avrupa’nın tamamından daha fazla biyogaz üretim tesisi bulunmaktadır.

Çin dünyadaki en büyük biyogaz üretici olarak yerini almaktadır. Evlerde kullanılan çürütücüler, biyogaz septik tankları ve biyogaz tesisleri olmak üzere üç tip anaerobik reaktörü kullanılmaktadır. Hali hazırda 25 milyondan fazla evde ısınma amacıyla biyogaz kullanılmaktadır ve küçük ölçekli tesislere ek olarak 2,5 bin orta ve büyük ölçekli tesis küçükbaş hayvanlardan biyogaz elde etmek amacıyla işletilmektedir [8]. Ortalama $6 \times 15 \text{ m}^3$ hacme sahip ve kullanılan atık türüne bağlı olarak günlük $0.8\text{-}2.0 \text{ m}^3$ biyogaz üretim kapasiteli ev tipi çürütücülerde genellikle domuz, inek, tavuk gibi hayvan dışkıları, insan dışkısıyla karıştırılarak kullanılmaktadır. Biyogaz tesisleri daha çok evsel atıkların arıtımı için kullanılmaktadır. Ayrıca merkezi atıksu arıtma tesislerinden çıkan büyük hacimlerdeki çamur yüksek nem ve organik madde içeriği sebebiyle bu tesislerde kullanılmaktadır.

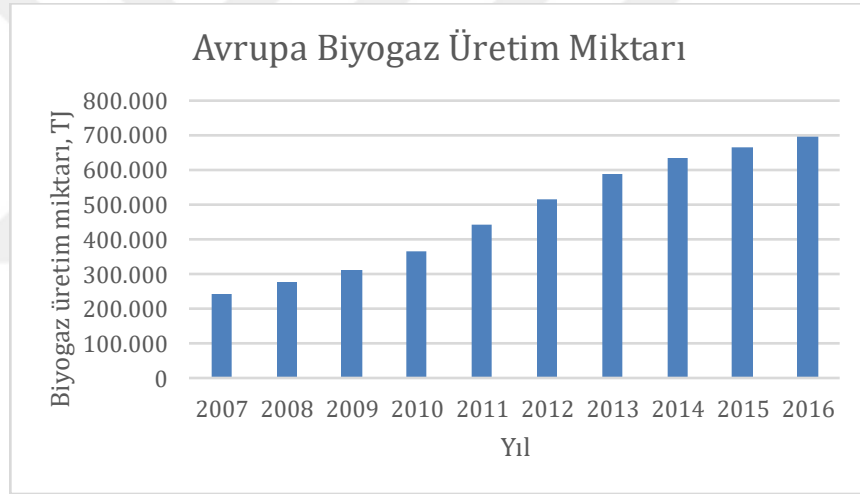
Gübrelerden biyogaz üreten ilk tesisin inşa edildiği Hindistan ise biyogaz sektöründe ikincil en büyük üretime sahip ülke konumundadır. Ülke de devletin yürüttüğü programlarla biyogaz tesisleri finansal olarak desteklenmektedir.

Avrupa, artan çevresel kirlilik ve küresel ısınmanın önüne geçmek adına ülkelerin yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesi adına çeşitli direktifler yayınlamaktadır. Anaerobik prosesler de atık minimizasyonuna ek olarak ısı ve elektrik üretimine katkı sağlaması sebebiyle iyi bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak görülmektedir [9]. Avrupa birliği 2009’da yayınladığı yenilenebilir enerji direktifi ile yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlendirilerek sera gazı emisyonlarını azaltmaya çalışmaktadır. Genellikle kırsal bölgelerde uygulanan bu sistemlerde bölge halkının tarımla ilgilenmesine bağlı olarak tarımsal ürünler de hayvansal gübrelerle beraber anaerobik çürütmede kullanılmaktadır. Bölge haklı bu şekilde hem ısı hem de elektrik ihtiyacını karşılamakta,

aynı zamanda bozunma sonrası oluşan çamur iyi bir gübre özelliği taşıması sebebiyle tarımsal alanlarda kullanılabilir.

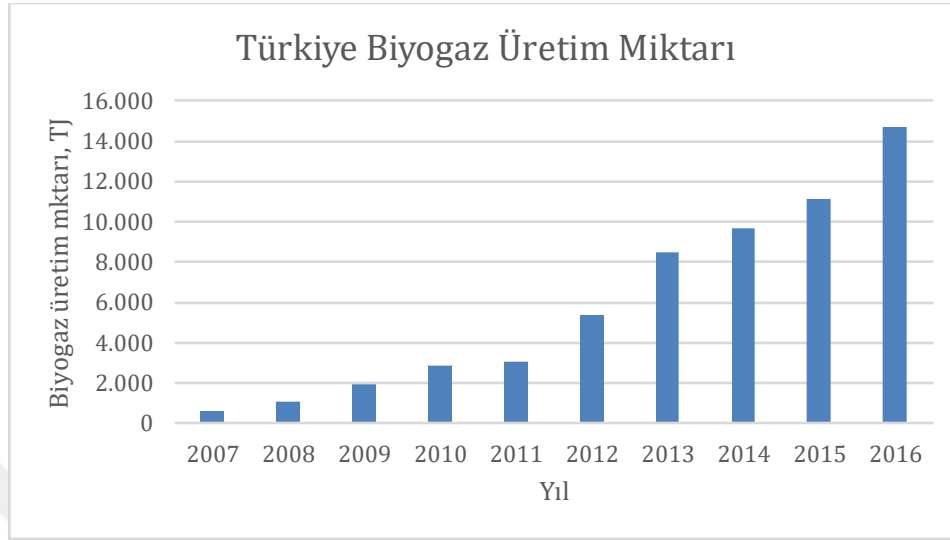
Avrupa da üretilen biyogazın büyük kısmı elektrik üretiminde yakıt olarak kullanılmaktadır. Ayrıca tesislerde ısıtma amacıyla da kullanılarak tesislere ekonomik fayda sağlamaktadır. Gaz üretim sisteminin türüne bağlı olarak değişmekle beraber biyogazın elektriksel verimi %35-40 arasında değişmektedir [10].

Avrupa Birliği istatistik verilerine göre, 2016 yılı için Avrupa’da toplam biyogaz üretimi yaklaşık 700 bin TJ’dür ve neredeyse 340 bin TJ ile bu üretimin yarısı Almanya tarafından karşılanmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 2007-2016 Yılları Arasında Avrupa'da Biyogaz Üretim Miktarları[11].

Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde ise yaşam standartlarının iyileştirilmesi ve ekonomik gelişmenin gerçekleşebilmesi amacıyla enerji üretiminde dışa bağımlılığın minimuma indirilmesi şarttır. Diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de ekonomisini güçlendirmek için üretim yaparken küresel ısınmayı en aza indirecek önlemler almak zorundadır. Konvansiyonel enerji kaynaklarının sınırlı olması sebebiyle Türkiye’de son yıllarda yenilenebilir enerji kaynakları ile enerji üretimi gelişmiş ülkeler tarafından teşvik edilmekte ve girişimciler tarafından uygulanmaktadır. Yine Avrupa birliği 2016 yılı istatistik verilerine göre Avrupa da üretilen toplam biyogazın 15 bin TJ ile %2’si Türkiye tarafından üretilmektedir. Şekil 2.2’ye bakıldığında 2007 yılından 2016 yılına kadar biyogaz üretiminde %95’lik bir artış söz konusudur.



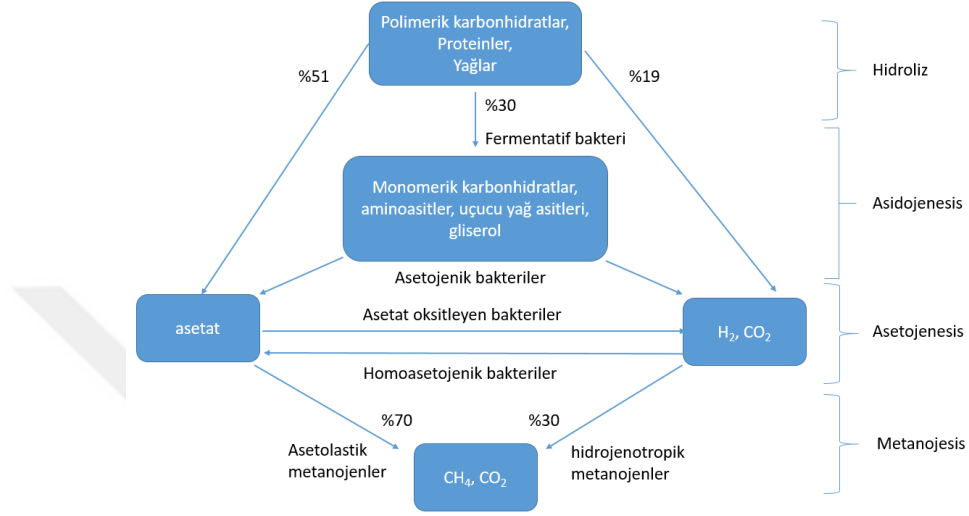
Şekil 2.2 2007-2016 Yılları Arasında Türkiye'de Biyogaz Üretim Miktarları[11].

2.3. Anaerobik Çürütmenin Aşamaları

Anaerobik çürüme, oksijenin bulunmadığı ortamda organik atıkların bakteriyel aktiviteler sonucunda parçalanması olarak ifade edilmektedir. Biyolojik olarak bozunabilen kompleks yapıdaki organiklerin parçalanması dört aşamadan meydana gelmektedir. Her bir aşama farklı mikrobiyolojik aktivitelerden oluşmasına rağmen tüm bu aşamalar birbirleri ile ilişkilidir. Bir önceki aşamada bakterilerin ürettiği son ürünler bir sonraki aşamada görev alan bakteriler için substrat niteliği taşımaktadır. Ardı ardına devam eden bu işlemlerde, organik maddenin parçalanması oranı belli bir dengede ise sistem etkin şekilde çalışmaktadır [12-13]. Bir aşamanın dengesinin bozulması durumunda ise tüm süreç olumsuz etkilenmektedir.

Anaerobik aşamanın ilk aşamasında, kompleks yapıdaki yağ, karbonhidrat ve proteinler gibi makromoleküller hidroliz ile parçalanarak aminoasitler, yağ asitleri ve şekerler gibi daha küçük yapıdaki moleküllere dönüştürülürler. İkinci aşamada bu ürünler asidojenez sürecinde fermentasyona uğrayarak laktik, bütirik, valerik, propiyonik asit gibi uçucu yağ asitlerine dönüştürülmektedir. Üçüncü aşama, asetojenez olarak adlandırılmaktadır ve bu aşamada bir önceki adımda üretilen fermentasyon ürünleri asetojenik bakteriler tarafından kullanılarak asetik asit, karbondioksit ve hidrojen üretilmektedir. Son aşamada etkin olan bakteri türü

metanojenik organizmalardır. Anaerobik bozunmada en önemli aşamayı oluşturan bu adımda metanojenler asetat, hidrojen ve karbondioksiti kullanarak metan üretmektedirler (Şekil 2.3).



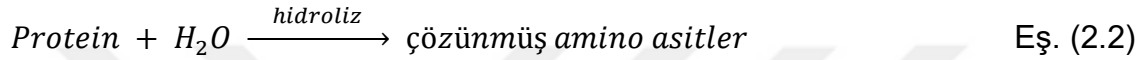
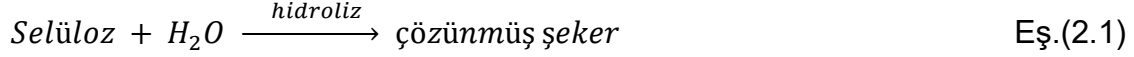
Şekil 2.3 Anaerobik Çürütme Aşamaları

Anaerobik fermantasyonda, aerobik proseslerden farklı olarak organik madde aynı anda hem elektron vericisi ve alıcısı olarak davranmaktadır. Organik maddenin tamamen okside olmaması sebebiyle daha az miktarda enerji kullanımı söz konusudur. Diğer taraftan anaerobik solunumda organik maddenin bozunması sırasında elektron alıcısına ihtiyaç duyulmaktadır. Oksijenin anaerobik bakteriler üzerinde toksik etki yapmaktadır. Fakat fakültatif anaerobikler oksijen yokluğunda ya da oksijenin sınırlı olduğu durumlarda anaerobik solunum yapabilmektedirler. Karbondioksitin elektron alıcısı olarak kullanıldığı durumlarda metan üretiminde azalma gözlenmektedir. Bunun sebebi homoasetojenler gibi bazı anaerobik türlerin metan üretiminde kullanılan hidrojen ve asetik asit üretimini azaltmaları olarak gösterilebilir.

Ortamda NO_3^- 'ün elektron alıcısı olması durumunda nitrat azaltan bakteriler ya da denitrifikasyon yapan bakteriler tarafından klasik denitrifikasyon ya da anoksik denitrifikasyon proseslerinin gerçekleşmesi ile azot gazı üretiminde azalma olmaktadır. Oksijenin bakteriler için en iyi elektron alıcısı olmasıyla beraber oksijenden sonra en iyi seçenek NO_3^- 'tür. Daha sonra sırasıyla MnO_2 , FeOH , SO_4^{2-} ve CO_2 ' elektron alıcısı olarak sayılabilir.

2.3.1. Hidroliz

Anaerobik prosesin ilk aşaması olan hidroliz aşamasında selüloz, proteinler, yağlar gibi partikül ya da koloidal haldeki büyük moleküller parçalanmaktadır. Fakültatif veya zorunlu anaerobik bakteriler hidrolaz gibi ekzoenzimelerini kullanarak büyük molekülleri çözünebilir forma dönüştürmektedirler. Böylece organik maddeler bir sonraki aşamadaki bakteriler tarafından daha kolay parçalanabilir hale gelmektedir.



Bu faz parçalanmış substrat içeriğine bağlı olarak kısa ya da uzun sürmektedir. Karbonhidratların parçalanması bir kaç saat sürerken, yağlar ve proteinler için bu süre bir kaç güne kadar çıkabilmektedir. Substrat içeriği dışında, mikrobiyal aktiviteyi doğrudan etkileyen sıcaklık, pH, amonyum konsantrasyonu, hidrolik bekletme süresi gibi faktörler de bu süreyi etkiye diğer etkenlerdir. Bu faktörlerde meydana gelen değişimler bakteriler üzerinde olumsuz etki yaparak hidroliz aşamasını uzatabileceği gibi, olumlu etki yaparak parçalanmayı hızlandırarak hidroliz aşamasının daha kısa sürmesini de sağlayabilmektedir.

Streptococcaceae ve *Enterobacteriaceae* ailesine ait *Bacteroides*, *Clostridium*, *Butyrivibrio*, *Eubacterium*, *Bifidobacterium*, ve *Lactobacillus* anaerobik bakteri türleri hidroliz aşamasını gerçekleştiren türlerdir [14].

Yağlar, proteinler ve karbonhidratlar gibi kompleks yapıları organiklerin yağ asitleri, aminoasitler ve şekerler gibi daha küçük yapıları organiklere dönüştürüldüğü hidroliz aşamasından sorumlu bakteri türü fermentatif bakteri grubudur.

Biyogaz üretiminde sınırlayıcı basamak olarak nitelendirilen bu aşamada yüksek oranda partikül madde ve yağ içeren atıklarda organik maddenin hidroliz verimliliği düşük olduğu için metan üretimini olumsuz etkilemektedir.

2.3.2. Asidojenez

Fakültatif ve zorunlu anaerobik bakteriler tarafından hidroliz aşamasında parçalanarak çözünebilir hale getirilen organik maddeler, bu aşamada asidojenik bakteriler tarafından hücre içerisine kolayca alınmaktadır. Bu fazda, karbonhidratlar mikrobiyal popülasyona bağlı olarak enzimatik aktiviteler sonucunda fermantasyona uğramaktadır. Hidroliz fazında büyük yapılı karbonhidratların parçalanması sonucu oluşan prüvat parçalanarak laktat, propiyonat, asetat ve etonal meydana gelmektedir.

Hidroliz fazında protaz enzimi ile çözünebilir forma dönüştürülen proteinler ise bu fazda asetat, propiyonak, bütirat ve amonyak meydana getirmektedir. Yağ molekülleri de bu aşamada asidobakteriler tarafından adım adım bozunmaya uğrayarak uzun zincirli yağ asitleri üretilmektedir. Reaktör içinde bu bakterilerin yoğunluğu diğer fermantasyon bakterilerine kıyasla daha azdır.

Ürünler	Reaksiyonlar
Asetat	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
Propiyonat + asetat	$3C_6H_{12}O_6 \rightarrow 4CH_3CH_2COOH + 2CH_3COOH + 2CO_2 + 2H_2O$
Bütirat	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2O$
Laktat	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$
Etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$

Bu aşama birçok farklı bakteri grubunu içeren fermentatif bakteriler tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu parçalamadan genel olarak sorumlu bakteri türleri: *Clostridia*, *Peptococcus*, *Seşenomonas*, *Campylobacter* ve *Bacteroides*'dir. Bu gruba ait bakteriler spor oluşturmaları sebebiyle olumsuz çevre şartlarında yaşayabilmektedirler. Mikrobiyal aktivite sonucu oluşan hidrojen iyonu fermentasyon ürünlerinin çeşitlerini etkilemektedir. Yüksek hidrojen kısmı basıncı olduğu durumlarda, indirgenen bileşik (asetat, CO₂, H₂) miktarı da azalmaktadır. Bu bileşikler daha sonraki aşamalarda etkili olan metanojenlerin temel substratlarıdır ve miktarlarındaki azalma sistemi aynı oranda olumsuz etkileyecektir [15].

2.3.3. Asetojenez

Hidroliz ve asidojeniz fazlarında parçalanmış metabolik son ürünler asidojen bakterileri tarafından substrat olarak kullanılmaktadır. Zorunlu hidrojen üreten asetojenler yağ asitlerini kullanarak asetat ve hidrojen üretmektedirler. Zorunlu hidrojen üretici olmaları sebebiyle ortamda hidrojen kısmi basıncının düşük olması gerekmektedir. Bu sebeple ortamda devamlı olarak hidrojen üretmeleri bakteriler üzerinde olumsuz etki meydana getirmektedir. Fakat asetojen bakterilerinin ürettikleri son ürünlerin bir sonraki aşama olan metanojen bakteri için substrat olmaları bu durumu tolere etmektedir. Hidrojen tüketen bakterilerin varlığı hidrojen kısmi basıncını dengede tutarak aynı zamanda asetojeniz fazının kontrollünü de sağlamaktadır. Hidrojen kısmi basıncının hidrojen tüketen bakterilerce azaltılması sonucunda asetojenler organik bileşiklerini parçalayarak asetat ve hidrojen üretmeye devam etmektedirler.

Substrat	Reaksiyonlar
Propiyonat	$CH_3CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3H_2$
i- bütirat	$CH_3(CHCH_3)COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$
Bütirat	$CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$
i-valerat	$CH_3(CHCH_3)CH_2COOH + 2H_2O + CO_2 \rightarrow 3CH_3COOH + H_2$

Asetojenler ve metanojenler arasında kurulan bu denge ilk kez 1967 yılında Hungate tarafından fark edilmiştir [16]. Bu durum genellikle türler arası hidrojen transferi olarak bilinmektedir. Sıcaklık asetojenez aşamasında meydana gelen reaksiyonları etkileyen diğer önemli faktördür. Mezofilik şartlarla kıyasladığımızda, termofilik koşullarda propiyonik asit birikmesi çok daha kötü etkilere sebep olmaktadır. Asitojen bakterilerinin metabolik ürünlerinden yalnızca hidrojen ve asetat direk olarak metanojenler tarafından kullanılmaktadır. Ancak biyolojik olarak CH_3COOH 'nin en az %50'si propiyonik ve bütirik asite dönüştürülmektedir. Metanojenler ise asetojenlerin aksine yüksek hidrojen kısmı basıncı asetojenler ve metanojenler bir denge içerisinde.

2.3.4. Metanojenez

Bir sonraki adımda üretilen asetat, hidrojen ve karbondioksit son ürünleri substrat olarak kullanılarak metan üreten mikroorganizma türü metanojenler olarak adlandırılmaktadır. Metan üretimini gerçekleştiren diğer bir grup mikroorganizma türü de asetatotrophik metanojenlerdir. Metan üretiminin büyük bir çoğunluğu asetat kaynaklı olduğundan bu adım biyogaz üretiminde kısıtlayıcı aşamadır. Enerji kaynağı olarak güneş enerjisini, karbon kaynağı olarak ise CO_2 kullanan mikroorganizmalar büyük yapıli bileşiklerii ikincil ürünlere dönüştürmektedir.

Reaksiyonlar

Hidrojenotropik metanojenler	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Asetolastik metanojenler	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
Asetat oksidasyonu	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
Homoasetojenesisler	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$

Anaerobik fermentasyonda, aerobik proseslerden farklı olarak organik madde aynı anda elektron alıcısı ve vericisi olarak davranmaktadır. Organik maddelerin tamamen oksite olmaması sebebiyle daha az miktarda enerji kullanımı söz konusudur. Anaerobik proseslerde farklı mikroorganizmaların ürettiği son ürünler bir sonraki aşamada substrat olarak kullanıldığından etkin mikroorganizmalar arasında simbiyotik bir ilişki söz konusudur. Aradaki denge bozulduğu takdirde ortamda aşırı derecede uçucu yağ asitleri birikmesi ve dolayısıyla reaktörün asit seviyesinde artış meydana

gelmekte ve sorunun ilerlemesi durumunda sistemin işlemez hale gelmesi durumu ortaya çıkmaktadır.

Teorik olarak biyogaz hacimsel olarak yarı yarıya (50:50) CH_4 ve CO_2 'den meydana gelmektedir [17]. Ancak, asetojenlerin ürettiği her 4 mol H molekülü ve ortamda bulunan 1 mol CO_2 hidrogenotropik metanojenler tarafından metana dönüştürülmektedir. Bu sebeple biyogaz içeriğindeki metan miktarı hacimsel olarak daha fazla oluşmaktadır. Ek olarak yağ ve proteinlerin hidrojen miktarlarının fazla olması sebebiyle bu substratların parçalanmasıyla daha fazla metan açığa çıkmaktadır. Bu sebeple biyogaz verimi ve metan içeriği kullanılan substrata, biyolojik konsorsiyuma ve işletme koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Sonuç olarak biyogazın metan içeriği hacimsel olarak %40-70 arasında değişiklik göstermekle beraber genellikle %55-65 aralığındadır. Hacimsel olarak geri kalan kısım büyük oranda karbondioksit, eser miktarda amonyum hidrojen sülfür ve hidrojen içermektedir.

2.4. Anaerobik Çürütmeyi Etkileyen Faktörler

Farklı yapıdaki birçok mikroorganizma türünün beraber çalıştığı anaerobik proseslerde çevresel koşullardaki değişimler söz konusu mikroorganizmaların performansını da etkilemektedir. Çevresel koşullarda oluşacak beklenmedik bir değişiklik aynı hızla metan üretimini de etkileyecektir. Başta sıcaklık olmak üzere pH mevcut nütrient miktarı, toksik maddelerin varlığı anaerobik aktiviteyi etkileyecek başlıca çevresel faktörlerdir. Bu faktörlerin başında diğer tüm biyolojik sistemlerde olduğu gibi sıcaklık değişimi oldukça önemli rol oynamaktadır.

Anaerobik arıtımda biyogaz üretim verimini etkileyen aşağıdaki faktörler bulunmaktadır. Bu faktörlerin etkin şekilde kontrol edilmesiyle yüksek biyogaz verimi elde edilmektedir.

Farklı bakteri gruplarından oluşan sistemlerdir ancak anaerobik proseslerde sınırlayıcı faz olarak bilinen metanojen fazından sorumlu bakteri türü; metanojenler en hassas bakteri grubunu oluşturmaktadır. Bu sebeple sıcaklık, pH, nütrient ve diğer minerallerin miktarlarındaki değişimler, toksistite varlığı özellikle bu bakteri grubunu ve dolayısıyla tüm sistemi etkilemektedir.

2.4.1. Substrat

Daha az enerji gerektiren ve çevresel olarak daha az zararlı olan yenilenebilir enerji kaynaklarının yanında biyokütleden enerji eldesi popüler hale gelmiştir.

Biyogaz proseslerinde kullanılabilir her substratın avantaj ve dezavantajı mevcuttur. Atıklar ya da tarımsal ürünler özellikleri dikkate alınarak beraber kullanılırlar. Tarımsal ürünler, pestisitler, antibiyotikler gibi kirleticiler içerirken, endüstriyel atıklar, aromatik, diphatik hidrokarbonlar içerebilirler. Bu kirleticilerin varlığı reaktördeki mikroorganizmaları tehdit edici sonuçlar doğurabilmektedir. Biyogaz proseslerinde oluşan gaz formu ve biyogaz kalitesi eklenecek substrat kompozisyonuna bağlı olarak değişmektedir. Bu sebeple doğru substrat seçimi ile mikroorganizmalar için uygun nütrient içeriği karşılanarak maksimum verim elde edilebilmektedir. Günümüzde gübre, tarımsal artıklar, yiyecek atıkları, arıtma çamurlarından biyogaz üretimi yapılmasının yanı sıra yüksek biyogaz üretme potansiyeli olması sebebiyle birçok üründen biyogaz elde etmek amacıyla tarımı yapılmaktadır.

Biyogaz üretiminde substratın uygunluğu, söz konusu substratın biyolojik olarak parçalanabilir veya zor ayrıştırılabilir içeriğine bağlı olmakla beraber, ön arıtım ya da diğer atıklarla co-digestion yapıp yapılmayacağına göre değişiklik göstermektedir. Kullanılacak substratın mikroorganizmalarca parçalanabilirliğinde sıcaklık, bekleme süresi, ve besleme miktarı da önemli rol oynamaktadır [18].

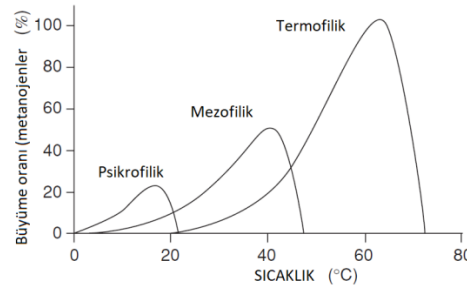
Substrat, mikroorganizmalarca enerji kaynağı olarak ve yeni hücre yapımında kullanılmaktadır. Bu yüzden substratın mikroorganizmalar için gerekli nütrient ve çeşitli iz elementleri ve vitaminleri bünyesinde bulundurması gerekmektedir. Substratın biyogaz proseslerinde kullanılmak üzere uygun olup olmadığına karar vermek üzere organik madde hakkında bilgi veren C/N oranı önemli rol oynamaktadır [19].

Substratın organik içeriğinin mikroorganizmaların maksimum gaz üretecekleri seviyede olmasının yanı sıra toksik içeriğini de tolere edebilecek düzeyde olması gerekmektedir. Ek olarak anaerobik proses sonucu oluşan son ürünlerin içeriklerinin yüksek kalitede olması önemli rol oynamaktadır.

Organik maddelerin biyogaz proseslerinde tek başlarına kullanılmalarının yanı sıra eksik içeriklerini tamamlayacak ve sistemde daha yüksek verim sağlayacak başka substratlarla beraber kullanılması tercih edilen yöntemler arasındadır. Beraber sisteme verilen substrat biyogaz üretim verimini artırarak ekonomik fayda sağlarken substratların temin noktalarının uzaklığının artması bu durumu ekonomik olmaktan uzaklaştırmaktadır.

2.4.2. Sıcaklık

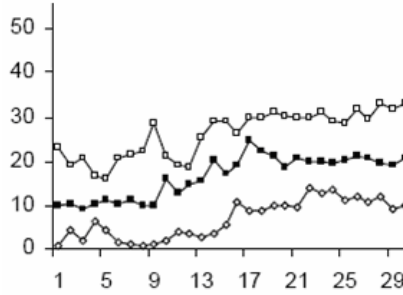
Anaerobik arıtımın mikroorganizmaların kontrolü altında gerçekleşen süreçlerden meydana gelmesi sebebiyle sıcaklık bu süreci etkileyen temel faktörlerden biridir. Psikrofilik, mezofilik, termofilik olmak üzere üç farklı ortam sıcaklığında mikroorganizmalar farklı biyogaz üretme performansı göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda bakteriyel büyüme ve anaerobik bozunma hızı düşerken termofilik ortam sıcaklıklarında bozunma hızı ile bakteriyel büyüme potansiyeli paralel olarak artmaktadır(Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Büyüme oranı-sıcaklık ilişkisi [20].

Anaerobik proseslerde mevcut mikroorganizma özellikle metanojenler dikkate alınarak sınıflandırma yapıldığında psikolik (0-20), mezofilik (20-40), ve termofilik (40-70) olmak üzere 3 farklı sıcaklık aralığı mevcuttur. Düşük sıcaklıklarda mikrobiyal floranın çürütme hızının düşük olmasının sebebi ortama adaptasyon süresinin uzun olmasıdır. Dolayısıyla reaktörde bekleme süresi de aynı oranda artış göstermektedir [14]. Temofilik şartlarda mikroorganizma büyüme hızı daha yüksek olmasına rağmen işletilen tesislerin birçoğu mezofilik sıcaklık aralığında işletilmektedir. Bunun sebebi, yüksek sıcaklıklarda enerji ihtiyacının fazla olması, açığa çıkan amonyak miktarının

sıcaklık ile paralel olarak artış göstermesidir. Diğer taraftan mezofilik şartlarda mikroorganizmalar ani sıcaklık değişimlerine daha hassas olmaktadır. Şekil 2.5'e bakıldığında reaktör sıcaklığındaki yaklaşık 10-15 derecelik artış metanojenlerin büyüme oranında aynı oranda artış göstermektedir.



Şekil 2.5 Psikofilik (◇), Mezofilik (■), Termofilik (□) Sıcaklık Koşullarının Biyogaz Üretim Hızı Üzerinde Etkisi [21].

2.4.3. Karıştırma

Anaerobik proseslerde mikroorganizmalar ile substratın temasının en iyi şekilde sağlanması ve reaktör içinde homojen bir dağılım sağlamak amacıyla karıştırma önemli bir işletme parametresidir. Uygun bir karıştırma ile reaktör içinde çökelmelerin önüne geçilerek, ısı dağılımı da reaktörde eşit şekilde sağlanmış olur. Bu durum özellikle yüksek katı madde içeriğine sahip atıklarda mikroorganizmalar ve substrat aynı oranda reaktörde kalacak ve her noktada eşit bir giderim sağlanacaktır.

Karıştırma işleminin çok düşük hızda yapılması sistemde doğru bir dağılım sağlamayacaktır. Benzer şekilde çok hızlı karıştırma da mikroorganizmaların birbirleri arasındaki meydana gelen dengeyi bozacaktır.

Anaerobik sistemlerde de karıştırma mekanik yollarla yapılmaktadır. Sığır gübresi veya atıksu arıtma tesisi çamuru içeren anaerobik çürütücülerin çoğunda, genellikle mekanik bir çalkalama tercih edilmektedir [22]. Son yapılan araştırmalara göre mekanik karıştırma biyogaz tesislerinde toplam elektrik tüketiminin %51'ini oluşturmaktadır [12].

2.4.4. Hidrolik bekleme süresi

Hidrolik bekletme süresi (HBS), kullanılan atığın anaerobik çürütücü içerisinde bekleme süresi olarak tanımlanmaktadır. Substrat olarak kullanılan atık içerisindeki organik maddeler mikroorganizmalar tarafından kolay parçalandığı taktide hidrolik bekletme süresi kısılacaktır. Fakat daha zor parçalanabilen atıklarda hidrolik bekletme süresi aynı şekilde daha uzun olacaktır. Substrat kompozisyonundaki değişimin yanında reaktör sıcaklığı, mikroorganizmaların atığa alışmış olma durumu gibi faktörler de mikroorganizma faaliyetlerini etkileyecektir. Dolayısıyla bu durum atığın reaktör içindeki bekleme süresinin kısılmasına ya da uzamasına sebep olacaktır. Tipik bir anaerobik çürütme tankında hidrolik bekletme süresi 10-25 gün arasında değişiklik gösterebilmektedir.

Anaerobik çürütmede HBS'nin subsrata bağlı olarak değişiminde en önemli aşama hidroliz aşamasıdır. Lignoselülozik içeriği yüksek olan atıklarda parçalanma süresi hidroliz aşamasının uzamasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla HBS, bu tür atıklarda 80 güne kadar çıkabilmektedir [23]. Karbonhidratlar, yağlar gibi hidrolizi daha kısa süren organik maddelerin daha fazla bulunduğu atıklarda ise ortalama 25 gün olarak belirlenmektedir.

Yeterli HBS'nin sağlanamadığı anaerobik çürütücülerde mikroorganizmaların reaktörden kaçmasına ve bu sebeple UYA konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır. Böyle bir durumda üretilen biyogaz miktarı düşecek ve sistemden yüksek verim alınamayacaktır.

2.4.5. C/N oranı

Mikroorganizmaların arıtım sürecine katıldığı tüm sistemlerde olduğu gibi anaerobik proseslerde de azot ve fosfor gibi makronütrientler ve eser miktarda kullanılan mikronütrientler önemli rol oynamaktadır. Yeni hücre üretimi için teorik olarak gereken minimum azot ve fosfor miktarları kg KOI/kg UKM oranı 0,8-1,2 arasında değişen atıksular için KOI/N/P oranları 350/7/1 olarak şekilde ayarlanmalıdır. 0,5 kg KOI /kg UKM 'den küçük olan atıksular için ise KOI/N/P oranları 1000/7/1 olmalıdır [24]. Demir, çinko, bakır, manganez, kalsiyum, magnezyum kobalt gibi metallerde metan üretimini

arttırmak için mg/L seviyesinde substrat içerisinde bulunması gereken iz metalleri arasındadırlar.

Anaerobik proseslerden maksimum biyogaz verimi elde etmek amacıyla C/N oranı belirli bir aralıkta tutulmalıdır. C/N oranın çok düşük miktarlarda olması amonyak üretimini arttıracaktır ve metan üretiminde inhibisyon oluşacaktır. Öte yandan C/N oranındaki aşırı artış mikroorganizmaların yeni hücre üretiminde kullanmaları gereken azot miktarının yeterli olmaması anlamına gelmektedir [25]. Bu sebeple kullanılan substratın C/N oranı mikroorganizmalar için uygun aralığa getirilmelidir. Azot, fosfor ve eser miktardaki diğer elementler dışarıdan eklenebileceği gibi substratın başka substratlarla beraber kullanılması neticesinde C/N/P oranının dengede tutulması da söz konusu olabilir. Üre, sıvı amonyak, amonyum klorür azot kaynağı olarak, fosforik asit veya fosfor tuzları da fosfor kaynağı olarak substrata eklenebilmektedir.

2.4.6. Toksik Maddeler

Tüm biyolojik sistemlerde olduğu gibi anaerobik sistemlerde toksik maddelere karşı oldukça duyarlıdırlar. Toksik maddeler substrat içinde mevcut olabileceği gibi anaerobik bozunma sırasında da açığa çıkabilmektedir. Organik maddenin bozunması sırasında açığa çıkan önemli toksik maddelerden bazıları uçucu organik asitler, amonyak ve sülfittir. Ağır metaller, antibiyotikler ve uzun zincirli yağ asitleri ise atık içerisinde mevcut olan toksik maddelerden bazılarıdır.

Protein içeren atıkların bozunmaları sonucu açığa çıkan amonyak toksisitesi özellikle yüksek pH ve sıcaklıklarda serbest amonyağın daha fazla açığa çıkmasıyla artış göstermektedir [26]. Ancak metanojenler 700 mg N/L seviyesine kadar olan serbest amonyağı tolere edebilme özelliğine sahiptirler [12]. Benzer şekilde Sung ve Liu, termofilik koşullarda metanojenler üzerinde 2 mg/L a kadar toplam amonyağın inhibisyon etkisi meydana getirmediğini göstermişlerdir [26]. Diğer taraftan 3000 mg/L'yi aşan amonyum azotu miktarı anaerobik reaktör içerisinde toksik etkiye sebep olmaktadır [27].

Anaerobik proseslerde sülfat ve sülfür oluşumu sülfat bileşiklerini elektron alıcısı olarak kullanan sülfat indirgeyen bakteriler tarafından gerçekleştirilmektedir. Sülfat indirgeyen

bakterilerin fermentasyon ürünlerini oksitlemeleri sebebiyle anaerobik proseslerde önemli rol oynayan metanojenler ve asidojenler bu durumdan etkilenmektedirler [12].

Evsel veya endüstriyel atıksu kaynaklı ağır metallerin çözünabilir formda olanları çözünmeyen formlarına göre anaerobik prosesler üzerinde daha fazla toksik etkiye sahiptir [28].

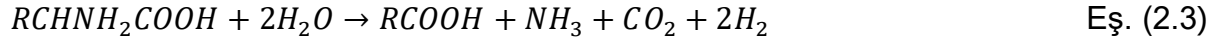
2.4.7. Alkalinite

Anaerobik reaktörlerde meydana gelebilecek keskin pH değişimleri prosesin temel öğelerinden biri olan mikrobiyal florayı olumsuz olarak etkilenmektedir. Diğer mikroorganizmalardan daha çok Metanojenik bakterileri pH değişimlerine karşı hassastırlar. Reaktör içindeki ani pH düşüşleri ya da yükselişleri metanojenlerin aktivitelerini aynı oranda düşürmektedir. Birçok farklı grup mikroorganizmanın beraber bulunduğu anaerobik reaktörlerde her grup bakteri farklı pH aralığında çalışmaktadır. Metanojenler için optimum pH aralığı 7.8 -8.2 iken, asidojenler için pH değeri 5.5–6.5 aralığında olmalıdır [29-31]. Anaerobik reaktörde tüm bakteri türleri için optimum pH aralığı 6,8-7,4 olduğunda metanojenik aktivite için de uygun olmaktadır [32].

Sistemdeki pH değişimleri metanojenler gibi asidojenik bakterileri de etkilemektedir. Asidojenler, pH değişimlerine karşı daha az etkilenmekte beraber, öncelikli olarak metabolik son ürünleri etkilenmektedir. Yani, düşük pH değerlerinde asidojenik mikroorganizmalar, propiyonik ve bütrik asit gibi yüksek moleküler ağırlıktaki yağ asitlerini üretmeye başlarlar. Bu durum sistemde H_2 birikmesine sebep olur ve oluşan H_2 kısmi basıncı ile ortamdaki metanojenik bakteriler baskılanır. Aktiviteleri yavaşlayan metanojenler asetik asit ve H_2 tüketememeye başlarlar ve sonuçta bu durum reaktör içinde aşırı uçucu yağ asitleri birikmesine sebep olur. Biriken uçucu yağ asitleri ortam pH'sını düşürerek metanojenler faaliyetlerini tekrar düşürmekte ve sistemin ekşimesi olayına sebep olmaktadır. Reaktör içinde pH'nın 5'in altına düşmesi mikroorganizmalarca metan üretim veriminde %75 azalmaya sebep olmaktadır [33]. Sistem içerisinde organik yükleme miktarı azaltıldığı takdirde uçucu yağ asitleri tüketilerek pH istenilen seviyeye dönecek ve metanojenlerin aktiviteleri artacaktır.

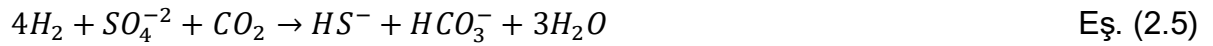
Benzer şekilde pH 8'in üstüne çıktığında NH_4 'ün daha toksik formu olan NH_3 'e dönüşmesi sonucunda toksik etki meydana getirmektedir[29]. Özellikle organik

proteinin parçalanması sırasında açığa çıkan $\text{NH}_4\text{-N}$, CO_2 reaksiyona girerek alkalinite meydana getirmektedir[34]. Eşitlik 2.3 ve 2.4 dikkate alındığında teorik olarak %10 azot içeren proteinin 1g/L'sinin parçalanması sonucu 0,1 g/L $\text{NH}_4\text{-N}$ açığa çıkmaktadır. Oluşan her 0,1 g/L $\text{NH}_4\text{-N}$ 'in reaksiyonu sonucunda ise 0,36 g/L CaCO_3 'a eşdeğer 0,56 g/L NH_4HCO_3 meydana gelmektedir [35].



Yalnızca yüksek organik azot içeren atıklar alkaliniteye yeterli katkıyı sağlayabilirken, karbonhidratça zengin atıklar organik nitrojenin yetersiz kalması sebebiyle alkaliniteye katkı sağlayamazlar. Bu sebeple bu tür atıklardan yüksek biyogaz elde edilebilmesi amacıyla alkalinite eksikliği tamamlanmalıdır.

Ek olarak yüksek sülfat-sülfid içeren atıksular da Eşitlik 2.5 ve 2.6'de verilen sülfat/sülfid indirgenme reaksiyonları sebebiyle alkalinite meydana getirirler. Teorik olarak 1g SO_4 'ün indirgenme reaksiyonu sonucunda 1.04 g CaCO_3 'a eşdeğer alkalinite oluşmaktadır [35].



2.5. Anaerobik Çürütmenin Avantaj-Dezavantajları

Anaerobik teknolojiler, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç arttıkça ve yeni teknolojilerin uygulama alanları genişledikçe popülerlik kazanmaktadır. Anaerobik prosesler sonucunda üretilen biyogazın yeşil bir yakıt oluşu ve kirleticilerin uzaklaştırılmasında aerobik proseslere göre daha ekonomik alternatif olarak görülmesi anaerobik arıtmanın başlıca avantajları arasında sayılabilir.

Organik maddenin oksijensiz şartlarda mikroorganizmalarca parçalanması sonucunda oluşan biyogazın büyük bir çoğunluğunu oluşturan metan sitokiyometrik olarak 55.525 kJ/kg enerjiye eşdeğerdir (25°C). Mikroorganizmalarca üretilen biyogazın diğer bir kısmını ise asidojenik faz boyunca üretilen hidrojen gazı oluşturmaktadır. Hidrojen gazı üretim veriminin çeşitli parametrelere bağlı olarak farklılık göstermesine rağmen mühendisler ve bilim insanları yüksek hidrojen gazı verimi elde edebilecek teknolojiler üzerinde çalışmaktadır.

Biyogaz, ısı ve elektrik üretiminde kullanıldığı gibi çeşitli proseslerden geçirilerek biyodizel olarak da kullanılmaktadır. Aerobik arıtma proseslerinde anaerobik artıma ile karşılaştırıldığında çok daha fazla miktarda çamur oluşumu söz konusudur. Çamur bertaraf maliyetinin toplam arıtma maliyetinin ortalama %45'lik kısmını oluşturduğu düşünüldüğünde anaerobik sistemlerin işletim maliyetinin nispeten daha az olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Diğer taraftan metan üretimi sırasında biyolojik olarak parçalanabilen organik maddenin %90'ı kullanırlarken yalnızca %10'luk kısmı biyokütleyle dönüşmektedir. Bunlara ek olarak, konvansiyonel anaerobik proseslerin aksine anaerobik arıtmada hava ya da oksijen ihtiyacı olmaması enerji gereksinimi azaltan bir diğer faktördür. Oksijen ihtiyacı olmaması sebebiyle oksijen transfer kapasitesi gibi limitleyici bir faktörde söz konusu olmamaktadır. Bu sebeple reaktör yüksek konsantrasyonlarda biyokütleyle arıtma potansiyeline sahiptir. Bu durumda daha yüksek organik madde yükleme imkanı bulurken daha küçük hacimlerde reaktörlerde çalışmak mümkün olmaktadır. Ayrıca kapalı sistem olarak işletilmesi anaerobik proseslerde aerobik proseslere göre koku problemi oluşmasını engellemektedir [36].

Birçok avantajı olmasına rağmen diğer arıtma metotlarında olduğu gibi anaerobik proseslerinde dezavantajları mevcuttur. Aerobik sistemlere göre anaerobik proseslerde aktif mikroorganizmaların çevresel faktörlere karşı daha hassastırlar. Bu sebeple anaerobik reaktörlerde sıcaklık, pH, toksik madde varlığı gibi faktörlerde meydana gelen ufak değişimler dahi mevcut florayı olumsuz yönde etkileyecektir.

Doğal bir süreç sonucu organik maddelerin parçalanması anaerobik şartlar altında mikroorganizmalar tarafından biyogaz üretimi şeklinde gerçekleşmektedir. Anaerobik bozunma ile organik madde ısı ve elektrik üretiminde kullanılan yenilenebilir bir yakıt olan biyogaza dönüştürülmektedir. Evsel organik atıklar, hayvansal gübreler, evsel veya endüstriyel atıksular, arıtma çamurları gibi atıklar ve/veya mısır, şeker pancarı gibi çeşitli tarımsal ürünler anaerobik arıtma sürecinde kullanılan bazı substratlardır.

Anaerobik proseslerde üretilen ısı genellikle üretildikleri çiftliklerdeki bölgesel ihtiyacı karşılamaktadır. Biyogaz içeriğindeki H_2S ve CO_2 uzaklaştırılmasıyla biyometana yükseltilerek doğal gaz ağına aktarılabilir ve ya ulaşım araçlarında kullanılabilir [37].

Enerji ve yakıt üretiminde kullanılarak ekonomik katkısına ek olarak, anaerobik arıtma çevresel faydalar da sağlamaktadır. Doğal bozunma sürecinde gübreler tarımsal alanlarda, yüzeysel ve yeraltı sularında kirliliğe sebep olmaktadır. Ayrıca bozunma sırasında oluşan CH_4 ve CO_2 küresel ısınmaya sebep olmaktadır.

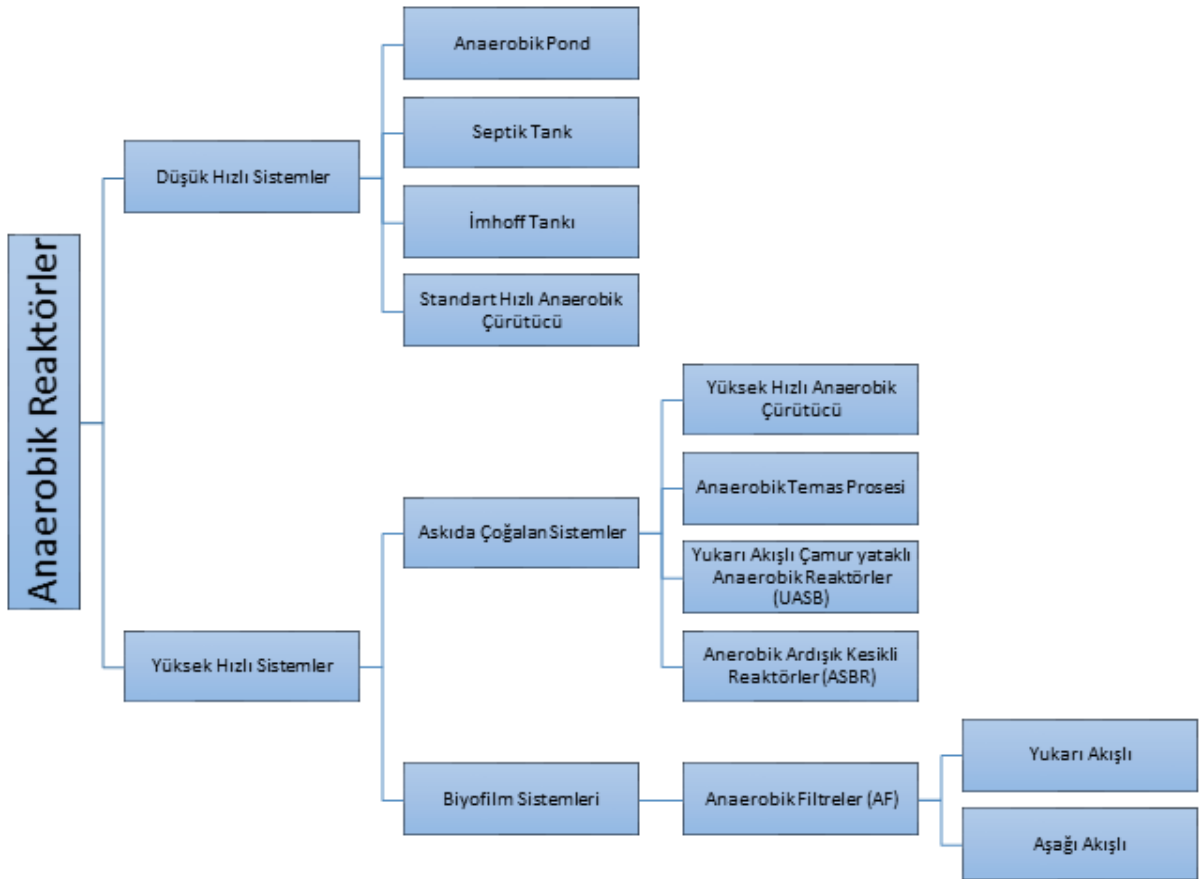
Anaerobik prosesler, farklı grup mikroorganizmaları içermesi ve farklı metabolik aşamalardan oluşması sebebiyle aerobik proseslerden daha karmaşık bir yapıya sahiptirler. Yavaş büyüme hızı, düşük çamur üretimi, düşük enerji ihtiyacı anaerobik prosesleri cazip hale getirmektedir.

Büyük yapıdaki kompleks moleküllerin daha küçük yapıdaki bileşenlere dönüştürülmesinden anaerobik proseslerin son ürünü olan metanın üretimine kadar birçok mikroorganizma türü etkin olarak rol oynamaktadır. Her bir adımda etkin olan bakteriler, kullandıkları ürünler ve oluşturdıkları metabolik son ürünler şekilde gösterilmektedir.

2.6. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Reaktörler

2.6.1. Anaerobik Çürütücü Tipleri

Anaerobik biyoreaktörler düşük hızlı ve yüksek hızlı olarak ikiye ayrılırlar. Düşük hızlı olanlarda 1-2 kg KOİ/m³.gün gibi düşük oranlarda organik madde yüklemesi yapılırken, yüksek hızlı reaktörler 5-30kgKOİ/m³.gün gibi yüksek organik madde yüklemesine imkan vermektedir [38]. Yüksek hızlı reaktörler çeşitli konfigürasyonlara uygun olması sebebiyle düşük hızlı reaktörlere göre biyogaz üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılan atık türlerinin kolay bozunabilir olup olmaması da reaktörün seçiminde kullanılan bir diğer önemli noktayı oluşturmaktadır.



Şekil 2.6 Anaerobik Reaktörler

Anaerobik arıtımında farklı reaktör konfigürasyonları mevcuttur. Kolay bozunabilir atıksularda hidroliz aşaması gerekli olmadığından veya kısa sürede hidroliz gerçekleştiğinden bu tip atıksularda kısa bekletme süresi gerektirecek çürütücüler kullanılmaktadır. Anaerobik akışkan yataklı reaktörler, anaerobik filtreler, anaerobik döner diskler biyofilm sistemlerinden bazılarıdır (Şekil 2.6)

Diğer taraftan biyolojik olarak zor parçalanabilen atıksuların bozunabilmesi için en az 20 günlük bir süre gerekmektedir. Bu sebeple bu tür atıksuların arıtımında genellikle askıda çoğalan sistemler kullanılmaktadır. Atıksu karakterine de bağlı olarak yaklaşık % 80-90 verim elde ettiğimiz bu sistemlere günlük 5-20 kg KOİ/m³ atık beslenebilmektedir [39].

Askıda çoğalan sistemlerin anaerobik temas reaktörleri, membranlı anaerobik reaktörler, anaerobik çamur yataklı reaktörler gibi birçok çeşidi mevcuttur. Temel çalışma prensibinde tam karışım sağlanarak biokütle ile substratın reaktör içinde eşit şekilde dağılımı amaçlanmaktadır. Düşük HRT ile çalışılan sistemler düşük çözücü hacmi ve düşük maliyet ihtiyacı ile öne çıkarken, yüksek SRT ile çalışılan sistemlerde ise daha az çamur üretiminin yanında sistem daha kararlı haldedir.

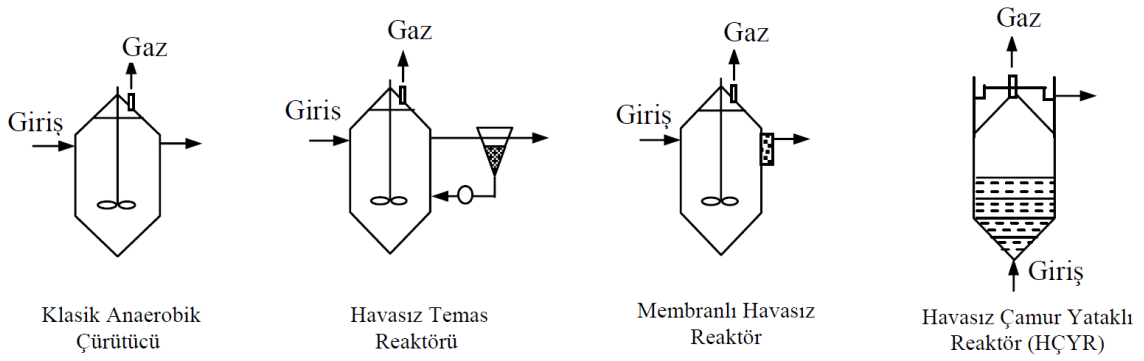
Geleneksel olarak anaerobik çürütücüler kesikli yarı-kesikli ya da sürekli olarak çalıştırılmaktadır. Uygun besleme oranı sağlandığı takdirde yarı kesikli ya da sürekli reaktörler maksimum büyüme oranı vermesi sebebiyle tercih edilmektedir. Diğer taraftan kesikli sistemlerde zamanla reaktör içindeki organik konsantrasyonunun değişmesi sebebiyle “sabit hal” durumu sağlanamamaktadır [39].

Reaktör tipi, atığın karakterine bağlı olarak belirlenmektedir. Katı atık içeriği yüksek olan atıklar için sürekli karıştırmalı tank reaktörler (CSRT) kullanılırken, çözünür formdaki organik madde içeriği yüksek olan atıklar için anaerobik filtreler, yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörler (UASB) gibi yüksek verim veren biyofilm sistemleri kullanılmaktadır [40-41].

2.6.2. Askıda Çoğalan sistemler

2.6.2.1. Yüksek Hızlı Anaerobik Çürütücüler

Klasik olarak sürekli karıştırmalı reaktörler olarak adlandırılmaktadırlar. Bu tip çürütücülerde geri devir yoktur ve bu sebeple çamur yaşı hidrolik bekletme süresine eşittir. Metan bakterinin büyümesi için yeterli sürenin sağlanabilmesi amacıyla çamur yaşı 15-20 gün arasında tutulmalıdır [15]. Biyokütlenin geri devri sırasında oluşabilecek problemlerin azaltılması amacıyla organik madde yükleme hızı günlük $5-6 \text{ kg KOI/m}^3$ olmalıdır. Arıtma çamuru, havyan gübresi gibi Yüksek katı madde oranına sahip birçok atık türü için uygulanabilmektedir. Ancak büyük hacimlere ihtiyaç duyulması ve çıkış suyundaki yüksek askıda katı madde konsantrasyonu sebebiyle endüstriyel atıklar için uygun değildir.



Şekil 2.7 Askıda Çoğalan Sistemler [41].

2.6.2.2. Anaerobik Temas Prosesi

Anaerobik Temas Prosesi, tam karışım tank reaktörlerine çamur uzaklaştırılması amacıyla çökeltme tankının eklenerek geliştirilmiş modeli olarak düşünülebilir. Gaz giderici yardımıyla çamur içinde hapsolan biyogaz kabarcıkları uzaklaştırılmaktadır ve bu şekilde kontrol çamur kabarma problemi engellenmektedir.

Reaktör içindeki biyokütle konsantrasyonu optimum $4-6 \text{ g/L}$ aralığında olmalıdır ve organik yükleme hızı günlük $0,5-10 \text{ kg KOI/m}^3$ olarak verilmiştir. Çamur geri devir miktarı aktif çamur sistemi ile benzer şekilde ayarlanabilmektedir [37].

2.6.2.3. Yukarı akışlı çamur yataklı (UASB)

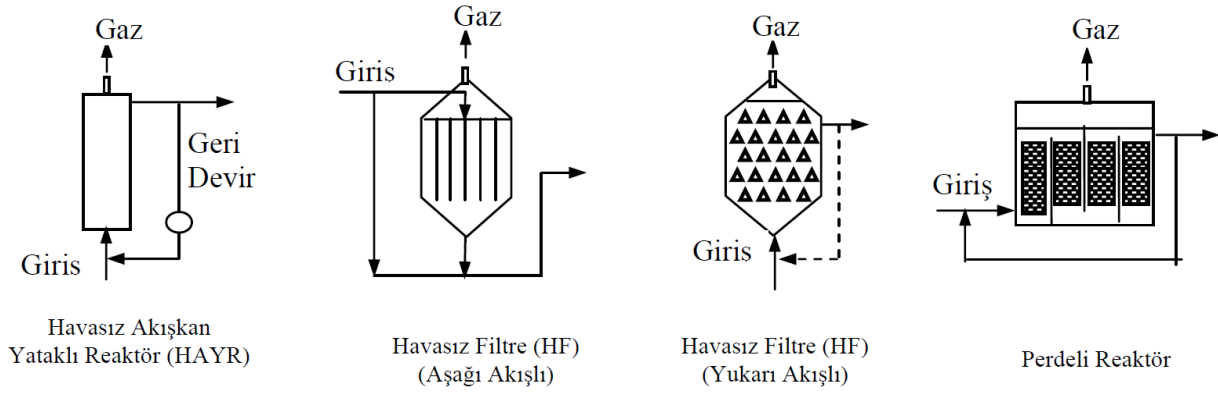
UASB'ler 1970'lerin başında Lettinga ve arkadaşları tarafından bulunmuş ve günümüzde birçok atık türüne uygulanabilir şekilde geliştirilmiştir. Yüksek organik yükleme oranına imkân veren bu tip reaktörler üç gazla ayırıcılar olarak da adlandırılmaktadırlar. UASB'lerin çalışma prensibinde yüksek türbülans altında su, gaz ve çamur karışımı ayırmak üzere kullanılmaktadır. Askıda büyüyen sistemlerden olan UASB'ler biyokütlelerin yoğunlaşarak birikmesini kolaylaştırır. Reaktörde organik madde beslemesi şekilde görüldüğü gibi reaktörün tabanından eşit şekilde yapılmaktadır. Reaktör içinde boyutları 1 ile 3 mm arasında değişen aktif anaerobik granüllerin organik maddeyi parçalamasıyla bozunma işlemi gerçekleşmektedir. Reaktörde oluşan gaz kabarcıkları yükselme eğilimi göstermektedir ve oluşan yukarı akış hızı ile yoğunlaşan granüller askıda kalmaktadır. Reaktör içindeki faz ayırıcılar sayesinde üretilen gaz toplama sistemlerince toplanmaktadır, sıvı ve daha küçük boyuttaki granüller ise çökerek ayrılmaktadır. Reaktörün üst kısımlarına çıkıldıkça kademeli olarak azalan yüzeysel akış hızı daha küçük ve hafif granüllerin reaktör içine dönmelerine sebep olmaktadır. UASB'lerde maksimum üretim verimini sağlamak için akış hızı önemli bir parametredir ve 5 m/h olarak verilmektedir ve 2m/h'den düşük olmamalıdır [10].

2.6.3. Biyofilm Sistemleri

2.6.3.1. Anaerobik filtreler

Anaerobik filtreler ile ilgili ilk çalışma Young ve mccarty tarafından 1969 yılında yapılmıştır. Araştırmaları sonucunda anaerobik filtrelerin çözünür formdaki atıkların arıtımında daha uygun olduğu, sıcaklık ayarlamasının anaerobik filtreler için gerekliliği olmadığı ve anaerobik filtrelerde çok düşük çamur meydana geldiği gibi avantajları olduğu sonucuna varmışlardır [10]. Başlangıçta dolgu malzemesi olarak kayaların kullanıldığı anaerobik filtrelerde günümüzde daha fazla boşluk hacmi vermesi sebebiyle (%80-85) ve yüzey alanının çeşitli uygulamalar ile artırılıyor olabilmesi sebebiyle plastik veya seramik malzemeler tercih edilmektedir. Yüzey alanı arttıkça boşluklarda oluşan anaerobik çamur granüllerinde gerçekleşen artıma miktarı da artmaktadır. Anaerobik filtrelerin en önemli sorunu tıkanma problemidir. Zaman içinde

dolgu malzemesindeki boşluklar dolmaktadır. Filtrede tıkanmayı en aza indirmek amacıyla periyodik olarak basıncı bir gaz ile yıkama yapılmaktadır.



Şekil 2.8 Biyofilm Sistemleri [41].

Genellikle hidrolik bekletme, süresi 0,5 - 4 gün arasında değişirken besleme miktarı günde 5-15kgKOİ/m³ olacak şekilde ayarlanmaktadır.

Anaerobik filtreler, Yukarı akışlı Anaerobik filtreler ve Aşağı akışlı anaerobik filtreler olarak iki temel sınıfta sınıflandırılabilir (Şekil 2.6). Her iki reaktör tipinde de dolgu malzemesi reaktör ortasında yer almaktadır. Yukarı akışlı filtrelerde atıksu beslemesi reaktör tabanından yapılmaktadır ve akış yukarıya doğru dolgu malzemesi boyunca gerçekleşmektedir. Aşağı akışlı filtreler de ise atıksu reaktörün üst kısmından verilmektedir ve böylece biyokütle büyümesi sadece dolgu malzemesi yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu tip filtreler, yukarı akışlı filtreler ile benzer özellik göstermelerinin yanında, aşağı akışlı filtreler için dolgu malzemesinin yüzey alanı daha önemlidir ve tıkanma problemine daha az görülmektedir. (Samir) bu sebeple atıksu arıtımında UAF'lere göre daha uygundur ve daha iyi performans göstermektedir. Ek olarak aşağı akışlı filtreler sülfat bakımından zengin atıksular için çok uygundur. Sülfat giderimi reaktörün üst kısımlarında gerçekleşirken, alt kısımlarda gerçekleşen metanojenler ile H₂S azaltılmaktadır [42].

2.7. Anaerobik Çürütmede Kullanılan Atık Türleri

Aerobik proseslerde olduğu gibi anaerobik proseslerde de yağlar, proteinler, karbonhidratlar gibi organik bileşiklerin tamamı kullanılmaktadır. Organik bileşiklerin tamamının kullanılmasının yanı sıra kompozisyonu her aşamada mikrobiyal aktiviteyi

doğrudan etkilemesi sebebiyle önemli rol oynamaktadır. Bu sebeple biyogaz üretiminde yüksek verim alabilmek adına doğru substrat seçimi gerektirmektedir.

Öncelikle kullanılacak atık türü fermantasyon prosesleri için uygun olmalıdır. Yüksek toksisite içeren, organik bileşikler ve nütrient içeriği bakımından yetersiz olan, fermantasyon sonrası düşük biyogaz üretim potansiyeline sahip atıklar tercih edilmemelidir. Ayrıca oluşan biyogazın sonraki uygulamalar için kullanılabilir olması ve fermantasyon sonrası atığın gübre olarak kullanıma uygun olması da atığı cazip hale getirmektedir. Fakat biyogaz üretiminde atıkların başka atıklarla karıştırılarak uygun hale getirilmesi de sıkça uygulanan bir yöntemdir. Bu sebeple anaerobik proseslerde kullanılacak atık karakterizasyonları doğru yapılması ve sisteme doğru şekilde dahil edilmesi gerekmektedir.

Biyogaz üretiminde kullanılan başlıca atıklar evsel katı atıklar, atıksu arıtma tesisi atıkları, atıksu arıtma tesisi çamurları, hayvansal atıklar, yemek atıkları, tarımsal ürünlerdir.

2.7.1. Evsel Atıklar

Evsel katı atıklar bölgesel olarak farklı kompozisyonlara sahiptir. Biyolojik olarak parçalanabilir atıklar, geri dönüştürülebilir atıklar, toksik ve zehirli atıklar gibi bir çok farklı atık türünü barındırabilir. Fakat genel olarak yiyecek ve bahçe atıklarını içermektedir. İçerdiği organik fraksiyon sebebiyle lignoselülozik materyallerin fazla olması evsel katı atıkların anaerobik proseslerde hidroliz aşamasının uzamasına sebep olmaktadır.

Büyük yapılı moleküllerin küçük yapılı monomerlerine parçalanabilmesi amacıyla evsel katı atıkları başka atıklarla karıştırılarak ya da ön işlem uygulamaları ile anaerobik proseslerde kullanılmaktadır. Özellikle termal ön işlemler evsel katı atıkların ihtiva ettiği patojenleri gidermekte, yüksek çözünebilirlik sağlamak ve su içeriğini azaltmaktadır. Böylece biyogaz üretim verimi artmaktadır [37].

2.7.2. Arıtma Çamurları

Atıksu arıtma tesisi çamurları, kanalizasyon atıklarının atıksu arıtma tesislerinde arıtımı sonrası birincil veya ikincil çöktürme tanklarından çıkmaktadır. Anaerobik proseslerde mikroorganizmalar için gerekli organik bileşikleri ve nütrient ihtiva etmektedir. Ancak bu tür atıklar mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye sebep olacak ağır metalleri ya da diğer zararlı kirleticileri de içerebilmektedirler. Ek olarak susuzlaştırılmamış atıksu arıtma tesisi çamurları anaerobik arıtma için gerekli katı madde içeriğinden daha az katı madde içermektedirler. Biyogaz üretiminde en fazla kullanılan atık türüdür ve başka atıklarla karıştırılarak biyogaz verimini arttırmaya yönelik birçok çalışmada kullanılmıştır [37].

2.7.3. Tarımsal Atıklar

Tarımsal atıklardan biyogaz eldesi son yıllarda oldukça önem kazanmaktadır. Tarımsal ürünlerin hasatı ya da işlenmesi sırasında oluşan atıkların yanı sıra anaerobik proseslerde kullanılmak üzere özel olarak tarımsal ürünler yetiştirilmektedir.

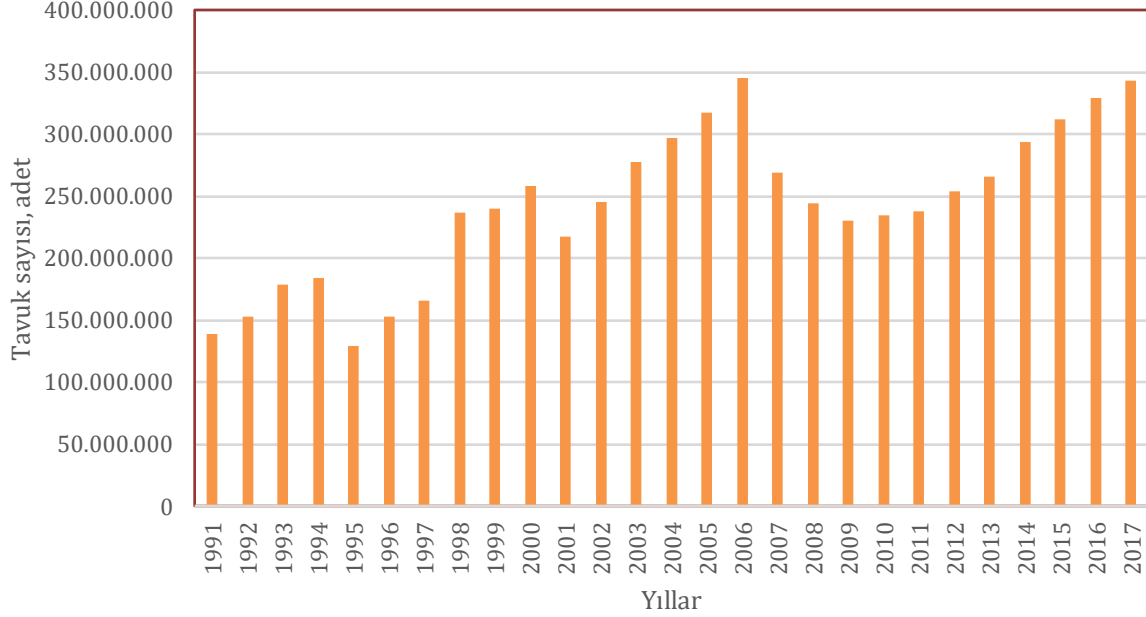
2.7.4. Hayvansal Atıklar

Dünyada birçok ülkede olduğu gibi Türkiye’de de tavuk üretimi her yıl giderek artış göstermektedir. Bu büyüme ile beraber tavuk üretiminden kaynaklı atıkların üretiminde de artış olmaktadır. Bu atıkların arıtımında anaerobik bozunmanın kullanımı enerji geri kazanımı sağlaması sebebiyle iyi bir alternatif olarak öne çıkmaktadır [42-45].

Tavuk atıklarının fiziksel karakteristiği üretilen tavuk çeşidine göre değişiklik göstermektedir. Beslenme şekli, altık malzeme, barınma şekli gibi faktörler atık içeriğini değiştiren bazı unsurlardır. Yumurta tavukçuluğunda altılığın sürekli alınıp kullanılması mümkünken, et tavukçuluğunda atıklar tavukların kesimhaneye gideceği zaman temizlenmektedir. Et tavukçuluğundan kaynaklı atıkların katı madde oranının daha fazla olması biyogaz üretimi için daha uygun olmasına neden olmaktadır [46].

Atık karakterindeki farklılıklara rağmen, et tavukçuluğunda kullanılmak üzere yetiştirilen tavuklar kesime gidene kadar geçen sürede ortalama 2 kg atık üretirler [42]. Tavuk gübresinin depolama süresi arttıkça azot konsantrasyonu da artmaktadır. Diğer taraftan ise ürik asit amonyağa dönüşmekte ve atıktan uçarak uzaklaşmaktadır.

Yıllar itibariyle Türkiye’de tavuk varlığındaki gelişmeler Şekil 2.9’da gösterilmiştir Şekilde görüldüğü gibi 2017 yılı verilerine göre Türkiye’deki tavuk sayısı 348.2 milyon civarındadır [46].



Şekil 2.9 1991-2017 Yılları arasında Türkiye’de Tavuk Üretim Miktarları[46].

2.7.4.1. Atık Üretimi ve Atıkların Özellikleri

Küçük üretim tesislerde üretim miktarları artarken bir yandan da oluşan büyük hacimdeki atıkları bertaraf edebilecek kapasitede teknoloji ihtiyacı artmıştır. Tesislerin tavuk üretiminde sürdürülebilirlik sağlamaları için oluşan atıklarını da etkin bir şekilde bertaraf etmeleri gerekmektedir.

Organik içeriği ve nütrient miktarı yüksek olan tavuk atıkları bunun yanında farklı birçok tür bakteri türü barındırmaktadır. Bu bakteri türlerinin genel olarak patojen bakterilerden meydana gelmesi sebebiyle atıkların kontaminasyon oluşturmayacak şekilde bertaraf edilmesi gerekmektedir. Yüksek mikrobiyal kirlilik ihtiva eden tavuk atıklarının arıtmadan gübre olarak kullanılması ya da kontaminasyon riskini azaltacak şekilde yönetilmemesi risk faktörünü daha da arttıracaktır. Özellikle yüzeysel ve yeraltı suyu kirliliği yanında tarım alanlarında da canlı yaşamını olumsuz etkileyecektir.

Tavuk çiftliklerinin olduğu yerlere ve çevresine bakıldığında insan ve çevre sağlığının risk altında olduğu görölmektedir. Bunun yanında yer altı suyu kirliliği, koku oluşumu ve görüntü kirliliği gibi çevre sorunları ilk etapta sıralanabilir. Bu sorunların çözümü için yapılacak çalışmalara hız verilmeli, çevre dostu yatırımlara öncelik verilmelidir. Hayvan atıkları için çevresel açıdan kabul edilebilir bertaraf yöntemleri büyük ölçekte biyokütle-enerji dönüşüm sistemi olarak dikkate alındığında bu atıklardan enerji elde edilmesi ve ayrıca yan ürün şeklinde besin değeri olan gübre elde edilmesi de mümkün olmaktadır.

Günümüzde tavuk atıklarının yönetiminde uygulanan en yaygın yöntemler, tarımsal alanlara gübre olarak uygulanması, kompost yapımında kullanılması ya da yakma işlemine tabii tutulmasıdır [42]. Tarım alanlarına uygulama işlemi ekonomik olarak cazip olarak görünmesine rağmen uygulanan bölgede yüzeysel sular, yeraltı suları, toprak ve hava ortamlarında ortaya çıkaracağı olumsuz etkilerin uygulamadan önce azaltılması gerekmektedir. Bu etkilerin azaltılması için uygulanacak ilave yöntemler ise maliyeti artıracaktır. Kompost işleminde ise patojenler azaltılmakta ve işlem sonrası oluşan ürün gübre olarak kullanıma uygun hale gelmektedir [45]. Ancak atığın yüksek nem içeriği ve düşük lif içeriği, iyi bir kompostta olması gerek nem emici yapıyı desteklememektedir. Ek olarak açık havada gerçekleştirilen kompost uygulamaları gübredeki azot içeriğinin düşmesine sebep olurken emisyon problemleri oluşturmaktadır [50].

Yumurta tavukçuluğu işletmelerinde günlük olarak uzaklaştırılması gereken gübre miktarı, her bir tavuğun gübre üretimine ve kümes kapasitesine bağlı olarak değişmektedir. Gübreliğin kapasitesini belirlemek amacıyla bir tavuğun günlük gübre üretim miktarları, 150-200g [51-52] veya 175g [53-54] olarak alınabilir. Proses ürünü olan biyogaz, enerji elektrik enerjisine dönüştürölüp kullanılabileceği gibi tesisin ısıtılmasında da kullanılabilir.

Tavuklardan elde edilen atığın miktarı, bileşimi ve değeri; hayvanın tipi, ağırlığı, yediği yemin bileşimi ve miktarı ile birlikte kümeste kullanılan yataklığın cinsi ve miktarına da bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak %10 ham selölöz, %26 kül, %33 ham protein, %10 gerçek protein, %2,6 eter ekstratı, %3-6 toplam azot ve %3 P₂O₅ bulunmaktadır. Tavuk artığının su içeriği %70-80, kuru madde miktarı %20-30 oranındadır. Kuru tavuk

artığında toplam azot miktarı %3-6 arasındadır. Bu ise %18-36 proteine eşdeğerdir [50].

Hayvansal gübreler özellikle yüksek nem içerikleri sebebiyle mikrodalga yöntemiyle ısıtma işlemine oldukça uygundurlar. Farklı katkı maddeleriyle ya da alkali-asidik ön işlemlerle beraber uygulanması mikrodalga verimini arttırmak amacıyla üzerinde çalışmalar yapılan konular arasındadır.

Tavuk atıklarının mikrodalga ile arıtımı sonrası içeriğindeki patojenlerin giderilmesi oluşan atığın gübre olarak kullanımını uygun hale getirmektedir [55].

Pan ve arkadaşları 2006 yılında tavuk gübresi üzerinde yaptıkları araştırmada asit ekleyerek yaptıkları mikrodalga deneylerinde %80'in üzerinde bir fosfor salınımı görmüşlerdir [56].

2.8. Uygulanan Ön Arıtım İşlemleri

Anaerobik arıtım genel olarak tarımsal atıklar, atık çamurlar, hayvan gübrelerinin ve kirliliği yüksek endüstriyel atıkların arıtımı için dizayn edilmiştir. Anaerobik çürütme için substrat seçiminde en önemli kriterin metan üretim verimi olduğu düşünüldüğünde organik içeriği yüksek olan atıkların potansiyel gaz üretim miktarları da fazla olmaktadır. Ancak atıkların biyolojik olarak bozunabilirliğinin düşük olması, anaerobik arıtmada hidroliz basamağını sınırlandırmaktadır.

Ön arıtım; atık içindeki bozunmaları zor olan organik maddelerin azaltılması ve/veya daha kolay bozunabilir formdaki organik maddelere dönüştürülmesi, patojenik mikroorganizmaların yok edilmesi ve eklenen aşı miktarının azaltılması neticeleri ile biyogaz veriminin artırılması amacıyla yapılmaktadır. Ön arıtım işlemi, termal, kimyasal ya da biyolojik olarak uygulanmaktadır. Mekanik ön arıtım uygulamaları ile materyalin partikül boyutunun küçültülmesi sağlanmaktadır. Böylece küçülen organik maddeler mikroorganizmalarca daha kolay parçalanabilir hale gelmektedir ve hidroliz aşaması kısalmaktadır.

Isı ile arıtım ve/veya kimyasal arıtım teknikleri ile materyalin biyobozunurluğu arttırılmaya çalışılmaktadır. Bu sebeple materyalin hücre duvarını parçalamakta, selülozik yapısı bozulmakta, lignin bağları karbonhidratlarla zayıflatılmakta böylelikle biyobozunurluk artmaktadır [57].

2.8.1. Fiziksel ön arıtım

Düşük metan verimi, biyolojik olarak bozunabilirlikteki zorluklar, anaerobik prosesleri sınırlayıcı problemlerdir. Fiziksel ön arıtım işlemleri ile hidroliz basamağı kısaltılabilmektedir. Böylece substratın anaerobik koşullarda mikroorganizmalarca parçalanması nispeten kolaylaşır. Mekanik, termal ve ultrasonik olmak üzere üç tür fiziksel ön arıtım çeşidi mevcuttur.

2.8.1.1. Mekanik Ön İşlemler

Mekanik ön arıtıma, genel olarak parçacıkların boyutunu küçültme şeklindedir. Bu teknik ile büyük boyutlu partikül maddeler daha küçük boyutlu partikül maddelere dönüşmektedir. Etkili bir mekanik ön işlem, evsel çamur ya da gübre gibi organik madde miktarı yüksek atıkların içerdiği selülozun kristal yapısını bozarak yüzey alanını arttırmaktadır. Böylece, organik maddeler mikroorganizmaların daha kolay kullanabileceği yapıya dönüşmektedir.

Kopp ve arkadaşları hidrolitik bekletme süresi kısa tutulduğunda bile atığa uygulanan mekanik ön işlemin yüksek metan üretimini arttırdığını göstermişlerdir [58]. Sabit ve döner koloidal öğütücüler, yüksek hızlı titreşimli öğütücüler, yüksek basınçlı (60 mpa) homojenizasyon yöntemleri gibi mekanik ön arıtım yöntemleri kullanılarak hidroliz basamağındaki hız ve verim artışı sağlanmaktadır. Izumi ve arkadaşlarının yemek atıkları üzerinde yaptığı çalışmaya göre mekanik olarak partikül madde boyutunun küçültülmesi işlemi sonrası çKO'de %40 artış sağlanırken biyogaz üretim veriminde %28 artış elde edilmiştir [57]. Benzer şekilde Carrere ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada evsel arıtma çamurunun biyolojik olarak bozunabilirliğini arttırmak amacıyla uygulanan sıvı-katı faz ayırma ön işlemi ile %15-26 daha fazla biyogaz üretimi sağlanmıştır [59]. Diğer ön işlemlerle karşılaştırıldığında mekanik ön işlemler etkili ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Fakat diğer taraftan büyük ölçekli uygulamalarda yüksek maliyet gerektirmesi yöntemin dezavantajı olarak sayılabilir. Mekanik ön işlemler, reaktör hacmi ve temas süresi göz önünde bulundurularak yapılmalıdır.

2.8.1.2. Termal ön işlem

Termal ön işlemler, laboratuvar ölçekli ve endüstriyel ölçekli uygulamalarda en sık uygulanan ve en başarılı ön işlemdir. Termal ön işlemlerin uygulanması sırasında oluşan ısı etkisiyle substrat içeriğindeki patojenlerin hücre duvarlarını parçalayarak giderilmesini sağlamaktadır. Ayrıca protein, karbonhidrat gibi makro moleküllerin parçalanmasını sağlamaktadır ve kolay çözünebilir formlara dönüştürmektedir [60]. Bougrier ve arkadaşları sıcaklığın 70 ile 121°C'de olduğu termal ön işlemlerde biyogaz üretiminin %20-30 arasında arttığını, 160-180°C çıkıldığında ise %40-100 arttığını göstermişlerdir. Diğer taraftan sıcaklığın 200°C'nin üstüne çıktığı durumlarda mikroorganizma hücre yapısındaki DNA ve RNA hidrolize uğramaktadır. Bu sebeple yüksek konsantrasyonlarda açığa çıkan azot ve fosfor, anaerobik çürütme üzerinde inhibisyon etkisi meydana getirmektedir [61]. Benzer şekilde sıcaklık 180°C'nin üstüne çıktığında, yağların ve proteinlerin molekül yapısı değişmektedir ve anaerobik çürütmede yüksek biyogaz üretimi elde edilmemektedir [62]. Bu nedenlerle anaerobik çürütmede uygulanacak termal ön işlemler, optimum sıcaklık ve uygulama süresi, substrat yapısı ve enerji ihtiyacına bağlı olarak belirlenmelidir.

2.8.1.3. Mikrodalga İle Ön Arıtım

Mikrodalga ile ısıtma yönteminin atıkların arıtımında kullanılması son yıllarda sık tercih edilir hale gelmiştir. Suyun doğal dipolar yapısının yüksek dielektrik kaybı oluşturmaya sebep olması, özellikle su içeriği yüksek olan atıksu çamurları ve hayvan gübreleri gibi atıkların bertarafı için uygun hale getirmektedir.

Bazı çalışmalar, mikrodalga irradasyonunun selülozun yapısını değiştirebileceğini, atıkların enzimsel duyarlılığını arttırabildiğini ve lignini ve hemiselülozun bozunmasını hızlandırdığını göstermektedir [57]. Ek olarak asidik ya da alkali kimyasallar kullanılarak yapılan kimyasal ön işlemleri, mikrodalga irradasyonu birlikte kolaylıkla uygulanabilmektedir. Oda sıcaklığında kimyasal eklenerek yapılan çalışmalarla kıyaslandığında mikrodalga ile sıcaklığın artırılması oldukça agresif reaksiyon koşulların meydana gelmesine sebep olmaktadır ve hidroksil radikallerinin hızla açığa çıkmasını sağlamaktadır [63]. Mikrodalga ön işlemi uygulandığında hızlı sıcaklık artışı ile birlikte hücre membranı makromoleküllerinin polarize yan zincirlerinde hızla değişen dipol oryantasyonunun kombine etkileri ile, bileşiklerin hidrojen bağlarının kırılması yoluyla parçalandığı düşünülmektedir [64].

Bu durum mikrodalga ile ısıtma yöntemini konvansiyonel yöntemlere göre avantajlı hale getirmektedir. Doğrudan yakma, piroliz gibi oksijensiz ortamda yakma gibi bertaraf yöntemlerine alternatif olarak kullanılmasının yanında anaerobik arıtmada da ön arıtım olarak kullanılmaktadır. çKOİ ve SMP arttırması sebebiyle son zamanlarda uygulamaları artmıştır [65]. Özellikle arıtma çamurlarında patojenleri yok etmesi ve/veya azaltması da mikrodalga irradasyonunu avantajlı kılan bir diğer faktördür [66-69].

Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda 300 MHz ile 30 GHz arasındaki geniş bölümü kapsamaktadır. Kullanım alanlarında her hangi bir karışıklığa sebep olmamak için mikrodalga frekansları farklı uygulamalar için belirli frekans aralıklarıyla sınırlandırılmıştır. Özellikle endüstriyel, medikal ve bilimsel uygulamalar için ayrılmış frekanslar mevcuttur. Örneğin mikrodalga ile ısıtma da evsel kullanımlar için 2450MHz, endüstriyel kullanımlar için ise 915 Mhz olarak ayrılmıştır [70].

Mikrodalga irradasyonu mekanizması, dipol rotasyonu ve iyonik polarizasyon (kutuplaşma) olmak üzere iki mekanizma ile gerçekleşir; Mikrodalga enerjinin ısıya dönüşmesi temelde elektromanyetik dalgaları kullanarak dielektrik ısıtma proseslerinin materyal içindeki ısıyı üretmesi şeklindedir. Mikrodalga ısıtma prensiplerinden diğer ise, oluşan elektrik alanına etkisi altında oluşan iyonik interaksyondur.

Mikrodalga enerjisi gün yoğunluğu (P_0) aşağıdaki formülle ifade edilmektedir ve birimi Wcm^{-3} 'dür.

$$P_0 = 55.61 \times 10^{-14} f e^2 \varepsilon'' \quad \text{Eş. (2.7)}$$

Formülede yer alan f , frekans (Hz) ve ε'' , elektrik alan şiddeti (Vcm^{-1}) olarak tanımlanmaktadır.

Güç penetrasyon derinliği (d_p) ise mikrodalga ısıısının material içinde penetre olduğu derinliğini ifade etmektedir ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmaktadır. Formülede yer alan f , dalga frekansı, c ise ışık hızı olarak tanımlanmaktadır.

$$d_p = \frac{c}{2\sqrt{2}\pi f \left\{ \varepsilon_r' \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \right)^2} - 1 \right] \right\}^{1/2}} \quad \text{Eş. (2.8)}$$

Formülede ifade edildiği üzere dalga frekansı ve malzemenin dielektrik özellikleri doğrudan penetrasyon derinliğine etki etmektedir. Bu sebeple 2450 GHz frekansı yerine 915GHz frekansı kullanmak daha fazla penetrasyon derinliği sağlaması sebebiyle avantajlı olmaktadır. Schmitt'in 2002'de yaptığı çalışma kapsamında düşük GHz aralığında suyun penetrasyon derinliği 0,5 ile 4.7 cm arasında değişmektedir.

Dielektrik materyaller yalıtkan olarak tanımlanmalarının aksine söz konusu mikrodalga ile ısıtma olduğunda moleküler düzeyde elektrik, manyetik veya elektromanyetik alanlarla etkileşime girebilecek ametaller olarak tanımlanabilir [71]. Dielektrik materyallerde, moleküllerin çift kutuplu bileşenleri mikrodalga elektrik alanlarına elektromanyetik olarak çiftleşmekte ve mekanik olarak kendilerini yeniden hizalama eğiliminde olmaktadır [72]. Yeniden hizalanma eğiliminde olan moleküller arasında meydana gelen sürtünme kuvveti dielektrik malzemenin ısınmasına sebep olur.

Mikrodalga ile ısıtma yöntemi Çevre Mühendisliği alanında atık arıtımında uygulanmaktadır. Mikrodalga ile ısıtma yöntemi, ısıının homojen bir şekilde dağılmasını

sağlaması sebebiyle diğer yöntemlere göre avantaj sağlamaktadır. Son yıllarda Çevre Mühendisliği uygulamalarında gübre, lastik, kontamine alanlar, plastikler gibi birçok atık üzerinde uygulanmaktadır [73-75].

2.8.2. Kimyasal ön işlem

Kimyasal ön işlemler, organik maddelerin asitler, bazlar ya da oksidanlar tarafından parçalanmasını sağlamaktadır. Böylece organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından kullanımı kolaylaşmakta ve biyogaz üretimi artmaktadır. Farklı işletme prensiplerine bağlı olarak çeşitli kimyasal ön işlemler mevcuttur. Alkali, asidik ön işlemler, ozon ya da farklı çözücüler kullanarak kimyasal ön işlemler uygulanmaktadır. Anaerobik çürütmede alkalinite artırılarak pH ayarlaması yapılmaktadır ve bu sebeple alkali ön işlemler daha çok tercih edilmektedir [70].

Kimyasal ön işlemde ozon, parçalanması zor olan organik maddeleri parçalayabilen güçlü bir oksidan olarak rol oynamaktadır. Ozonlama uygulamaları organik maddenin biyobozunurluk derecesi ozonun tek başına ve/veya hidrojen peroksit ile beraber kullanılması şeklinde gerçekleştirilmektedir [65].

Alkali ön işlemler özellikle lignoselülozik biyokütle, yağlar, hidrokarbonlar ve proteinler gibi büyük yapılmış mleküklerin daha çözünebilir haldeki formlarına dönüştürülmesi amacıyla uygulanmaktadır. Genellikle soda veya sodyum hidroksit eşliğinde uygulanan alkali ön işlem özellikle pH 10'dan büyük olduğu durumlarda mikrobiyal yoğunlukta azalmaya ve çözülebilir KOİ'de artış sağlayarak anaerobik prosesin etkinliğini arttırmaktadır. Lin ve arkadaşlarının çalışmalarına göre, sodyum hidroksit kullanılarak aktif çamura uygulanan ön işlem sonrası KOİ ve UKM miktarlarında azalma ve gaz üretiminde artış gözlenmiştir [89].

2.8.3. Biyolojik ön işlem

Biyolojik ön işlemler, biyobozunurluk seviyeleri düşük olan substratların mikroorganizmalar kullanılarak daha kolay bozunabilir formdaki organiklere dönüşmesini sağlamaktadır. Farklı bir çok tür mikroorganizma tek olarak veya beraber kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Düşük enerji gereksinimi, kimyasal ihtiyacının olmayışı biyolojik ön işlemi diğer ön işlemlere göre avantajlı hale getirmektedir. Ancak diğer ön işlemlerle kıyaslandığında biyolojik ön işlemler sonrasında daha düşük biyogaz verimi elde edilmektedir.

Biyolojik ön arıtım, spesifik enzimler yardımıyla substratın hidrolizi olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik ön arıtımda kullanılan başlıca enzimler substratın çeşidine bağlı olmakla beraber selüloz, nötraz, proteaz, pektinaz, lipaz ve ksilenazdır. Enzimlerin ön arıtımda kullanımı diğer ön arıtım yöntemleriyle kıyaslandığında düşük enerji gereksinimi, enzimlerin yüksek seçiciliği, inhibitör ürünlerin oluşmaması gibi avantajlara sahiptir. Biyolojik ön arıtım ticari enzimler, ya da çeşitli mikroorganizmalar tarafından tesis içinde üretilen enzimlerle yapılabilmektedir. Ticari enzimlerin en büyük dezavantajı yüksek maliyetli olmasıdır. Ticari enzimlerle kıyaslandığında, tesis içerisinde üretilen enzimler düşük maliyetli olup, devamlı enzim üretimi sağlanabilmektedir. Fakat bu yöntem zaman ve işgücü gerektirmektedir. Enzimlerin çeşitli nanoparçacıklar üzerine immobilizasyonu ile daha geniş sıcaklık ve pH aralığında çalışabilen, yüksek aktiveye sahip ve tekrardan ön arıtımda kullanılabilen enzimler ön arıtımda kullanılarak biyolojik ön arıtımın daha az maliyetli olması sağlanabilir [57].

2.9. Yapılan Çalışmalar

La Grega ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmaya göre toprak kirliliğinin giderilmesi amacıyla toprağa yerleştirilen elektrotlarla ısı verilerek mikrodalga işlemi uygulanmıştır [76]. Gan yaptığı çalışmada, mikrodalga yöntemi ile atıksuda bulunan metal iyonlarının (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Pb) %95 'ini giderdiğini ve yöntemin çamur hacmini azalttığını belirtmiştir [77]. Hastane atıkları gibi yoğun patojen içeren atıksuların sterilizasyonu [78], virüslerin yok edilmesi amacıyla mikrodalga yöntemi kullanılmıştır [79].

Eskicioğlu ve arkadaşlarının artıma çamuru üzerinde yaptığı çalışmaya göre mikrodalga uygulamasının çamurun parçalanmasını kolaylaştırarak biyogaz üretimini arttırdığı gözlenmiştir. Ortama alıştırılarak kullanılan aşılar ile kurulan sistemde mikrodalga %30 gibi bir biyogaz artışı meydana getirirken, ortama alıştırılmadan kullanılan aşı ile yapılan uygulamalarda biyogaz üretiminde yalnızca %18 artış oluşmuştur [80].

Anaerobik çürütme öncesi uygulanan mikrodalga ön işlemi ile biyogaz üretimi artarken, çamur viskozitesi azalmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda çKOI ile toplam KOI oranı (çKOI/TKOI) arasında %2–22 arasında değişen bir artış görülmektedir [81].

Ebenezer ve diğerleri, özellikle deflokülasyon ile mikrodalga işleminin beraber uygulandığı durumlarda çKOI'de %28 oranında artış olduğunu göstermişlerdir. Buğday çimi üzerinde yapılan mikrodalga deneylerinde biyolojik olarak parçalanabilirliğin arttığı gözlenmiştir. Anaerobik çürütme hızını arttırmak için belirlenen optimum koşullarda %28 metan artışı elde edilmiştir [82].

Mikrodalga ön işlemlerinin, anaerobik arıtımda biyolojik olarak parçalanabilirliği arttırırken enerji ihtiyacını dolayısıyla toplam maliyeti azaltmak amacıyla farklı ön işlemlerle kombinasyon şeklinde uygulanabilirliği araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalarda asitler, alkali kimyasallar ya da H_2O_2 kimyasallarının çeşitli kombinasyonları mikrodalga işlemi ile beraber uygulanmaktadır.

Chang ve arkadaşları yaptıkları çalışma kapsamında aktif çamura mikrodalga ile birlikte alkali ön işlem uygulamışlardır. Elde ettikleri verilere göre 600W mikrodalga gücünü 2 dakika boyunca uyguladıklarında ve alkali pH aralığında çalıştıklarında çKOI'de %46'lık artış gözlemlenmiştir [83].

Xiao ve diğerlerinin mikrodalga işlemi ile beraber ileri oksidasyon proseslerini çamur üzerinde uyguladığı deneylerde çKOI'nin uygulama sonrası 30.5 kat attığı rapor edilmiştir. Mikrodalga irradyasyonu ve H_2O_2 kombinasyonun anaerobik arıtım çamurunun akışkanlar dinamiğini geliştirdiğini ve elastik özelliklerini zayıflattığı belirlenmiştir. Buna rağmen, fazla miktarda H_2O_2 kullanımı anaerobik bozunma sonrası sistemde kalıntı H_2O_2 oluşturmak suretiyle mikroorganizmalar üzerinde toksik etki meydana getirmektedir [84].

Benzer şekilde Liu ve arkadaşları H_2O_2 ile beraber mikrodalga ön işlemini aktif çamur üzerinde uygulanmışlardır. Deneyler sonucunda elde ettikleri veriler doğrultusunda uyguladıkları ön işlemler $\dot{C}KO\dot{I}$ 'de artışa sebep olurken metan üretiminde önemli bir artış meydana getirmemiştir. Bu durumun sebebi mikroorganizmaların büyüme eğrisindeki lag fazı süresinin uzaması ve düşük metan üretim hızı olarak düşünülmektedir. Bu kısıtlayıcı etkiler metanojenlerin metabolik aktiviteleri üzerinde ve anaerobik bozunmanın hidroliz-asitojenez aşamalarında olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Ayrıca, mikrodalga ve H_2O_2 kombinasyonu sonrasında anaerobik çamurun çıkış pH'sının alkali aralıkta olması da metanojenler üzerinde inhibisyon etkisinin arttırmaktadır [86].

Eswari ve diğerleri H_2O_2 ile beraber mikrodalga ön işlemleri sırasında meydana gelen alkali şartları minimize etmek amacıyla sisteme asit ilavesi yapmışlardır. Sonuç olarak çamur çözünürlüğü %56 artmış ve maksimum metan üretimi 323 mL/g olarak elde edilmiştir [87].

Mikroalglerin kullanıldığı anerobik reaktörlerde alglerin hücresel yapılarının ve hücre duvarlarının kompozisyonunun karmaşık olması sebebiyle başlangıçtaki hidroliz aşaması oldukça yavaş seyretmektedir. Bu sebeple araştırmacılar metan üretim verimini ve biyolojik olarak bozunabilirliği arttırmak amacıyla çeşitli ön işlemler uygulanmaktadırlar.

Passos ve arkadaşlarının mikroalgleri kullanarak yaptığı çalışmada organik maddenin çözünürlüğünü ve metan üretimini arttırmak amacıyla mikrodalga ön işlemi kullanılmıştır. Sonuç olarak biyogaz üretiminde %78'e varan bir artış elde edilmiştir. Yine algler üzerinde yapılan başka bir çalışmada anaerobik çürütme öncesi mikrodalga uygulaması metan üretiminde %30-58 olarak arttırmıştır. Ancak yapılan çalışmalarda mikrodalga ön işlemindeki en temel dezavantaj enerji ihtiyacının dolayısıyla maliyetin fazla olmasıdır [88].

Chang ve arkadaşları çamur üzerinde uyguladıkları alkali ön arıtım işlemi ile %18 oranında $\dot{C}KO\dot{I}$ artışı elde etmişlerdir [50]. Passos ve diğerlerinin hayvansal gübre atıklarında yaptıkları çalışmaya göre ise kimyasal ön arıtım işlemi olarak %10'luk NaOH kullanıldığında metan üretim potansiyelinin %23,6, % 2'lik HCl kullanıldığında ise

metan üretim potansiyelinin %20.6 arttığı rapor edilmiştir [90]. Kimyasal ön işlemler; seyreltilmiş ya da konsantre haldeki sülfürik asit veya hidroklorik asit kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Ancak konsantre haldeki asitler, seyreltilerek kullanılan asitlerle karşılaştırıldığında, toksik, korozif ve tehlikeli olabilmektedir [50]. Ayrıca, kimyasal ön arıtım işlemleri yüksek karbonhidrat içeren, biyolojik olarak kolay parçalanabilen substratlar için uygun değildir. Bunun sebebi, hidroliz basamağının çok hızlı olması sebebiyle uçucu yağ asitlerinin aynı oranda sistem içinde birikmesi ve metanojenleri olumsuz etkilemesi olarak gösterilmektedir [91].



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada yapılan deneyler Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında yapılmıştır ve tavuk gübresinden biyogaz üretimi araştırılmıştır. Çalışmada yapılan deneyler iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşama, tavuk gübrelerinin mikrodalga destekli asidik ve alkali ön işlem deneylerini kapsamaktadır. İkinci aşama ise ön işlem uygulamalarının biyogaz verimleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla yapılmıştır ve anaerobik arıtım sürecini içermektedir.

Biyogaz üretiminin artırılması için asit ve alkali ön işlemler ile mikrodalga irradasyonu ve bunların birlikte uygulandığı koşullar araştırılmıştır. Bu uygulamalarda farklı pH ve mikrodalga güçlerinde ve uygulama sürelerinde çalışmalar yapılmıştır.

Bu amaçla tavuk atıkları; düşük, orta ve yüksek mikrodalga güçlerine kısa, orta ve uzun temas sürelerinde maruz bırakılmıştır. Böylece uygulanan ön işlemlerin Biyolojik Metan Potansiyeli (BMP) testlerinde tavuk atıkları kullanılarak üretilen biyogaz miktarına etkisi araştırılmış ayrıca optimum doz ve süre belirlenmesine çalışılmıştır.

3.1. Tavuk Gübresi ve Karakterizasyonu

Deneylerde hammadde olarak kullanılan tavuk gübresi Niğde ili, Ulukışla İlçesi'nde bulunan Çiftehan Organik Yumurta Üretim Birliği'ne ait çiftliklerinden temin edilmiştir. Alınan numuneler tesisten yaş olarak alınmış ve deneylerde kullanılacak tarihe kadar saklanmak üzere +4°C'de muhafaza edilmiştir. Tavuk gübresine ait karakterizasyon deneyleri Standart Metotlara uygun olarak yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Tavuk Gübresi Karakterizasyonu

Parametre	Tavuk gübresi
Su içeriği (%)	75±8
pH	6,9±0,2
Toplam katı madde (g/L)	50,6±5
Uçucu katı madde (g/L)	41,1±2
TKM/UKM (%)	81,2
KOI (mg/L)	10894±40
çKOI (mg/L)	3110
BOI (mg/L)	5733
NH ₄ ⁺ (mg/L)	380
NH ₃ (mg/L)	621
Toplam Fosfor (mg/L)	92
Uçucu Yağ Asiti (UYA) (mg/L)	110

BMP testinde kullanılacak tavuk gübresinin TKM miktarının %0,5-10 aralığında olması gerekmektedir [92]. TKM değerinin %10'u aşması durumunda anaerobik çürütmede organik madde yükünün artması sebebiyle mikroorganizma biyogaz üretim performansını olumsuz etkilemektedir [93]. Bu sebeple yaş olarak elde edilen tavuk gübresinde 100 g gübre/L su olacak şekilde TKM ayarlaması yapılmıştır. Atık içindeki büyük partiküller küçültülerek homojen bir karışım elde etmek amacıyla parçalayıcı ile mekanik ön işlem uygulanmıştır. Böylece BMP testlerinde mikroorganizmaların organik maddeyi parçalaması kolaylaştırılarak hidroliz aşamasını kısaltması amaçlanmıştır.

3.2. Aşı Çamuru ve Karakterizasyonu

Deneyler sırasında gübre ile beraber reaktöre beslenen aşı çamuru ise Ankara Tatlar Atıksu Arıtma Tesisinde arıtım çamurlarının beslendiği anaerobik tanklardan elde edilmiştir. Kullanılan çamurun; pH değeri 7,5±0,1, TKM/UKM oranı %50 olarak analiz edilmiştir. Alınan anaerobik çamur BMP testlerinde anaerobik mikroorganizmalar için aşı olarak kullanılırken, tavuk gübresi ile birlikte substrat olarak da sisteme beslenmiştir.

3.3. Deneysel Yöntemler

3.3.1. Uygulanan Ön İşlemler

3.3.1.1. Asit- Alkali Ön Arıtım

Bu kısımda tavuk gübresine, farklı pH aralıklarında ve mikrodalga enerji seviyelerinde ön arıtım uygulanmıştır. pH değişiminin mikrodalga ön işleme etkisinin değerlendirilmesi amacıyla homojen hale getirilen tavuk gübresinde ilk olarak pH ayarlamaları yapılmıştır. Bu amaçla, tavuk gübresi ile asidik ve bazik olmak üzere iki farklı koşulda çalışılmıştır ve uygulamalar yaklaşık 1000 ml'lik numuneler 2N NaOH ve 1M H₂SO₄ kullanılarak METTLER TOLEDO Marka masaüstü pH metre ile sürekli karıştırılarak pH ayarlaması yapılmıştır. Kullanılan tavuk gübresi örneklerinin ilk pH'sı 6.9-7.2 aralığında ölçülmüştür. Asidik ön işlem için H₂SO₄ kullanılarak, pH değerleri pH 2, pH 3 ve pH 4 e ayarlanmıştır. Alkali ön işlem içinse NaOH kullanılmış olup pH değerleri pH 10 ve pH 12 olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.3.1.2. Mikrodalga Ön İşlemi

İstenilen pH değerlerine ayarlanan örnekler 50ml'lik kapaklı cam şişelere koyularak mikrodalga ön işlemi için hazır hale getirilmiştir. Mikrodalga ön işleminde Samsung marka ev tipi 2450 GHz güce sahip kapalı sistem mikrodalga fırın kullanılmıştır. Uygulama öncesinde optimum mikrodalga gücü ve uygulama süresinin belirlenmesi amacıyla ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Çok yüksek mikrodalga gücü ve uzun uygulama süreleri tavuk atıklarını susuzlaştırması sebebiyle tercih edilmemiştir. Benzer şekilde düşük mikrodalga gücü ve kısa uygulama süreleri de tavuk atıklarında her hangi bir etki meydana getirmediği için tercih edilmemiştir. Bu sebeple mikrodalga ön işlemi için 300 W, 450 W ve 600 W işlem gücü olacak şekilde karar verilirken, uygulama süresi olarak ise 2, 4 ve 6 dakika olarak belirlenmiştir. 50 ml'lik örnekler düşük, orta ve yüksek olmak üzere sırasıyla 300W, 450W ve 600W enerji seviyelerinde mikrodalga ön işlemi uygulanmıştır. Uygulama sırasında bekletme süreleri ise 2, 4 ve 6 dakika olarak belirlenmiştir. İşlem sırasında su kaybına sebep olmamak için kapakları kapatılarak uygulama yapılmıştır. İşlem sonrası numunelerin sıcaklığı ölçülmüştür. Sıcaklık ölçerde hata payı +2-3°C olarak tespit edilmiştir. Mikrodalga ön işlemi sonrasında ön işlem görmüş numuneler 4 °C 'de bir sonraki aşama için saklanmıştır (Çizelge 3.2)

Çizelge 3.2. Mikrodalga destekli asidik-alkali ön arıtım işlemleri

Uygulanan Ön İşlemler		Mikrodalga İrritasyonu	
		Uygulanan Güç (watt)	Uygulama Süresi (dk)
Asidik Ön Arıtım	pH 2	300	2 4 6
		450	2 4 6
		600	2 4 6
	pH 3	300	2 4 6
		450	2 4 6
		600	2 4 6
	pH 4	300	2 4 6
		450	2 4 6
		600	2 4 6
Alkali Ön Arıtım	pH 10	300	2 4 6
		450	2 4 6
		600	2 4 6
	pH 12	300	2 4 6
		450	2 4 6
		600	2 4 6

3.3.2. Biyokimyasal Metan Potansiyeli Testleri (BMP)

Bu kısımda, tavuk gübresinin anaerobik ortamda çürütülmesi için bir seri BMP testleri yapılmıştır ve farklı koşullarda ön işleme tabii tutulmuş numuneler için metan üretim potansiyelleri belirlenmiştir. Bu amaçla her bir atık örneği için toplam hacmi 100 mL olan kauçuk kapaklı sızdırmaz şişeler kullanılmıştır. 100 mL'lik şişelerin 70 mL'si gübre ve aşı (anaerobik çamur) için kullanılmış olup, geri kalan hacim (30 ml) ise gaz toplama için kullanılmıştır. Substrat (Gübre) :Aşı çamuru oranı 1 g UKM gübre/ 1 g KOİ atıksu çamuru olarak belirlenmiştir Bu oranlara göre hacimsel olarak yaklaşık %15 aşı çamuru ve %85 tavuk gübresi kullanılmıştır. Anaerobik aşı çamuru Ankara Tatlar Atıksu Arıtma Tesis'i'nden elde edilmiştir. Anaerobik mikroorganizmaların çalışması için uygun pH değerlerinin karşılanması bakımından karışımın pH'sı 7 – 7,5 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Kapalı sistem olarak yürütülecek deneylerde ani pH değişimlerinin meydana gelmemesi için 0,5'er g NaHCO_3 eklenmiştir.

Tavuk gübresi ve aşı çamuru karışımında gerekli pH ayarlamalarının ardından numuneler BMP testleri yapmak üzere cam şişelere aktarılmıştır. Reaktör içinde anaerobik şartların oluşturulması amacıyla numune dolu şişeler 2 dakika boyunca N_2 gazından geçirilerek içindeki oksijen uzaklaştırılmıştır. Sonrasında, şişeler kauçuk tıpa ve kapakla kapatılmıştır. BMP testinin gerçekleştirilmesi amacıyla şişeler sıcaklık değeri 35°C sıcaklıkta 150 rpm'de sürekli karıştırma sağlayan çalkalamalı inkübatöre (İKA marka KS 4000 i kontrol model) yerleştirilmiştir. Tam karışımın sağlandığı kesikli reaktör şeklinde yürütülen deneylerde hidrolik bekletme süresi 22 gün olarak belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalara ve elde edilen sonuçlarına göre gaz oluşumunun 22 günden sonra yavaşladığı gözlenmiş ve bu sebeple deneyler sonlandırılmıştır [93]. BMP testleri her bir numune için ikili olarak gerçekleştirilmiştir. Endojen aktivitelerin belirlenmesi için sadece anaerobik aşı içeren kör numuneler hazırlanmıştır. Ayrıca, mikrodalga ön işlemlerinin biyogaz üretimine etkisinin belirlenmesi amacıyla ön işlem görmemiş tavuk gübresi için de BMP testi yapılmıştır.

Üretilen biyogaz miktarlarının basıncı, periyodik olarak dijital manometre ile ölçülmüştür. Elde edilen basınç değerleri, standart koşullar altında (25°C, 1 atm) hacimsel değerlere dönüştürülmüştür.

3.3.2.1. Gaz Ölçümü

Anaerobik arıtma sonucunda üretilen biyogaz miktarları günlük olarak manometre ile basıncın ölçülmesi ile belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları Eşitlik 3.1 kullanılarak, standart sıcaklık ve basınç değerleriyle düzeltilmiştir.

$$V_{biyogaz,STD} = \frac{V_{headspace} \times P_{headspace}}{P_{STD}} \times \frac{T_{STD}}{T} \quad \text{Eş. (3.1)}$$

Eşitlikte yer alan $V_{Biyogaz,STD}$; standart basınç ve sıcaklığa göre ayarlanana biyogaz hacmini, $V_{headspace}$ reaktörde numune hacmi ile toplam hacim arasındaki hacim farkını, $P_{headspace}$; $V_{headspace}$ 'de ölçülen manometrik basıncı, P_{STD} ise standart basıncı (1013,25 bar), T_{STD} standart sıcaklığı (273,15°K), T ise deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklığı (35°C) ifade etmektedir.

Anaerobik prosesler sırasında reaktör içinde meydana gelen biyogazın metan yüzdesi PPI Dan Sensör marka portatif CO₂ cihazı kullanılarak hesaplanmıştır. Ölçümler anaerobik arıtım sırasında belirli periyotlarda yapılarak (3. gün, 7. gün, 11. gün, 15. gün, 19. gün ve 22. gün), yapılan ölçümler sonucunda elde edilen verilerin ortalamaları alınarak belirlenmiştir. Analiz öncesi cihaz kullanma kılavuzuna uygun olarak kalibre edilmiştir.

Cihaz yüzde olarak CO₂ ölçümü yapmaktadır çalışmalarına göre anaerobik bozunma sonucu oluşan biyogazın %99,9'luk kısmını CO₂ ve CH₄ gazları oluşturmaktadır. Geriye kalan kısım ise eser miktarda H₂S içermektedir. Bu sebeple cihaz ile yüzde olarak elde edilen CH₂ miktarı Eşitlik 3.2 vasıtasıyla biyogaz içerisindeki yüzde metan gazı oranını vermektedir.

$$V_{CH_4} = V_{biyogaz} \times \%CH_4 \quad \text{Eş. (3.2)}$$

Spesifik metan potansiyeli (SMP) ise normalize edilerek hesaplanan CH₄ miktarı ve reaktöre verilen gram uçucu katı madde (UKM) başına üretilen biyogaz miktarı kullanılarak hesaplanmıştır (mL CH₄/ gUKM) (Eş. 3.3)

$$SMP = \frac{mL CH_4}{g UKM} \quad \text{Eş. (3.3)}$$

3.4. Analitik Yöntemler

Yüksek katı madde içeriğine sahip tavuk atıklarının, organik kısmının ve nütrient içeriğinin mikroorganizmalar tarafından kolayca bünyelerine alınması biyogaz üretim veriminin artırılması amacıyla ön işlemler uygulanmıştır. Ham tavuk gübresinin karakterizasyonun belirlenmesi amacıyla TKM, UKM, KOİ, çKOİ, BOİ₅, NH₄⁺, NH₃ ve P deneyleri yapılmıştır. Birinci aşama sonrası, uygulanan ön işlemlerin organik bileşikler ve nütrient miktarı üzerinde etkisini belirlemek üzere pH, sıcaklık, KOİ, NH₃ analizleri yapılmıştır.

3.4.1. Katı madde analizleri

Çalışma kapsamında yapılan katı madde tayinleri Standart Metotlara uygun olarak yapılmıştır [94]. BMP testi sonrası, biyogaz ölçümlerinin ardından katı madde giderim oranlarının belirlenmesi amacıyla UKM analizleri yapılmıştır.

Toplam katı madde deneyleri 105°C'de ayarlı etüvde sabit tartıma getirilerek darası alınmış krozeler kullanılarak yapılmıştır. Her bir atık örneği tam karışımı sağlamak amacıyla karıştırıldıktan sonra 5'er ml alınarak krozelere koyulmuş ve 105°C'de etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutma sonrası tekrar sabit tartıma getirilen krozelerin hassas tartım ile ağırlıkları kaydedilmiştir. TKM miktarı Eşitlik 3.3 ve 3.4 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\%Kuru\ madde = (C - A)/(B - A) \times 100 \quad \text{Eş. (3.3)}$$

$$mg\ TKM/L = (C - A) \times 1000/V \quad \text{Eş. (3.4)}$$

TKM analizi sonrası tartım yapılan krozeler, Uçucu katı madde (UKM) tayinleri için 550°C'de kül fırınına koyulmuştur. 30-40 dakikalık yakma işlemi sonrası tekrar sabit tartıma getirilen krozelerin hassas tartım ile ağırlıkları tespit edilmiştir. UKM miktarı Eşitlik 3.5 ve 3.6 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\%UKM = (C - D)/(C - A) \times 100 \quad \text{Eş. (3.5)}$$

$$mgUKM/L = (C - D) \times 1000/V \quad \text{Eş. (3.6)}$$

Burada;

A: Porselen kozenin darası, gr.

B: Kurutma öncesi, porselen kroze ve numunenin ağırlıkları toplamı, gr.

C: Kurutma sonrası, porselen kroze ve numunenin kuru ağırlığı toplamı, gr.

D: Yanma sonrası, porselen kroze ve numunenin ağırlıkları toplamı, gr.

V: atık hacmi, mL`dir.

3.4.2. Diğer Analizler

Ön arıtmanın başlıca amaçlarından biri de organik maddenin çözünürlüğünün artırılarak anaerobik arıtmanın hidroliz basamağının engelleyici etkisinin azaltılmasıdır. Ön arıtım yöntemleri ile çözünür kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) miktarının artırılarak mikroorganizmalar tarafından organik maddenin kullanımının artırılması sağlanmaktadır. Bu nedenle çKOİ değişimleri izlenmiştir. çKOİ ölçümleri standart yöntemlere uygun olarak yapılmıştır [94].Ön işlem uygulanmış örnekler 0,45 μm şırınga filtreden geçirildikten sonra çKOİ ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerde HACH marka spektrofotometre kullanılmıştır.

Ön işlem sonrası yapılan NH_3 analizleri Standart Metotlara uygun olarak yapılmıştır [94]. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri için hazırlanan örnekler NH_3 analizleri içinde kullanılmıştır. Standart metoda göre spektrofotometrik yöntemlerle NH_3 sonuçları mg/L cinsinden elde edilmiştir.

4. BULGULAR

Bu tez çalışmasının başlıca amacı, tavuk gübresinden biyogaz üretiminin artırılması amacıyla mikrodalga destekli asit ve alkali ön arıtımına tabi tutulmasının araştırılmasıdır. Mikrodalga irradyasyonun organik madde çözünürlüğü üzerindeki etkisi, uygulanan farklı dalga boyu ve uygulama sürelerinde araştırılmıştır.

Asit ve alkali koşullarda ön arıtıma tabi tutulan tavuk gübresi daha sonra yine mikrodalgada ısıtma işlemine tabi tutularak CH_4 'nin değişimi incelenmiş ve yapılan BMP testlerinde uygulanan ön arıtım işlemlerinin biyogaz üretimi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Yürütülen çalışmaların her biri iki tekrar olarak yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında mikrodalga destekli asit ve alkali ön arıtıma uğramış tavuk gübrelerinden biyogaz elde edilmesi daha önce çalışılmamış olup, diğer çalışmalarla bir karşılaştırma imkanı sunacaktır.

Çalışmada değişkenleri optimize etmek amacıyla üç farklı mikrodalga gücü ve üç temas süresi odaklı 28 biyoreaktör kullanılmıştır. En yüksek biyokimyasal metana üretimine karşılık gelen parametrelerin optimal kombinasyonunu belirlemek için istatistiksel analizler yapılmıştır.

4.1. Mikrodalga Destekli Asit-Alkali Ön Arıtım

Mekanik bir parçalayıcı ile homojen hale getirilen tavuk gübresi ön arıtmada kullanılmıştır. Asidik pH aralıklarında (pH 2, 3, 4) tavuk gübresi 1M sülfürik asit kullanılarak 10 dakika süre ile manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında (25°C) sürekli karıştırılmıştır. Alkali ön arıtmada ise 2N NaOH kullanılarak tavuk gübresinin pH'sı 10 ve 12 değerlerine ayarlanmış ve 10 dakika süre ile oda sıcaklığında (25°C) manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır. Deney sonrasında CH_4 değerleri ölçülmüştür. Aynı pH değerine sahip tavuk atıkları farklı mikrodalga güçlerine farklı sürelerde maruz bırakılarak mikrodalga ile ısıtma işleminin etkisi ortaya koyulmak istenmiştir. Standart Metotlara uygun olarak gerçekleştirilen analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1 Uygulanan ön arıtım işlemleri sonrası çKOİ Analiz sonuçları

	Mikrodalga Ön İşlemi	Uygulama Süresi (dk)	çKOİ (mg/L)	çKOİ Giderimi (%)
Ham Gübre (HG)	-	-	1474	-
	MW-300W	2	1842	20,0
		4	2136	31,0
		6	3743	60,6
	MW-450W	2	2020	27,0
		4	2600	43,0
		6	3505	58,0
	MW-600W	2	2005	26,5
		4	2200	33,0
		6	2915	49,5
Asidik Ön Arıtım	Mikrodalga Ön İşlemi	Uygulama Süresi (dk)	çKOİ (mg/L)	çKOİ Giderimi(%)
pH 2	-	-	1749	15,77
	MW-300W	2	2050	28,12
		4	2380	38,09
		6	2890	49,01
	MW-450W	2	2010	26,69
		4	2560	42,44
		6	2985	50,64
	MW-600W	2	2100	29,83
		4	2500	41,06
		6	3100	52,47
pH 3	-	-	2590	43,11
	MW-300W	2	2610	43,54
		4	2620	43,76
		6	2640	44,19
	MW-450W	2	2500	41,06
		4	2550	42,22
		6	2820	47,75
	MW-600W	2	2500	41,06
		4	2680	45,02
		6		

pH 4	-	6	2800	47,38
	-	-	2305	36,07
	MW-300W	2	2680	45,02
		4	2560	42,44
		6	2690	45,22
	MW-450W	2	2655	44,50
		4	2615	43,65
		6	2655	44,50
	MW-600W	2	2115	30,33
		4	2660	44,61
		6	2755	46,52
Alkali Ön Arıtım	Mikrodalga Ön İşlemi	Uygulama Süresi (dk)	çKOİ (mg/L)	çKOİ Giderimi (%)
pH 10	-	-	2680	45,0
	MW-300W	2	2855	48,4
		4	3190	53,8
		6	2720	45,8
	MW-450W	2	1655	11,0
		4	2500	52,7
		6	3115	52,7
	MW-600W	2	3120	52,8
		4	2750	46,4
		6	3815	61,4
pH 12	-	-	3915	62,4
	MW-300W	2	3815	61,4
		4	3970	62,9
		6	2455	40,0
	MW-450W	2	3900	62,2
		4	3805	61,3
		6	4215	65,0
	MW-600W	2	4195	64,9
		4	3865	61,9
		6	4605	68,0

Analiz sonuçlarına göre ön işlem sonucunda çKOİ 'de artış gösteren örnekler ve ham gübre numunelerinin tamamında BMP testleri uygulanarak biyogaz miktarları tespit edilmiştir. Bu amaçla toplam 68 adet şişe hazırlanarak BMP testleri iki paralel olacak şekilde yürütülmüştür.

Mikrodalga ön arıtımının biyokütle çözünürlüğündeki etkisi incelenmiştir. Mikrodalga irradyasyonu çalışmalarının tek başına uygulandığında çKOİ 'in maksimum %60 oranında arttırdığı gözlenmiştir. Bu artış 300W mikrodalga gücü ve 6 dakikalık bekleme süresinde elde edilmiştir. 300W mikrodalga gücünde uygulama süresi arttıkça çKOİ 'de artmaktadır. Uygulanan diğer mikrodalga güçlerinde de (450W ve 600W) mikrodalga irradyasyon süresi arttıkça çKOİ miktarları da artmaktadır. Ancak, mikrodalga gücündeki artış çKOİ değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır. Yani, en yüksek çKOİ değerleri 300W'daki mikrodalga ön işleminde elde edilirken, 450W ve 600W'da sırayla daha düşük çKOİ değerleri elde edilmiştir. Bu durum mikrodalga gücü arttıkça tavuk gübresinin sıcaklığının artması ve su miktarının azalması sebebiyle meydana gelmektedir.

Hidroliz prosesinin artırılması amacıyla asit (H_2SO_4) ve alkali (NaOH) ön arıtım uygulandığında ise değişik pH değerlerinde farklı çözünürlükler elde edilmiştir. Asidik koşullarda çKOİ 'nin %15-52 oranında değişim gösterdiği görülmektedir. pH 3 ve pH 4 değerlerinde, çKOİ miktarı ortalama olarak %40 artmaktadır. Ancak, pH2'de mikrodalga uygulanmayan tavuk gübresinin çKOİ 'nin %15'den, mikrodalga uygulandığı taktirde ortalama %50 değerine ulaştığı görülmektedir. Özellikle uygulama süresinin 6 dakikaya çıkarıldığı durumlarda organik maddenin çözünürlüğü artmaktadır. Bu durum, tavuk gübresine asidik koşullarda mikrodalga uygulandığında çKOİ 'nin özellikle uygulama süresiyle paralel olarak arttığını göstermektedir.

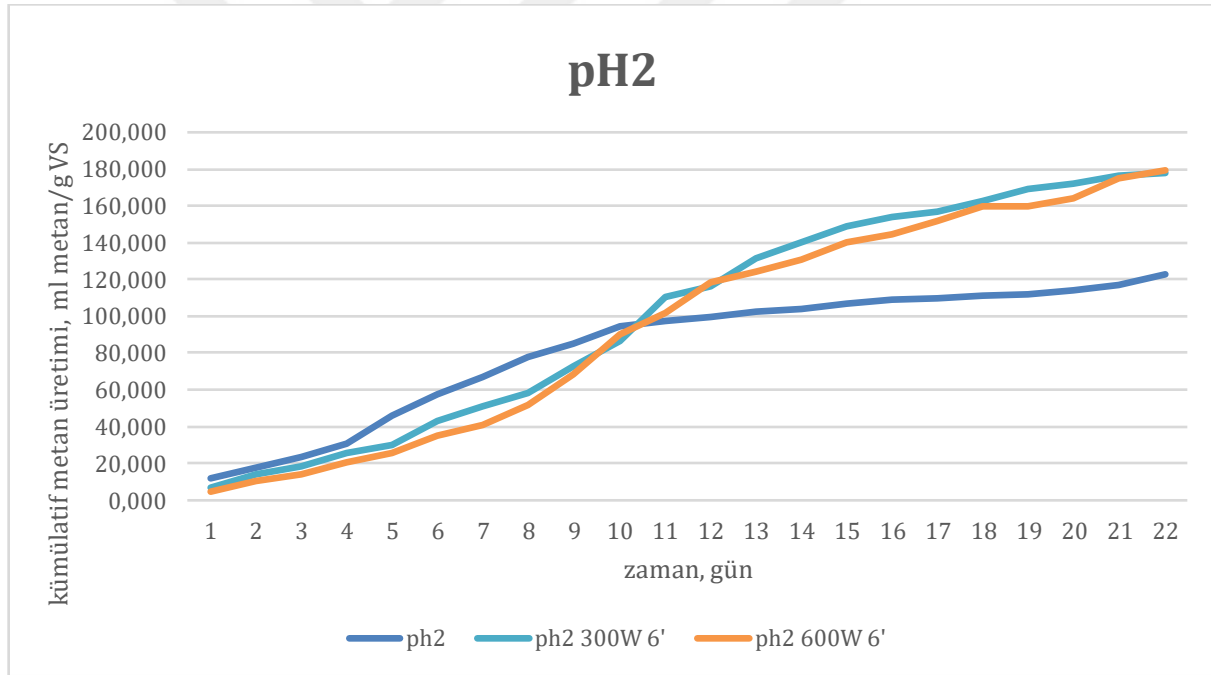
Mikrodalga destekli alkali ön arıtım uygulanan tavuk atıklarından çok daha yüksek çKOİ verimi elde edilmektedir. Alkali şartlarda maksimum çKOİ , %68 ile 600W gücünde ve 6 dakika süre ile gerçekleştirilen uygulamada elde edilmiştir. Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında alkali ön işlemler mikrodalga ile beraber kullanıldığında, ham tavuk gübresinden ya da asidik ön işlemlerden daha yüksek çözünürlük sağlamışlardır. Alkali şartlarda açığa çıkan OH^- radikaller, mikrodalga irradyonunu

pozitif şekilde etkilemekte ve parçalanma reaksiyonlarını hızlandırmaktadır. Böylece organik maddelerin çözünürlüğünde artış görülmektedir.

4.2. Biyometan Potansiyellerinin Karşılaştırılması

4.2.1. Asidik Ön Arıtım

Mekanik ön işlem sonrası hazırlanan yaklaşık 1L tavuk gübresinde 50'şer mL ayrılarak 300W, 450 W e 600W mikrodalga gücünde her birinin ayrı ayrı 2 4 ve 6 dakikalık sürelerle maruz bırakılmıştır. Elde edilen örneklerde ölçülen çKOİ sonuçları dikkate alınarak 300W 6 dakika ve 600W 6 dakika mikrodalga ön işlemi yapılan örneklerde BMP testi uygulanmıştır. 100'er mL'lik serum şişelerinde 22 kümülatif metan üretiminin değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir.

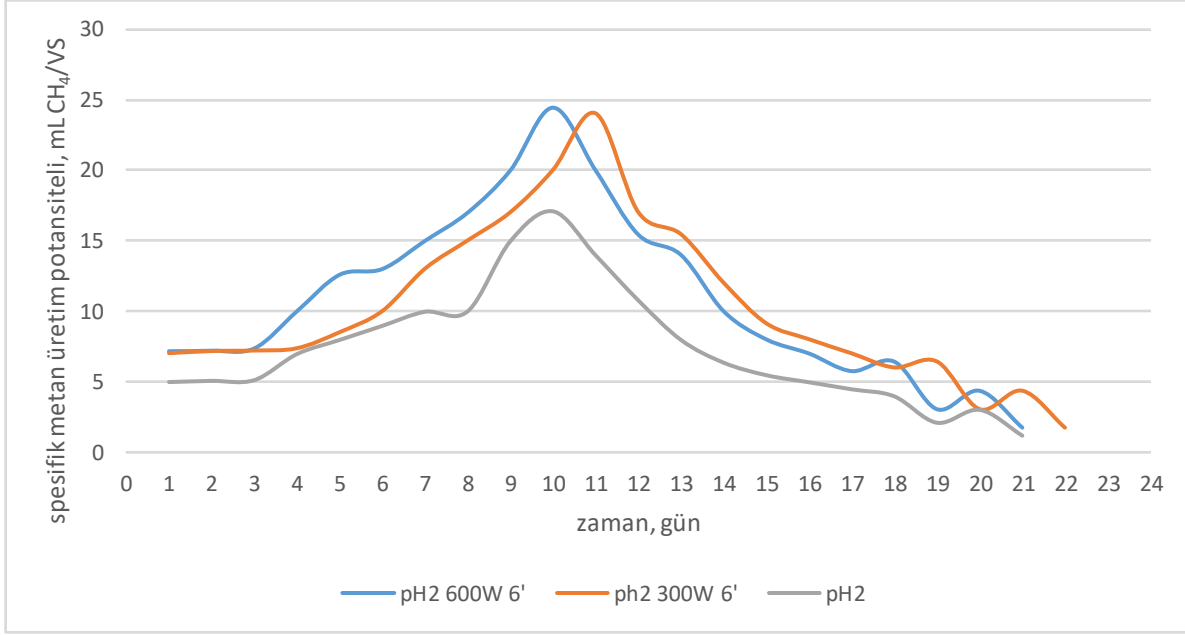


Şekil 4.1 pH 2 için Kümülatif Metan Üretimi

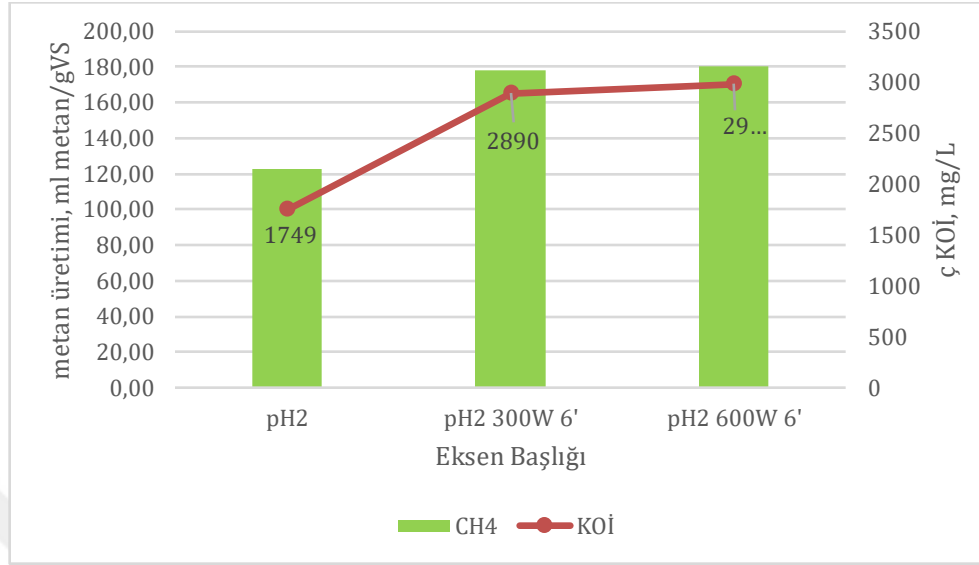
Kümülatif metan üretim değerlerine bakıldığında, %85 oranında tavuk gübresinin ve %15 oranında anaerobik çamurun aşı olarak eklendiği örneklerde, 300W ve 600W mikrodalga uygulamasında da benzer olarak sırasıyla 178 mL $\text{CH}_4/\text{g VS}$ ve 179,5 mL $\text{CH}_4/\text{g VS}$ üretimi gerçekleşmiştir (Şekil 4.1). Metan üretim potansiyeli, sadece asidik ön arıtım uygulandığında pH2 değerinde yaklaşık 122 mL $\text{CH}_4/\text{g VS}$ iken mikrodalga

ön işlemin sonrası çKOİ ile doğru orantılı olarak metan performansı da artmıştır (Şekil 4.3). Mikrodalga irradasyonu, metan üretim potansiyelini %33 arttırmıştır.

Günlük metan üretim potansiyeli Şekil 4.2de görüldüğü üzere, günlük maksimum metan üretim potansiyeli pH 2'de 300 ve 600W mikrodalga gücünden ve 6 dakika uygulama süresinde 10. ve 11. günlerde gerçekleşmiştir ve yaklaşık 25 mL CH₄/g VS'dir.

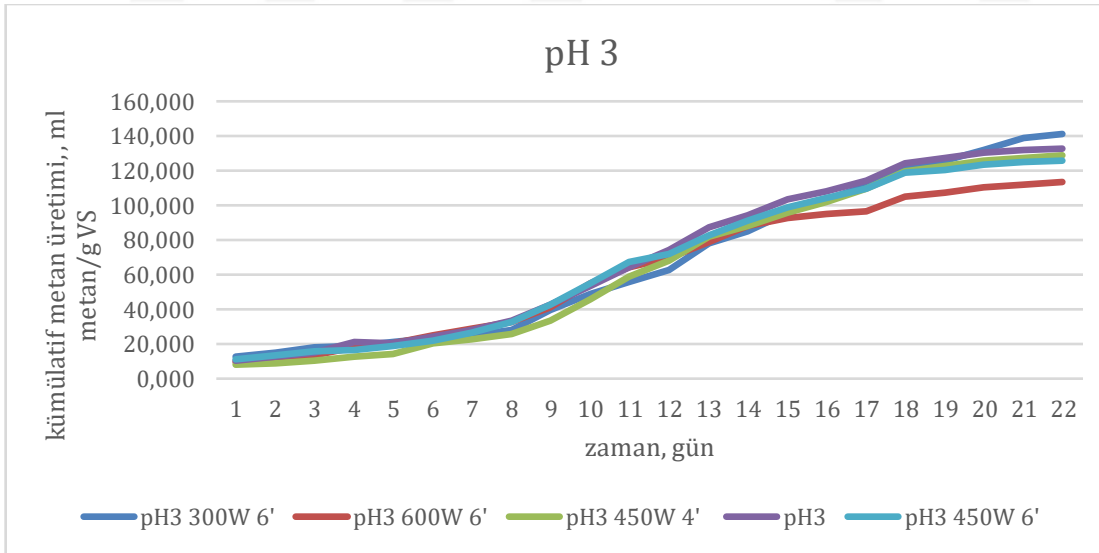


Şekil 4.2 pH 2 için Spesifik Metan Üretimi

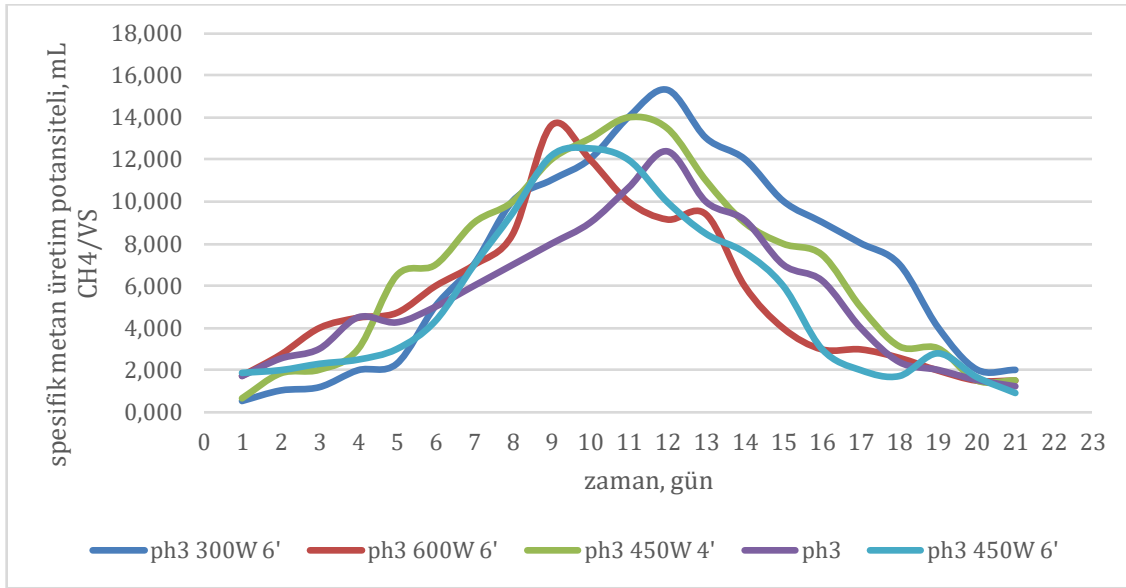


Şekil 4.3. Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi

Asidik ön işlem ile pH 3 değerine ayarlanan tavuk gübresinin BMP testi sonucu metan üretim performansı Şekil 4.4 'de gösterilmektedir ve spesifik metan üretim potansiyelinin değişimi Şekil 4.5'de verilmektedir.



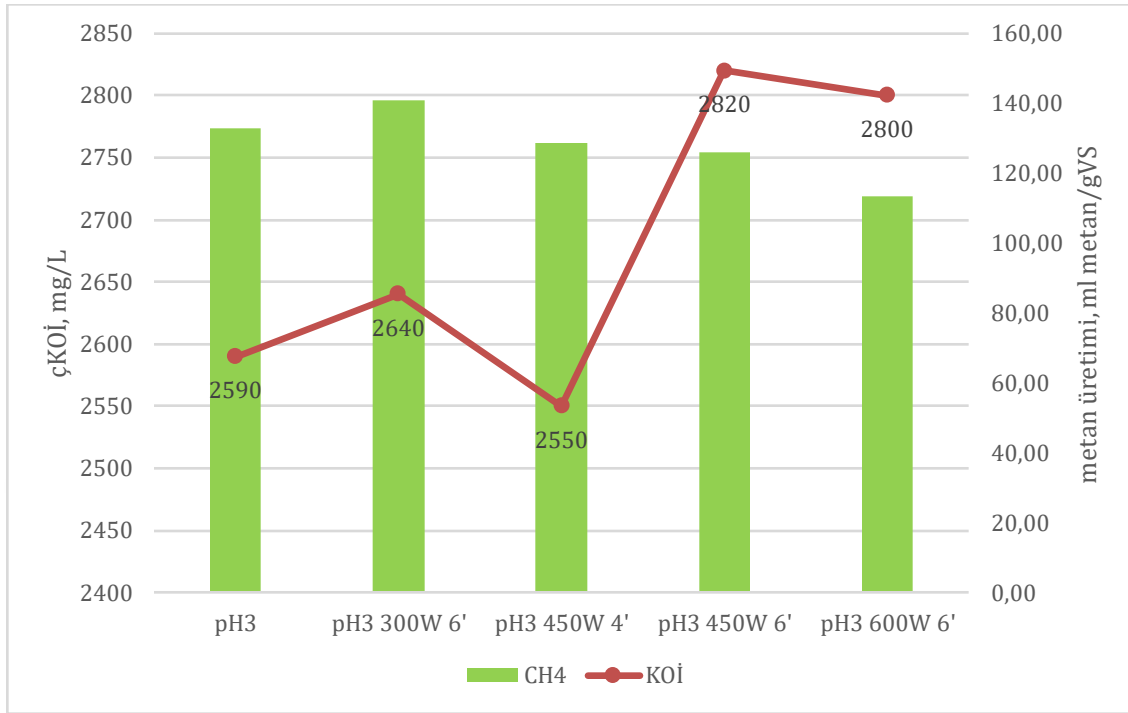
Şekil 4.4. pH 3 için Kümülatif Metan Üretimi



Şekil 4.5. pH 3 için Günlük Metan Üretimi

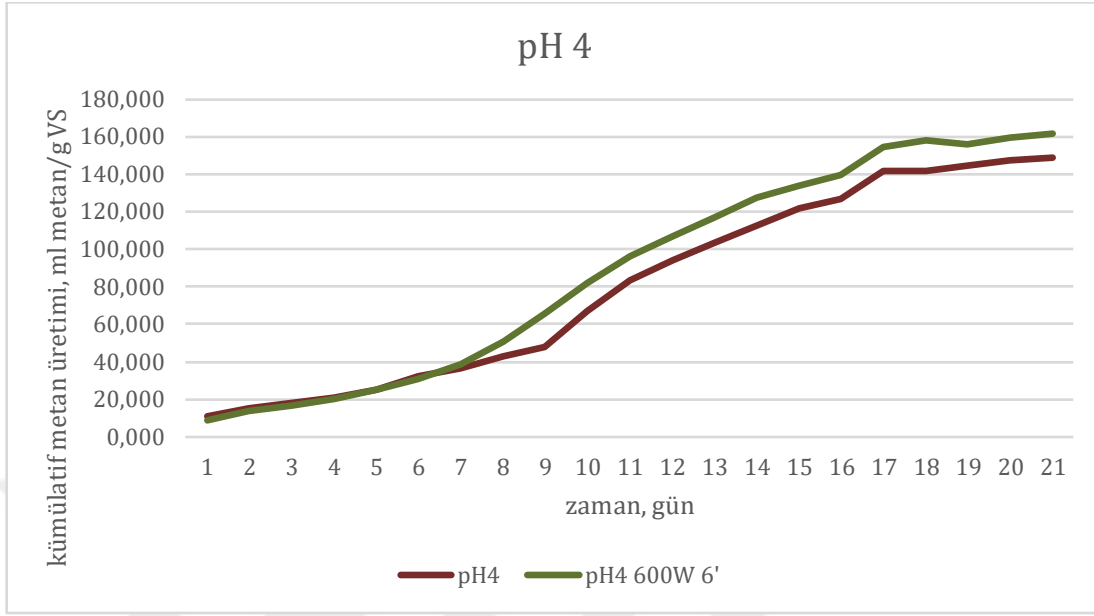
pH 3'de tavuk gübresi örneklerinde en yüksek spesifik metan üretim potansiyeli 140 mL CH₄/g VS ile 300W mikrodalga gücünde ve 6 dakikalık uygulama gerçekleşirken, en düşük ise 110 mL CH₄/g VS üretimi ile 600 W mikrodalga gücü ve 6 dakika uygulama süresi sonrası elde edilmiştir. Bu durumda metan üretim potansiyeli %22 artmıştır.

çKOİ ile kümülatif metan miktarları arasındaki ilişki Şekil 4.6'da gösterilmektedir. 450W mikrodalga gücünün 4 dakika süre ile uygulandığı koşullarda çözülebilir KOİ'de gözlenen azalma metan üretiminde de gözlenmektedir. 450W ve 600W mikrodalga güçlerinin 6'şar dakika uygulandığı tavuk gübrelerinde çKOİ yüksek olmasına rağmen metan üretim potansiyeli sıçrama yapamamıştır. Şekil 4.5'e bakıldığında 450W - 6dakika ve 600W-6 dakika mikrodalga ön işlemlerinin spesifik metan üretim potansiyellerinin 9. günde maksimum değere ulaştığı ve daha sonra giderek azaldığı görülmektedir. Ancak en fazla metan üretim potansiyeli veren 300W-6 dakika mikrodalga ön işleminde maksimum noktaya 12. günde ulaşılmıştır.

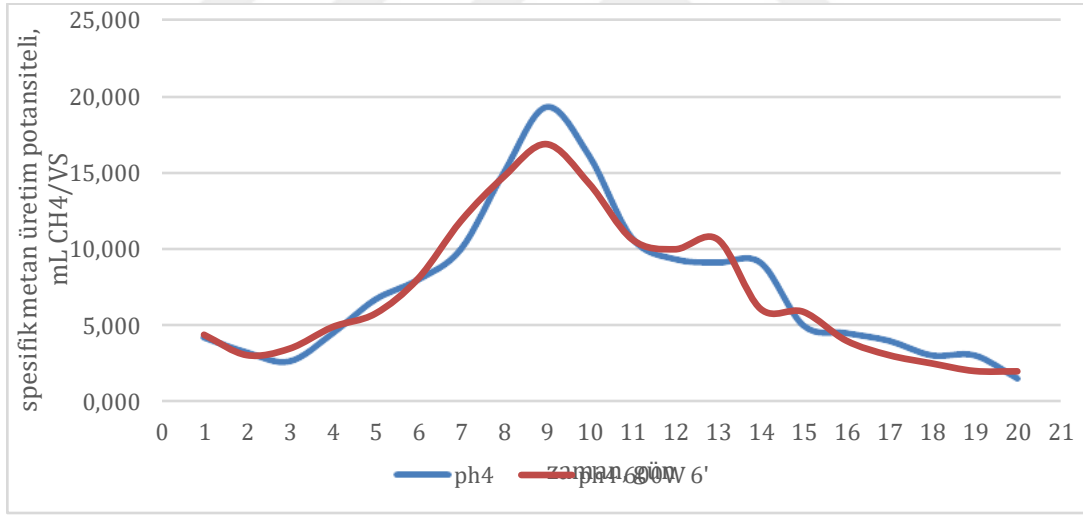


Şekil 4.6 Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi

pH 4 değeri için gerçekleştirilen BMP testlerinde elde edilen metan üretim verimi Şekil 4.7'de verilmiştir. Arıtım sonrası elde edilen metan üretimi 160 ml metan/g VS şeklindedir. Kümülatif CH₄ üretim miktarı ile Şekil 4.8' de verilen günlük metan üretim miktarı incelendiğinde her iki örnekte benzer bir trend göstermektedir. Ancak pH 4'de 600W mikrodalga gücünde 6 dakika bekleme süresinde %14 daha fazla spesifik metan üretimine ulaşıldığı gözlenmiştir.

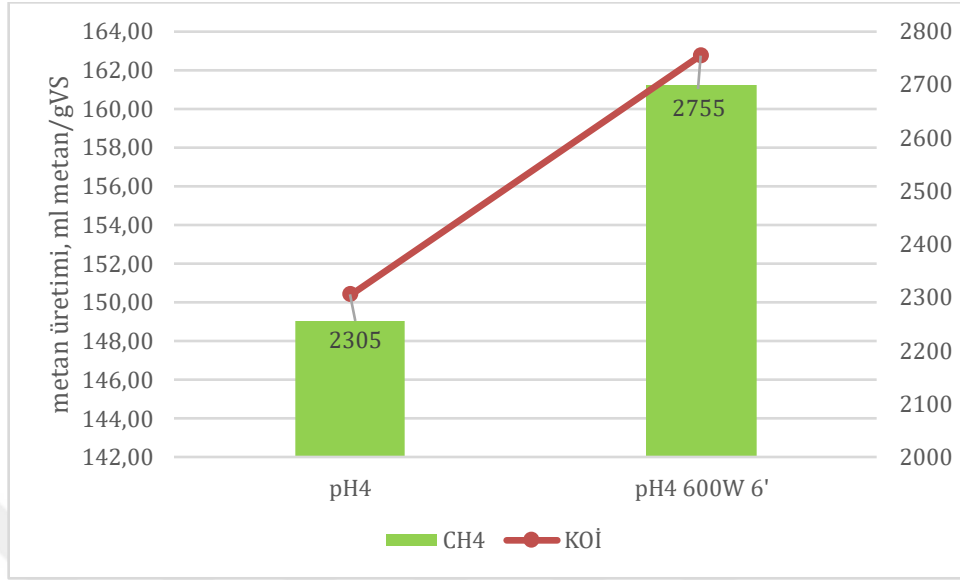


Şekil 4.7 pH 4 için Kümülatif Metan Üretimi



Şekil 4.8 pH 4 için Spesifik Metan Üretimi

Diğer pH değerlerinde olduğu gibi çözülebilir kimyasal oksijen ihtiyacının uygulanan mikrodalga ön işleme tarafından artırıldığı ve aynı oranda metan üretim miktarının da arttığı Şekil 18'de görülmektedir.



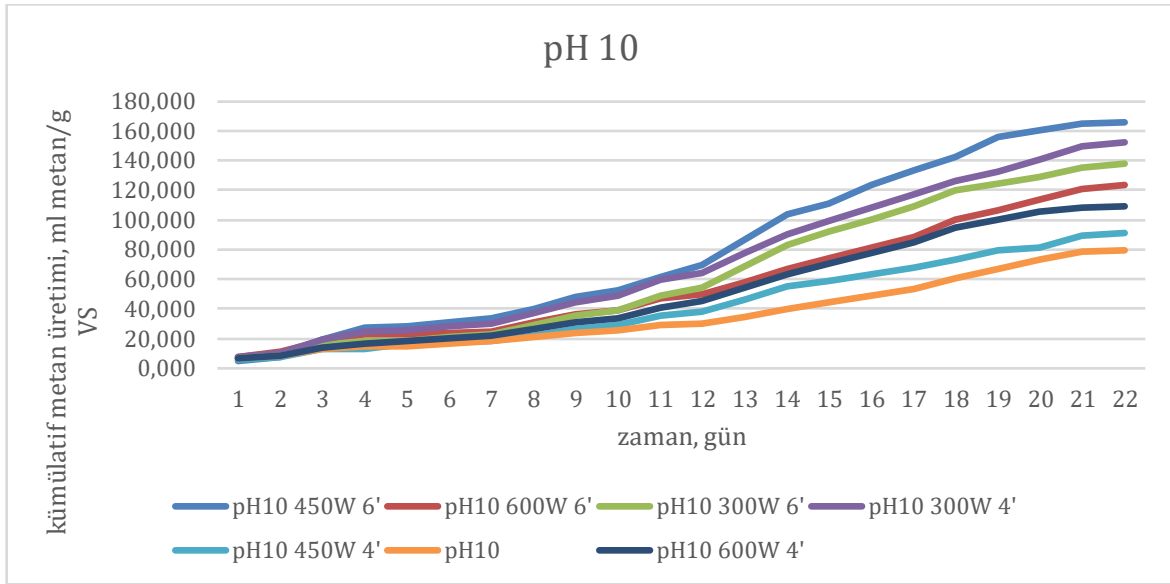
Şekil 4.9 Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi

Mikrodalga destekli asidik ön arıtım koşullarında yapılan çalışmalarda en yüksek BMP'nin pH 2'de ve mikrodalga gücünün 300W ve 6 dakika uygulandığı tavuk gübrelerinde elde edilmiştir. Mikrodalga ile birlikte asidik ön işlemler biyometan potansiyelinin artmasını sağlamıştır. Elde edilen sonuçlara göre çKOİ 'nin artması biyometan potansiyelinin arttığını göstermiştir.

4.2.2. Alkali Ön Arıtım

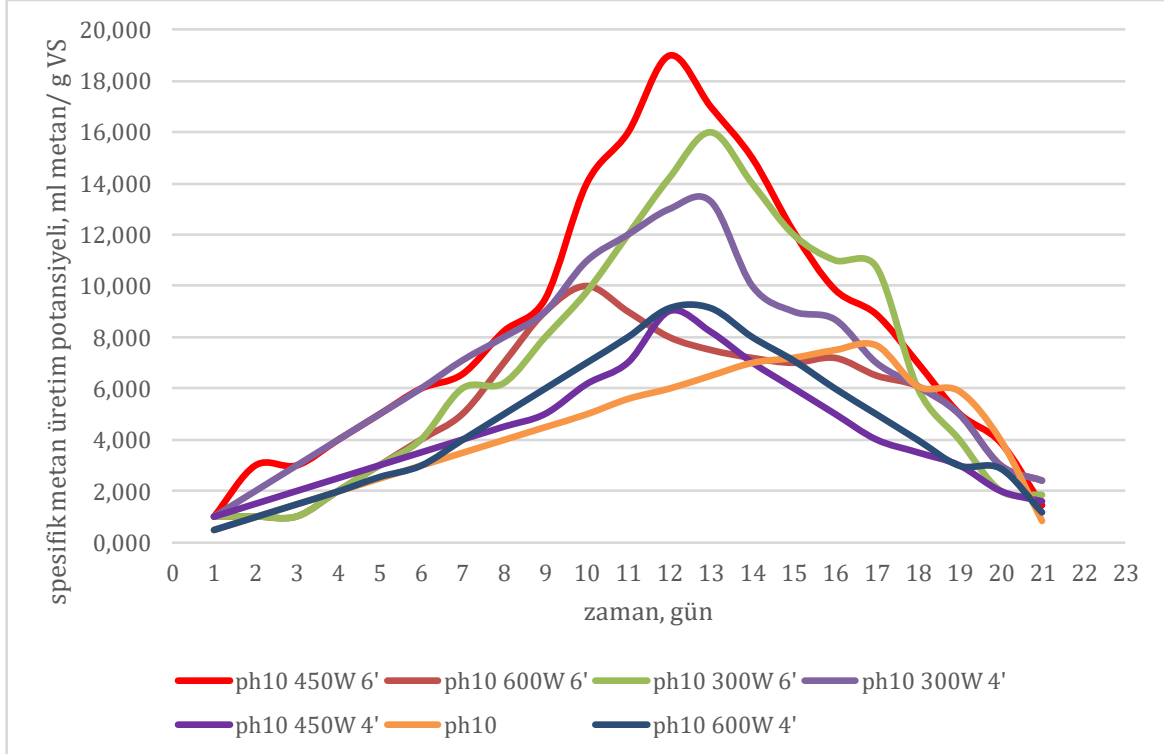
Asidik koşulların mikrodalga ile ön arıtım üzerindeki etkisinin ortaya koyulması amacıyla yapılan deneylerin yanında alkali şartların da mikrodalga ile beraber uygulandığında BMP testleri ile metan üretimine etkisi araştırılmıştır.

Bu amaç doğrultusunda 2N NaOH kullanılarak pH 10 değerine getirilen tavuk atıkları Şekil 4.10'da yer aldığı üzere 300W, 450W ve 600W mikrodalga güçlerinde 4'er ve 6'şar dakika bekletilmişlerdir. Şekil metan üretim verimlerine göre maksimum üretim miktarını 450W gücünde 4 dakika temas süresinde 160 mL $\text{CH}_4/\text{g VS}$ olarak elde edilirken, minimum üretim 80 mL $\text{CH}_4/\text{g VS}$ değeri ile pH10'da alkali arıtıma tabi tutulan ve mikrodalga işlemi uygulanmayan örnekte tespit edilmiştir. Mikrodalga ön işlemi sonrası metan üretim potansiyelinde %50 oranında bir artış tespit edilmiştir.



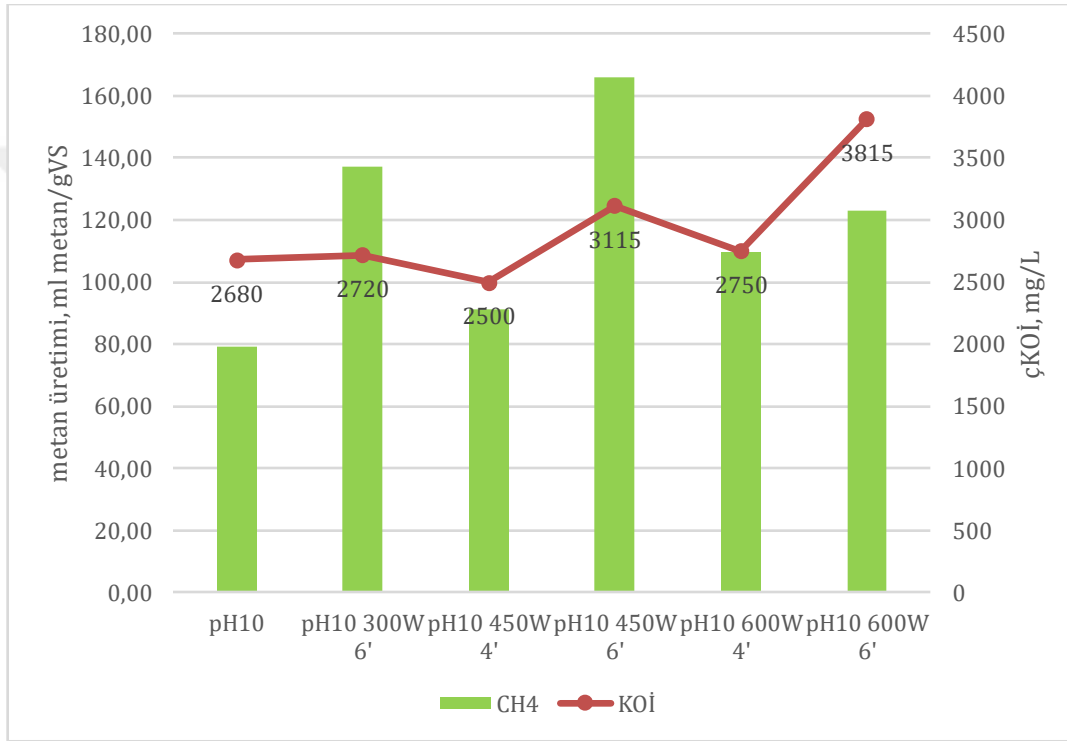
Şekil 4.10 pH 10 için Kümülatif Metan Üretimi

Farklı mikrodalga güçleri ile uygulanan ön işlemler sonucunda oluşan spesifik CH_4 üretim miktarları Şekil 4.11’de verilmektedir. Genel olarak spesifik CH_4 üretiminde maksimum değerler 12 - 13. günler arasında ölçülmüştür.



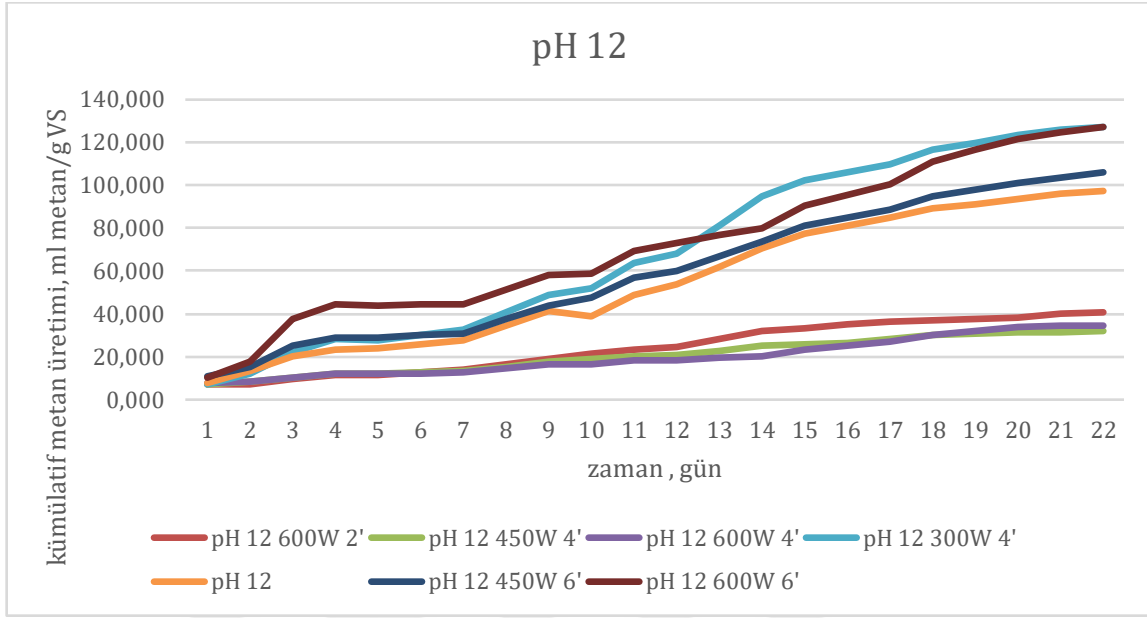
Şekil 4.11 pH 10 için Günlük Metan Üretimi

pH 10'da gerçekleştirilen mikrodalga ile ön arıtım işleminin çKOİ ile metan üretimine etkisi Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Mikrodalga işleminin 600W 6 dakika süre ile uygulandığı tavuk atıklarında yüksek çKOİ değerine ulaşılmış fakat aynı oranda yüksek metan üretim potansiyeli elde edilememiştir. Yine Şekil'deki spesifik metan üretim potansiyeline baktığımızda maksimum noktaya daha erken ulaştığını görmekteyiz.

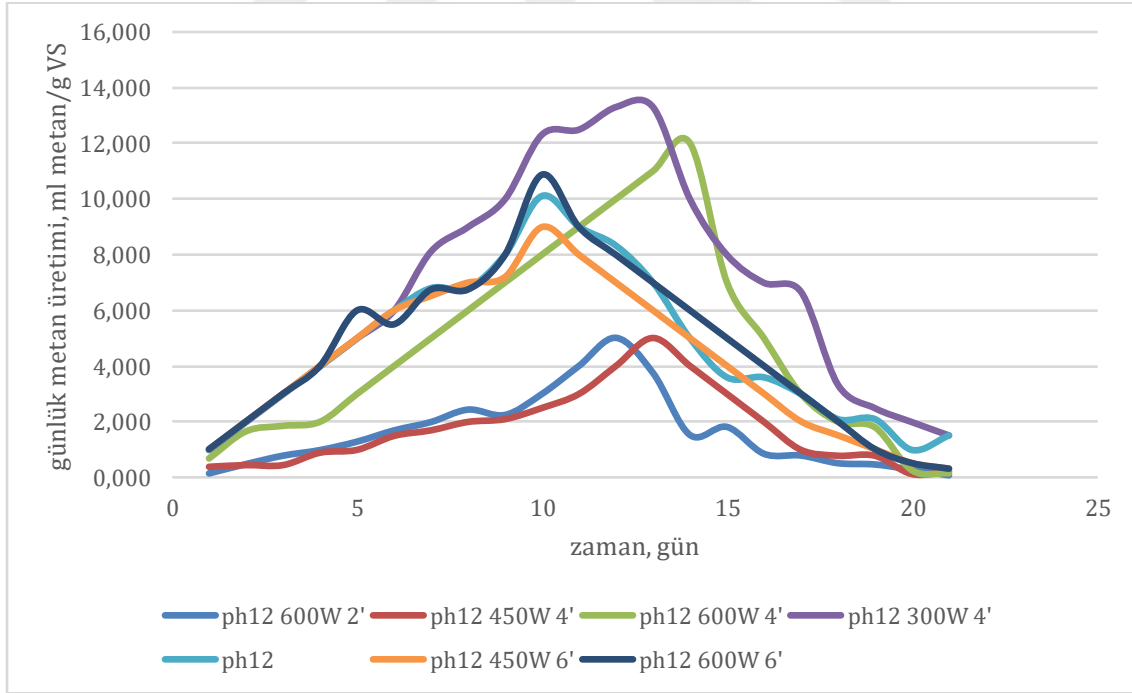


Şekil 4.12 Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi

Diğer bir alkali koşulun oluşturulduğu pH 12 değerinde elde edilen metan üretim miktarları Şekil 4.13'de verilmektedir. Şekilden elde edilen sonuçlar ışığında özellikle 450W 4 dakika ve 600W mikrodalga gücünün 2 ve 4 dakikalık sürelerle uygulandığı durumlarda ortalama 40 mL CH₄/g VS metan üretimi gözlenmiştir. Diğer taraftan 600W 6 dakika ve 300W 4 dakika mikrodalga işleminin gerçekleştiği BMP testi sonuçlarına göre 130 mL CH₄/g VS gibi yüksek metan verimi elde edilmiştir. Bu değerlere göre pH 12'ye ayarlanan tavuk gübresinin mikrodalga ön işlemi ile metan üretim potansiyeli %30 artmaktadır. pH 12'de spesifik CH₄ üretim miktarları Şekil 4.14'de verilmektedir.



Şekil 4.13 pH 12 için Kümülatif Metan Üretimi



Şekil 4.14 pH 12 için Günlük Metan Üretimi

Kümülatif metan üretim miktarları ile çözülebilir KOİ değerlerinin arasındaki ilişkiyi gösteren şekil aşağıda verilmektedir. Şekildeki verilere özellikle 450W ve 600W uygulamalarında çKOİ'deki artışa rağmen metan üretim potansiyeli artış göstermemiştir.

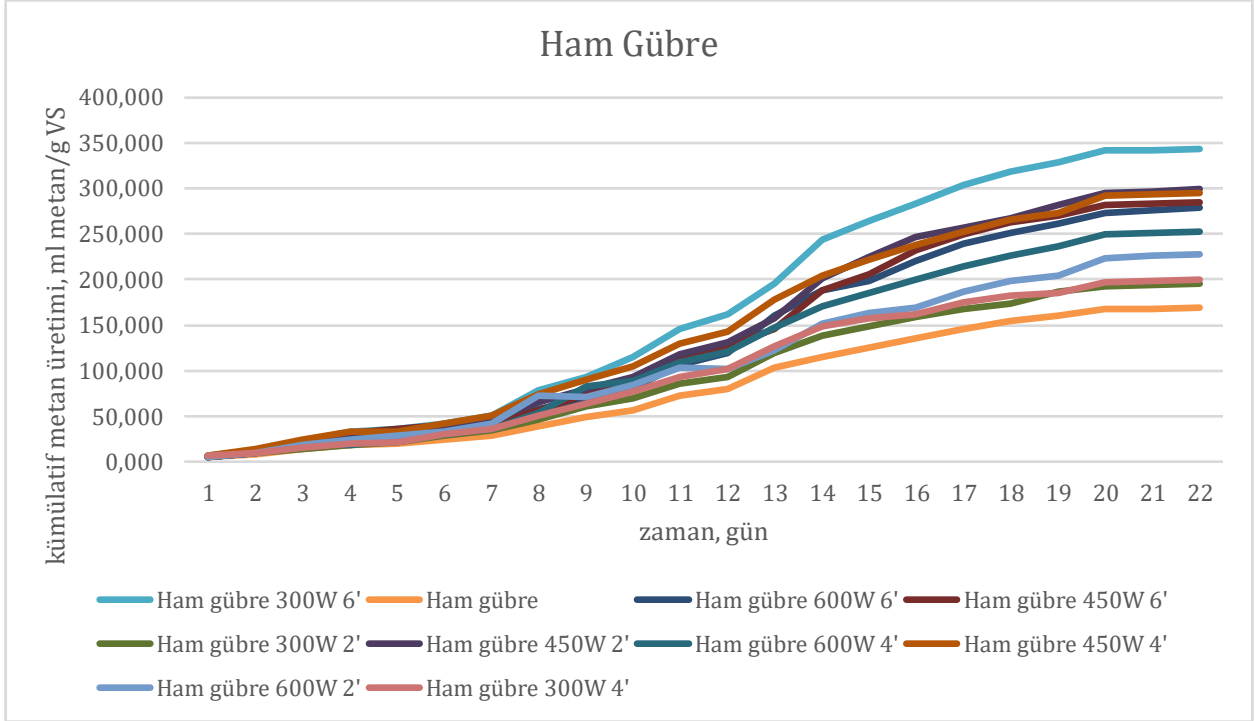


Şekil 4.15 Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi

Mikrodalga destekli alkali ön arıtım işlemi uygulanan tavuk gübreleri alkali şartlarla beraber oluşan hidroksil radikalleriyle daha kolay parçalanmakta ve çKOİ değerlerinde artış gözlenmektedir. Fakat özellikle yüksek mikrodalga gücünde, spesifik metan üretim potansiyelleri BMP testinin erken dönemlerinde maksimum değere ulaştığı için kümülatif metan değerleri yeteri kadar artış gösterememiştir.

4.2.3. Ham gübre biyometan potansiyelinin karşılaştırılması

Mikroalg ile ön işlem uygulamalarının pH değişimlerinden etkilenme miktarının ortaya konulması amacıyla ham tavuk gübresinde yalnızca mikroalg işlemi uygulanarak yapılan BMP testi uygulanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.16'da verilmektedir.



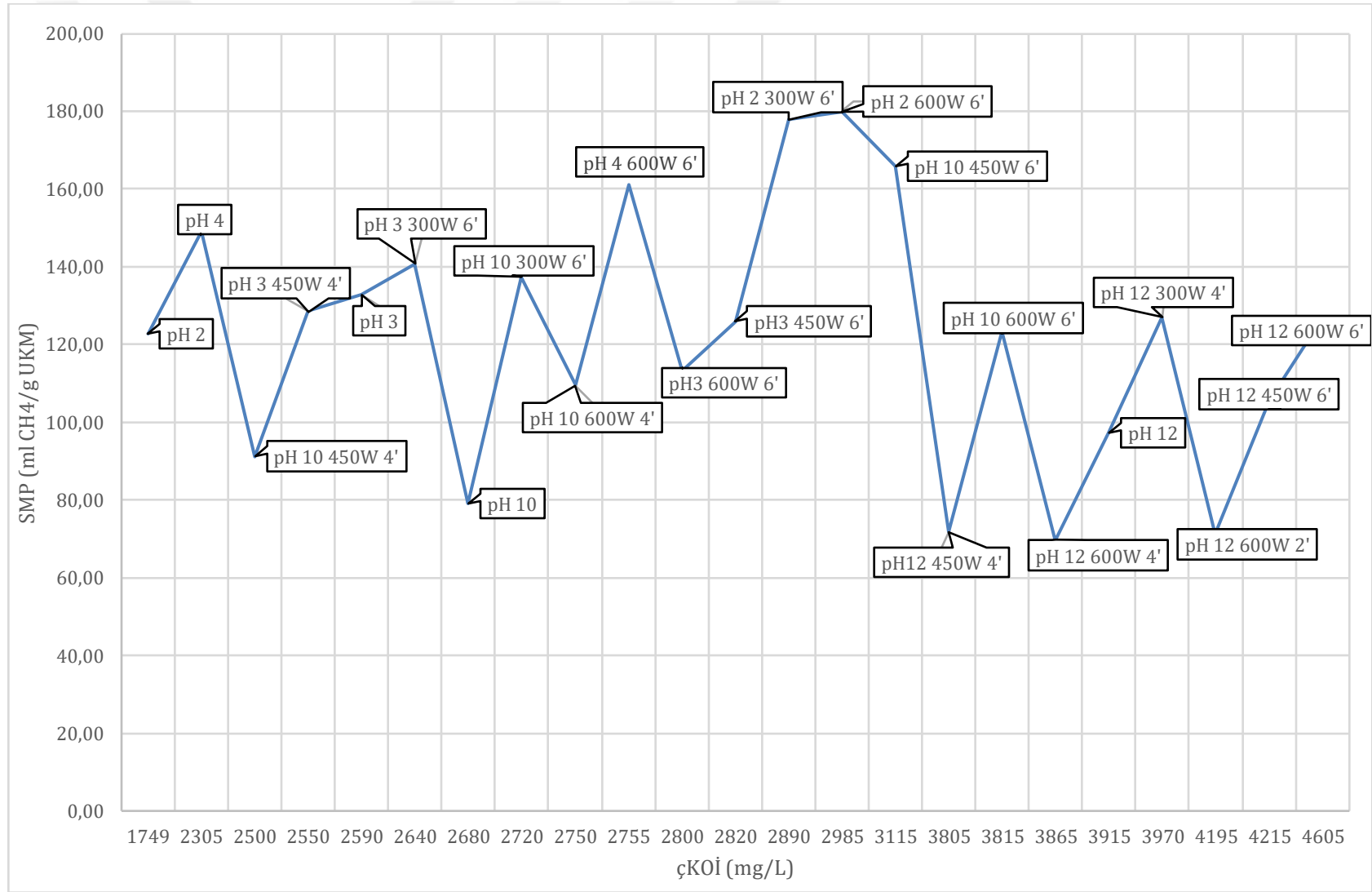
Şekil 4.16 Ham Gübrede Üretilen Kümülatif Metan Miktarı

Bu çalışmada en düşük metan üretimi mikroalg uygulanmayan tavuk gübresinde elde edilmiştir. Bu değer yaklaşık olarak 150 mL CH₄/g VS olarak belirlenmiş olup, en yüksek verim ise neredeyse 350 mL CH₄/g VS metan üretimi ile mikroalg ön işleminin 300W gücünde 6 dakika süreyle uygulandığı şartlarda elde edilmiştir. Bu değerlere göre ham tavuk gübresinin mikroalg ön işlemi ile metan üretim potansiyeli %25-58 oranında artmıştır. Sadece mikroalg ön işlemi uygulana tavuk gübresinin çKO'si analiz sonuçları ile kümülatif metan üretim miktarları Şekil4.17'de karşılaştırılmıştır

300W mikrodalga gücünde 2 ve 4 dakika mikrodalga işlemi uygulamasında, tavuk gübrelerinin yeterli sıcaklığa ulaşmaması sebebiyle parçalama reaksiyonlarının tam olarak gerçekleşmemesi metan üretimini kısıtlayıcı faktör olarak düşünülmektedir. Yüksek mikrodalga gücü ile beraber uygulama süresi arttırıldıkça mikrodalga etkisi de artmakta ve tavuk atıklarının metan üretim potansiyeli artış göstermektedir.



Şekil 4.17 Metan Üretimine Karşı çKOİ Değişimi



Şekil 4.18 Spesifik Metan Potansiyeline Karşı çKOİ Değişimi

4.3. Uçucu Katı Madde Giderim Miktarlarının Hesaplanması

BMP testlerinde 22 günlük bekletme süresinin ardından biyogaz üretim miktarının stabil hale geçmesiyle beraber sistem durdurulmuştur [92]. Tavuk gübresi içerisindeki parçalanabilir besin maddesinin tüketilmesiyle çıkış örneklerinde uçucu katı madde miktarında azalma görülmüştür. Çizelgede ham gübrede, asidik ve bazik şartlarda organik madde giderim miktarları yüzde olarak verilmektedir.

Ham gübre ile yapılan deneylerde %61-84 oranında UKM giderimi elde edilmiştir. Alkali- asidik ön işlem uygulanmamış ve mikrodalga irradyasyonuna tabi tutulmamış ham tavuk gübrenin BMP testi sonrası UKM giderimi %77'dir. Buna göre sadece mikrodalga uygulayarak UKM giderimi yaklaşık %5 artırılmıştır.

Alkali ve asidik şartlarda uygulandığında gerçekleşen UKM giderim yüzdeleri toplam metan üretimleriyle paralel bir seyir göstermektedir. Anaerobik proseslerin mekanizması gereği atık içerisindeki organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından tüketilmesiyle biyogaz üretimi gerçekleşmektedir. Bu sebeple metan üretimi ile organik madde gideriminin benzer şekilde bir trend göstermesi beklenen bir durumdur.

Çizelge 4.2. BMP testi sonrası UKM Giderimi

Örnek		UKM Giderim (%)					
Mikrodalga gücü (watt)	Uygulama süresi (dk)	HG	pH2	pH3	pH4	pH10	pH12
300W	2'	79	-	-	-	-	-
	4'	81	-	-	-	61	67
	6'	72	63	84	-	69	-
450W	2'	62	-	-	-	-	-
	4'	63	-	82	-	69	89
	6'	71	73	77	-	78	69
600W	2'	73	-	-	-	-	78
	4'	75	-	-	-	76	77
	6'	61	-	81	80	77	72

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada tavuk gübresinin mikrodalga destekli asidik ve alkali ön işlemlerle beraber uygulandığı ön arıtım yöntemlerinin biyometan potansiyeli üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Yurdumuzdaki tavuk çiftliklerinde yaklaşık olarak yıllık yaş tavuk atığı üretimi 16 milyon ton seviyesindedir. Buradan elde edilecek biyogaz birleşik ısı güç üretim tesisinde değerlendirilerek uydu kentlerin, köylerin veya küçük bir yerleşim merkezinin enerji ihtiyacı karşılanabilir. Tavuk gübresinin anaerobik ortamda ayrışmasından kalan tamamen hijyenik fermente olmuş gübre depolanıp, gerekli olduğu zaman tarlaya sıvı formda uygulanabileceği gibi granül hale getirilebilir veya toprak havuzlarda doğal kurumaya bırakılabilir.

Hayvan atıkları için çevresel açıdan kabul edilebilir bertaraf yöntemleri büyük ölçekte biyokütle-enerji dönüşüm sistemi olarak dikkate alındığında bu atıklardan enerji elde edilmesi ve ayrıca yan ürün şeklinde besin değeri olan gübre elde edilmesi de mümkün olmaktadır.

Biyokütlenin biyogaza dönüştürülmesi evsel kullanımlarda olduğu gibi, kojenerasyon tekniğiyle elektrik ve ısı üretimi de büyük bir ekonomik değer olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun yanı sıra biyogaz üretimi sonucunda sıvı formda fermente organik gübre elde edilmektedir. Elde edilen gübre tarlaya sıvı olarak uygulanabilir, granül haline getirilebilir ve/veya doğal kurumaya bırakılabilir. Fermantasyon sonucu elde edilen organik gübrenin temel avantajı anaerobik fermantasyon sonucunda patojen mikroorganizmaların büyük bir bölümünün yok olması ve fermantasyon sonucu elde edilen organik gübrenin daha verimli olmaktadır. Böylece tavuk gübresinin anaerobik biyoteknoloji ile değerlendirilmesi, çevre kirliliğini azaltıp çevre dostu enerji üretimini desteklemektedir.

Tavuk gübresinden kaynaklanan çevre sağlığı sorunları başarılı planlama, uygulama ve işletme metodolojisi ile çözülebilecektir. Bu atıklar potansiyel bir enerji kaynağı olmakla beraber ayrışma sonrası kalan ürün tarımda verimli şekilde kullanılabilir.

Tavuk gübresinin enerji ihtiyacını karşılamada kullanım oranının artırılması ile enerji yelpazesinin çeşitlendirilmesi sağlanabilecektir. Yeni enerji kaynağı arayışında enerjinin ucuz ve kolay elde edilebilir ve çevre dostu olması çok önemlidir. Biyogaz üretim tesislerinin ilk yatırım giderlerinin yüksek olmasına karşın kısa süreler sonunda bu masrafları karşılanarak karlı duruma gelmesi mümkündür.

Mikrodalga ısıtma metodu ilk keşfedildiği tarihten günümüze kadar sürekli gelişme göstermiştir. Mikrodalga ısıtma uygulamasının klasik ısı işlemlere göre atık içerisine nüfus etme şeklinin dielektrik özelliklere dayanarak gerçekleşmesi sebebiyle enerji ve zaman tasarrufu sağlaması mikrodalga uygulamaların önemini arttırmaktadır. Isıtma işleminin çok kısa sürede gerçekleşmesi, günümüzde hayatın hızlanması sonucu insanların bu hıza ayak uydurabilme zorunluluğu ile mikrodalga enerjisinin ısıtmadaki hızı uyum göstermektedir. Mikrodalga tek başına veya istenen sonuca ulaşabilmek için alkali ve asidik şartlar ile birleştirilerek kullanılabilir.

Bu tez çalışması bu konuda değişik ön arıtım kombinasyonlarının araştırılması gerektiğini ortaya çıkarmıştır. Asidik veya alkali pH değerlerine getirilen tavuk atıklarında mikrodalga işlemi uygulamaları metan üretimini arttırmaktadır.

Alkali şartlara getirilen atıklar üzerinde yürütülen mikrodalga işlemi, mikrodalga etkisinin artırılması sebebiyle tercih edilmektedir. Atığın ihtiva ettiği organik içerik alkali şartlar ve mikrodalga sinerjik etkisiyle çözülebilir forma dönüşmüştür. Bu durumu çözülebilir kimyasal oksijen ihtiyacı analizlerinde görmekteyiz. Ancak bu durum metan üretiminde istenilen bir artışı meydana getirmemektedir.

Muller'in 2001 yılında yaptığı araştırmalara dikkate alındığında alkali şartlarda gerçekleştirilen mikrodalga işleminin su içeriğini azaltma etkisi söz konusu olmaktadır. Bu durum atık içerisindeki organik maddenin biyolojik olarak parçalanabilir forma dönüşmesini sağlarken metan üreminin de aynı oranda artışı meydana getirememektedir [58].

Asidik şartlarda açığa çıkan H^+ iyonları mikrodalga etkisini artırarak organik madde ve nütrient içeriğinin mikroorganizmalar tarafından daha kolay parçalanabilir forma dönüşmesini sağlamaktadır. Asidik şartlarda uygulanan mikrodalga işleminin aynı şartlar altında metan üretimini arttırmasına rağmen ham gübre örnekleriyle

karşılaştırıldığında alkali şartlarda olduğu gibi daha düşük miktarlarda metan üretimi gerçekleşmiştir. Bu durumun sebebi olarak özellikle anaerobik arıtımın üçüncü fazında aktif olan mikroorganizmaların ortamdaki H^+ iyonu varlığından olumsuz etkilenmesi olarak yorumlanabilir.

Yapılan tüm uygulamalar değerlendirildiğinde sadece mikrodalga uygulanan ham gübrelerde çKOİ miktarı maksimum %61 artarken, biyometan potansiyeli %50'ye kadar artmaktadır. Alkali şartlarda ise pH 12'de, çKOİ 'de % 63 artış elde ederken, biyometan potansiyeli ham gübrede elde edilen biyometan potansiyelinden düşük miktarlarda üretilmektedir. Benzer şekilde, pH 10 olduğunda çKOİ % 54 artarken, biyometan potansiyeli ham gübrenin biyometan potansiyeli değerinden az olarak elde edilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta alkali ön işlemlerin özellikle pH'nın 12'ye çıktığı durumlarda çKOİ 'yi önemli seviyede arttırmasıdır. Ancak bu durum, anaerobik bozunmada hidroliz basamağının kısılmasına sebep olmakta ve metanojenlerin yeteri kadar CH_4 üretememesine sebep olmaktadır. Ham gübrede ve alkali şartlarda elde edilen maksimum çKOİ verimleri 300W mikrodalga gücünde elde edilmiştir. Yani, yüksek metan potansiyeli elde etmek için yüksek mikrodalga güçlerine gerek duyulmamaktadır. Böylece enerji ihtiyacı azalırken, metan üretim verimi artış göstermektedir.

Asidik koşullarda ise çKOİ değerleri %45-46 oranında arttırılmaktadır. Biyometan potansiyeli ise ham gübreden elde edilen biyometan potansiyellerinin oldukça altındadır. Bu sonuç, asidik ön işlemlerin hem çKOİ üzerinde hem de biyometan potansiyeli üzerinde olumlu etki oluşturmadığını göstermektedir.

Sonuç olarak, tavuk atıklarından biyogaz elde edilmesinde sadece mikrodalga ırradyasyonu uygulanarak biyometan potansiyelini %25-60 oranında arttırdığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Azbar, N., Ursillo, P., Spece R. E., Effect of process configuration and substrate complexity on the performance of anaerobic process, *Water Res.* 35, 817-829, **2001**.
- [2] Anderson, G. K., Kasapgil, B., Ince, O., Micro-biological study of two stage anaerobic digestion startup, *Water Res.* 28, 2383-2392, **1994**.
- [3] Tholozan, J. L., Samain, E., Grivet, J. P. I., Albagnac, G., Propionate metabolism in a methanogenic enrichment culture. Direct reductive carboxylation and acetogenesis pathways. *FEMS Microbiol. Ecol.* 73, 291-298, **1990**.
- [4] <http://www.biogas.psu.edu/pdfs/ShortHistoryAD.pdf>, (**Mayıs, 2018**)
- [5] Kaparaju P., Buendia I., Ellegaard L., Angelidakia, I., Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: Lab-scale and pilot-scale studies, *Bioresource Technology* 99 : 4919–4928, **2008**.
- [6] Weiland, P., Biogas production: current state and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85:849–860, **2010**.
- [7] Chen, Y., Cheng, J. J., Creamer, K. S., Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology* 99 : 4044–4064, **2008**.
- [8] Bond, T., Templeton, M.R., History and future of domestic biogas plants in the developing world, *Energy for Sustainable Development* 15 : 347–354, **2011**.
- [9] Golueke, C. G., Oswald, W. J., Gotaas, H. B., Anaerobic digestion of algae. *Appl. Microbiol.* 5 (1), 47- 55, **1957**.
- [10] Eryağar, A., Kırsal Kesime Yönelik Bir Biyogaz Sisteminin Tasarımı, Kurulumu, Testi Ve Performansına Etki Eden Parametrelerin Araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, **2007**.
- [11] Appels L., Baeyens J., Degreve J., Dewil, R., Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Progress in Energy and Combustion Science* 34 : 755–781, **2008**.
- [12] Yadvika, Santosh, Sreekrishnan T., Kohli, S., Rana, V., Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques, *Bioresource Technology* 95 : 1–10, **2004**.
- [13] Avcıoğlu, O. A., Türker, U., Status and potential of biogas energy from animal wastes in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16:1557– 1561, **2012**.

- [14] Buğutekin, A., Atıklardan Biyogaz Üretiminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2007**.
- [15] Angelidaki, I., Karakashev, D., J. Batstone, D., M. Plugge, C., J. M. Stams, A., Biomethanation and its potential, *Methods in Enzymology*, volume 494, ISSN 0076-6879, DOI: 10.1016/B978-0-12-385112-3.00016-0, **2011**.
- [16] Passos, F., Herná'ndez-Marine, M., Garcia, J., Ferrer, I., Long-term anaerobic digestion of microalgae grown in HRAP for wastewater treatment. Effect of microwave pretreatment, *Water Res.* 49, 351-359, **2014**.
- [17] Chae K. J., Jang A., Yim S. K., Kim S., The effects of digestion temperature and temperatureshock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure, *Bioresource Technology* 99 :1–6, **2008**.
- [18] Soyhan, H. S., Sustainable energy production and consumption in Turkey: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13:1350–1360, **2009**.
- [19] Garcia, J., Green, B. F., Lundquist, T., Mujeriego, R., Hernandez-Marine, M., Oswald, W.J., Long term diurnal variations in contaminant removal in high rate ponds treating urban wastewater. *Bioresour. Technol.* 97 (14), 1709-1715, **2006**.
- [20] Ferrer, I., Serrano, E., Ponsa, S., Vazquez, F., Font, X., Enhancement of thermophilic anaerobic sludge digestion by 70°C pre-treatment: energy considerations. *J. Residuals Sci. Technol.* 6 (1), 11-18, **2009**.
- [21] Welte, C., Deppenmeier, U., Proton Translocation in Methanogens, *Methods in Enzymology*, volume 494, ISSN 0076-6879, DOI: 10.1016/B978-0-12-385112-3.00016-0, **2011**.
- [22] Deublein, D., Steinhauser, A., *Biogas:From Waste And Renewable Energy Resources*, Wiley-Vch Verlag GmbH Co. & KGaA, Weinheim, ISBN 978-3-527-31841-4, **2008**.
- [23] Kim, J. K., Rock, B., Chun, Y.N., Kim S. W., Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste, *Journal Of Bioscience And Bioengineering* Vol. 102, No. 4, 328–332, **2006**.
- [24] Boe, K., Angelidaki, I, Serial CSTR digester configuration for improving biogas production from manure, *Water Research* 43 : 166 – 172, **2009**.
- [25] Daniel, I. C., Sharpley, A. N., Lemunyon, J. L., Agricultural phosphorus and eutrophication: A symposium overview. *J. Environ. Quality*, 27, 251-257, **1998**.
- [26] Wijekoon, K.C., Visvanathan, C, Abeynayaka, A., Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor, *Bioresource Technology* 102 : 5353–5360, **2011**.
- [27] Bridger, G. L., Starostka, R. W., Grace, W. R., Metal ammonium phosphate as fertilizers. *Agric. Food Chem.* 10, 181–188, **1962**.

- [28] Strik, D.P.B.T.B., Domnanovich, A.M., Holubar, P., A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage, *Process Biochemistry* 41 : 1235–1238, **2006**.
- [29] Liao, P. H., Wong, W. T., Lo, K. V., Release of phosphorus from sewage sludge using microwave technology. *J. Environ. Eng. Sci.* 4, 77–81, **2005**.
- [30] Nielsen, H.B., Angelidaki, I., Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition, *Bioresource Technology* 99, 7995–8001, **2008**.
- [31] Damasceno, L.H.S., Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., Zaiat, M., Foresti, E., Effects of feeding time and organic loading in an anaerobic sequencingbatch biofilm reactor (ASBBR) treating diluted whey, *Journal of Environmental Management* 85 : 927–935, **2007**.
- [32] Kaparaju, P., Ellegaard, L., Angelidaki, I., Optimisation of biogas production from manure through serial digestion: Lab-scale and pilot-scale studies, *Bioresource Technology* 100 : 701–709, **2009**.
- [33] Yetilmezsoy, K., Tavuk Çiftliği Atıklarının Havasız Çamur Yataklı Reaktörde Arıtılabilirliği, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2008**.
- [34] Glatz, P., Miao, Z., Rodda, B., Handling and Treatment of Poultry Hatchery Waste: A Review, *Sustainability* 3: 216-237; doi:10.3390/su3010216, **2011**.
- [35] Koutrouli, E.C., Kalfas, H., Gavala, H.N., Ioannis V. Skiada, I.V., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp, *Bioresource Technology* 100 : 3718–3723, **2009**.
- [36] Alvarez, M. A., Mace, S., Llabres, P., Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives, *Bioresource Technology* 74 : 3-16, **2000**.
- [37] Kongjan, P., O-Thong S., Angelidaki, I., Performance and microbial community analysis of two-stage process with extreme thermophilic hydrogen and thermophilic methane production from hydrolysate in UASB reactors, *Bioresource Technology* 102 : 4028–4035, **2011**.
- [38] Walker, M., Iyer, K., Heaven, S., Banks, C.J., Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings, *Chemical Engineering Journal* 178 : 138– 145, **2011**.
- [39] Liu, G., Z., R., El-Mashad, H.M., Dong, R. Liu, X., Biogasification of Green and Food Wastes Using Anaerobic-Phased Solids Digester System, *Appl Biochem Biotechnol* DOI 10.1007/s12010-011-9322-z., **2011**.
- [40] Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D.J., Delgenès, J.P., Steyer, J.P., Ferrer, I., Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review, *Journal of Hazardous Materials* 183 : 1–15, **2010**.

- [41] Liao, P. H., Wong, W. T., Lo, K. V., Advanced oxidation process using hydrogen peroxide/microwave system for solubilization of phosphate. *J. Environ. Sci. Health (Part A, 40)*, 1753–1761, **2005**.
- [42] Chan, Y.J., Chong, M.F., Law, C.L., Hassell, D.G., “A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater”, *Chemical Engineering Journal* 155 : 1–18, **2009**.
- [43] Tomazovic, B., Tatjana, C., Sijaric, G., The properties of the NH₄-Clinoptilolite Part-1, *Zeolites*, 16 : 301-308, **1996**.
- [44] Wang, X., Yang, G., Feng, Y., Ren, G., Han, X., Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw, *Bioresource Technology* 120 : 78–83, **2012**.
- [45] Deng, L., Chen, H., Chen, Z., Liu, Y., Pu, X., Song, L., Process of simultaneous hydrogen sulfide removal from biogas and nitrogen removal from swine wastewater, *Bioresource Technology* : 5600–5608, **2009**.
- [46] Rasi, S., Läntelä, J., Rintala, J., Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review, *Energy Conversion and Management* 52 : 3369–3375, **2011**.
- [47] Chasnyk, O., Solowski, G., Shkarupa, O., Historical, technical and economic aspects of biogas development: Case of Poland and Ukraine, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 227-239, **2015**.
- [48] Tippayawong, N., Thanompongchart, P., Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor, *Energy* 35 : 4531-4535, **2010**.
- [49] Osorio, F., Torres, J.C., Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production, *Renewable Energy* 34 : 2164–2171, **2009**.
- [50] Chen, W., Ye, S., Sheen, H., Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment, *Applied Energy*, 93, 237-244, **2012**.
- [51] Lu, X., Xi, B., Zhang, Y., Angelidaki, I., Microwave pretreatment of rape straw for bioethanol production: focus on energy efficiency. *Bioresource Technol*, 102:7937–40, **2011**.
- [52] Ren, J. L., Sun, R. C., Liu, C. F., Chao, Z. Y., Luo, W., Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse. *Polym Degrad Stabil*, 91:2579–87, **2006**.
- [53] Sun, J. X., Sun, X. F., Sun, R. C., Fowler, P., Baird, M. S., Inhomogeneities in the chemical structure of sugarcane bagasse lignin. *J Agr Food Chem*, 51:6719–25, **2003**.

- [54] Font-Palma, C., Characterisation, kinetics and modelling of gasification of poultry manure and litter: An overview, *Energy Conversion and Management* 53 : 92–98, **2012**.
- [55] Rubia, M.A., Walker, M., Heaven, S., Banks, C.J., Borja, R., Preliminary trials of in situ ammonia stripping from source segregated domestic food waste digestate using biogas: Effect of temperature and flow rate, *Bioresource Technology* 101 : 9486–9492, **2010**.
- [56] Lasekan, A., Abu Bakar, F., Hashim, D., Potential of chicken by-products as sources of useful biological resources, *Waste management*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.08.001>, **2012**.
- [57] Kendir E., Ugurlu A. (2018). A comprehensive review on pretreatment of microalgae for biogas production. *International Journal of Energy Research*, 1-21. DOI: 10.1002/er.4100, **2018**.
- [58] Cantrell, K.B., Ducey, T., Ro, K.S., Hunt, P.G., Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities, *Bioresource Technology* 99: 7941–7953, **2008**.
- [59] Luo, G., Xie, L., Zou, Z., Wang, W., Zhou, Q., Shim, Z., Anaerobic treatment of cassava stillage for hydrogen and methane production in continuously stirred tank reactor (CSTR) under high organic loading rate (OLR), *International journal of hydrogen energy* 35 : 11733 -11737, **2010**.
- [60] Bozkurt, S., Evsel Nitelikli Katı Atıkların Geri Dönüşüm Olasılıkları ve Bertaraf Yöntemlerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, **2012**.
- [61] Salminen, E.A., Rintala, J.A., 2002, Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading, *Water Research* 36 :3175–3182, **2010**.
- [62] Liu, Z. G., Zhou, X.F., Zhang, Y.L., Zhu, H.G., Enhanced anaerobic treatment of CSTR-digested effluent from chicken manure: The effect of ammonia inhibition, *Waste Management* 32 : 137–143, **2012**.
- [63] Boe, K., Batstone, D. J., Steyer, J., Angelidaki, I., State indicators for monitoring the anaerobic digestion process, *Water Res.* 44, 5973-5980, **2010**.
- [64] Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Mavris, V., Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure, *Renewable Energy* 32 : 2147–2160, **2007**.
- [65] Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Christopoulou, N., Goumenaki, M., Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by co-digesting with diluted poultry-manure, *Applied Energy* 84 : 646–663, **2007**.
- [66] Chan, I., Srinivasan, A., Liao, P. H., Lo, K. V., Mavinic, D. S., Atwater, J., Thompson, J. R., The Effects of Microwave Pretreatment of Dairy Manure on Methane Production, *Natural Resources*, 4, 246-256, **2013**.

- [67] Lo, K. V., Liao, P., Microwave Enhanced Advanced Oxidation in the Treatment of Dairy Manure, Microwave Heating; In Tech, Open Access Publisher, Rijeka, **2011**.
- [68] Sierra-Alvarez, R., Lettinga, G., The Methanogenic Toxicity of Wastewater Lignin and Lignin Related Compounds, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 34 (4), 443-455, **1991**.
- [69] Sarkar, N., Ghosh, S.K., Bannerjee, S., Aikat, K., Bioethanol production from agricultural wastes: An overview, Renewable Energy 37 : 19-27, **2012**.
- [70] Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources, Bioresource Technology 99 - 7928–7940, **2008**.
- [71] Karadag, D., Koç, Y., Turan, M., Armagan, B., Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite, Journal of Hazardous Materials B136 : 604–609, **2006**.
- [72] Parawira, W., Read, J.S., Mattiasson, B., Björnssona, L., Energy production from agricultural residues: High methane yields in pilot-scale two-stage anaerobic digestion, Biomass and Bioenergy, 32 : 44–50, **2008**.
- [73] Abouelenien, F., Nakashimada, Y., Nishio, N., Dry mesophilic fermentation of chicken manure for production of methane by repeated batch culture, Journal of Bioscience and Bioengineering : 107 No. 3, 293–295, **2009**.
- [74] Arcoya, A., Gonzalez, J.A., Llabre, G., Seona, X.L., Travieso, N., Role of the counteractions on the molecular sieve properties of a clinoptilolite, Microporous Materials, 7 : 1-13, **1996**.
- [75] Kelleher, B.P., Leahy, J.J., Henihan, A.M., O'Dwyer, T.F., Sutton, D., Leahy, M.J., Advances in poultry litter disposal technology – a review, Bioresource technology, 83: 27-36, **2002**.
- [76] Liu, K., Tang, Y.Q., Matsui, T., Morimura, S., Wu, X.L., Kida, K., Thermophilic anaerobic co-digestion of garbage, screened swine and dairy cattle manure, Journal of Bioscience and Bioengineering, VOL. 107 No. 1, 54–60, **2009**.
- [77] Niu, Q. Qiao, W., Qiang, H, Hojo, T, Li, Y., Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: Stability, inhibition and recovery, Bioresource Technology 137, 358–367, **2013**.
- [78] Bjornsson, L., Murto, M., Mattiasson, B., Evaluation of parameters for monitoring an anaerobic co-digestion process, Applied Microbiology and Biotechnology 54, 844-849, **2000**.
- [79] Vavilin, V. A. and Angelidaki, I., Anaerobic degradation of solid material: Importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model, Biotechnology and Bioengineering, 89,(1), 113-122, **2005**.

- [80] Rasi, S., Veijanen, A., Rintala, J., Trace compounds of biogas from different biogas production plants, *Energy* 32 : 1375–1380, **2007**.
- [81] EPA, Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, Compendium Method 10-2.4, Calculations for standard volume, U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH, **1999**.
- [82] Abdel-Hadi, M. A., A simple apparatus for biogas quality determination, *Misr J. Ag. Eng., Biological engineering* 25 (3): 1055- 1066, **2008**.
- [83] Ergüder, T.H., Güven, E., Demirer, G.N., Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors, *Process Biochemistry* 36 : 243–248, **2000**.
- [84] APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the examination of water and wastewater, Seventeenth Edition, Washington, DC, **2005**.
- [85] Montalvo S., Guerrero, L., Borja, R., Sanchez, E., Milan, Z., Cortes, I., Rubia, M.A., Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review, *Applied Clay Science* 58 : 125–133, **2012**.
- [86] Başpınar, A.B., Türker, M., Hocalar, A., Öztürk, İ., Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: Integration of sulphide and nitrogen removal, *Process Biochemistry* 46 : 916–922, **2011**.
- [87] Cavinato, C., Fatone, F., Bolzonella, D., Pavan, P., Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences, *Bioresource Technology* 101 : 545–550, **2010**.
- [88] Doğan, I., Sanin, D., Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method, *Water Research*, 43, 2139-2148, **2009**.
- [89] Motasem, F., Afzal, M. T., A review on the microwave-assisted pyrolysis technique, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317-330, **2013**.
- [90] Huang, Y., Chiueh, P., Lo, S., A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Sustainable Environment Research*, 26, 103-109, **2016**.
- [91] Converti, A., Oliveira, R.P.S., Torres, B.R., Lodi, A., Zilli, M., Biogas production and valorization by means of a two-step biological process, *Bioresource Technology* 100 : 5771–5776, **2009**.
- [92] Dalkılıç, K. ve Uğurlu A., Biogas production from chicken manure at different organic loading rates in a mesophilic-thermophilic two stage anaerobic system, *J Biosci Bioeng. Sep*;120(3):315-22, **2015**.
- [93] Goel, B., Pand, D.C., Kishore, V.V.N., Two-phase anaerobic digestion of spent tea leaves for biogas and manure generation, *Bioresource Technology*, 80:153-156, **2001**.

- [94] Angelidaki, I., Sanders, W., Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 3, 117-129, **2004**.
- [95] Mustaq, F., Mat, R., Ani, F. N., A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuelproduction, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 555-574, **2014**.
- [96] Abouelenien, F., Fujiwara, W., Namba, Y., Namba, Y., Kosseva, M., Nishio, N., Nakashimada, Y., Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia by biogas recycle, *Bioresource Technology*, 101; 6368-6373, **2010**.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Emine Çağla ÇİLİNGİR
Doğum Yeri : İstanbul
Medeni Hali : Evli
E-posta : cilingircagla@gmail.com
Adresi : Hacettepe Üni. Çevre Müh. Bölümü Beytepe/ANKARA

Eğitim

Lise : Suadiye Hacı Mustafa Tarman Lisesi, 2008
Lisans : İstanbul Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2012
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2018
Doktora :

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, ileri seviyede.

İş Deneyimi

Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği A.B.D., 2013- Halen

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 28/06/2018

Tez Başlığı / Konusu: Mikrodalga Destekli Asit ve Alkali Ön Arıtımın Tavuk Atıklarından Biyogaz Üretimine Etkisi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 83 sayfalık kısmına ilişkin, 25/06/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6'dır.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1—Kaynakça hariç
- 2—Alıntılar hariç/dâhil
- 3—5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Adı Soyadı: Emine Çağla Çilingir

Öğrenci No: N14123057

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği A.B.D.

Programı: Yüksek Lisans

Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

Tarih ve İmza

28/06/2018
Emine Çağla Çilingir

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU

(Unvan, Ad Soyad, İmza)