T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BÜYÜK ÖLÇEKLİ BİYOGAZ TESİSİNDEKİ BİYOMETAN ÜRETİM POTANSİYELİNİN VE KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Burcu SEKMEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Biyomühendislik Programı

Danışman

Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Haziran, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BÜYÜK ÖLÇEKLİ BİYOGAZ TESİSİNDEKİ BİYOMETAN ÜRETİM POTANSİYELİNİN VE KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Burcu SEKMEN tarafından hazırlanan tez çalışması 08.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı, Biyomühendislik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hanzade AÇMA, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Büyük Ölçekli Biyogaz Tesisindeki Biyometan Üretim Potansiyelinin ve Kinetiğinin İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Burcu SEKMEN

İmza

Aileme

ve

yoldaşıma..

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, benden yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN'e,

Görüş ve düşüncelerinin yanı sıra laboratuvar çalışmalarında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, yol gösteren, tezimin tamamlanmasında çalışmalarıma yardımcı olan doktora öğrencisi Yüksek Biyomühendis Anıl Tevfik KOÇER'e,

Tezimde kullanmak üzere işletmesinden hammadde temini etmemi sağlayan, deneysel çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için laboratuvarlarından yararlanmama imkan veren Renesco Enerji'ye,

Her zaman yanımda olan ve desteklerini benden esirgemeyen arkadaşlarıma, yoldaşıma ve aileme, sonsuz sevgileri ve sabırları için teşekkür ederim.

Burcu SEKMEN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ x
ÖZET xi
ABSTRACT xiii
1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı..... 2
1.3 Hipotez … 3

2 BİYOKÜTLE 4

2.1 Biyokütle 4
2.2 Biyokütle Bileşeni 5

2.2.1 Selüloz……7
2.2.2 Hemiselüloz……7
2.2.3 Lignin…….. ……...8
2.2.4Ekstraktifler……9

2.3 Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri 10

2.3.1 Fiziksel Süreçler……..11
2.3.2 Biyolojik ve Biyokimyasal Süreçler……...……..12
2.3.3 Termokimyasal Süreçler……..……13

2.4 Biyoyakıtlar 14

3 BİYOGAZ 17

3.1 Biyogazın Tanımı..... 17
3.2 Biyogaz Üretiminin Avantajları..... 20
3.3 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Hammadde Kaynakları..... 21
3.4 Biyogaz Üretim Aşamaları..... 23

3.4.1 Hidroliz…….……...23
3.4.2 Asetik Asit Oluşumu…….……..23
3.4.3 Metan Oluşumu……..24

3.5 Biyogaz Üretimini Etkileyen Faktörler 26

3.5.1 Atığın Karakterizasyonu……..27

3.5.2 Sıcaklık…….. ……..29
3.5.3 Sistemin pH Değeri……..30
3.5.4 Karıştırma Etkisi……..…….31
3.5.5 C/N Oranı……..……..32
3.5.6 Organik Yükleme Hızı……..……33
3.5.7 Hidrolik Bekletme Süresi……..……33
3.5.8 Toksisite……..……34

3.6 Kinetik Modelleme..... 36

3.6.1 Birinci Dereceden Model……..……36
3.6.2 Modifiye Gompertz Modeli……..……36
3.6.3 Lojistik Modeli……..……37
3.6.4 Cone Modeli…… ……38

3.7 Literatür Taraması 38

4 MATERYAL VE METOT 42

4.1 Hayvansal Atıkların Temini ve Karakterizasyonları..... 42

4.1.1 Toplam Katı Madde Tayini……..……..43
4.1.2 Uçucu Katı Madde Tayini…… ……..44
4.1.3 pH ve İletkenlik Analizi……..…..45
4.1.4 FOS/TAC Analizi……..…..46

4.2 Biyometan Üretim Sistemi 47

5 BULGULAR VE TARTIŞMA 49

5.1 Hammadde Karakterizasyonu 49

5.1.1 Toplam Katı Madde ve Uçucu Katı Madde Analizi Sonuçları……49
5.1.2 pH ve İletkenlik Ölçümü……..……..50
5.1.3 FOS/TAC Analizi……..……51

5.2 Küçük Ölçekli Biyogaz Üretim Sonuçları..... 52

5.2.1 Kümülatif Metan Üretimi……..……..52
5.2.2 Kinetik Modelleme……..53

5.3 Büyük Ölçekli Biyogaz Üretim Sonuçları..... 55

6 SONUÇ VE ÖNERİLER 58
KAYNAKÇA 61
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 67

SİMGE LİSTESİ

β	Beta
g	Gram
kg	Kilogram
kcal	Kilo Kalori
kmol	Kilomol
kWh	KiloWatt Saat
λ	Lambda
L	Litre
mj	Mega Joule
MW	Megawatt
m	Metre
μS	Mikrosaniye
mg	Miligram
Mm	Milimetre
s	Saniye
˚C	Santigrat Derece
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

BEPA	Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası
FOS	Flüchtige Organische Säuren
HBS	Hidrolik Bekletme Süresi
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
OLR	Organic Loading Rate
Ppm	Parts Per Million
TAC	Totales Anorganisches Carbonat
TEP	Ton Eşdeğer Petrol
TKM	Toplam Katı Madde
TS	Total Solid
TUKM	Toplam Uçucu Katı Madde
TÜİK	Türkiye İstatik Kurumu
TW	Terawatt
VFA	Volatile Fatty Acid
VS	Volatile Solid

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Biyokütlenin temel bileşenleri……6
Şekil 2.2 Selülozun yapısı ……7
Şekil 2.3 Tipik bir hemiselüloz olan ksilanın molekül yapısı……7
Şekil 2.4 Hemiselülozun genel yapısı……8
Şekil 2.5 Ligninin yapısı……9
Şekil 2.6 Biyokütle dönüşüm teknolojileri……10
Şekil 2.7 Biyolojik ve biyokimyasal işlemler ve elde edilen ürünler……12
Şekil 3.1 Biyogaz üretimin şeması……19
Şekil 3.2 Asetojen ve metanojen kademeleri……24
Şekil 3.3 Biyogaz oluşumunun aşamaları……25
Şekil 3.4 Mikroorganizma türlerinin büyüme hızları……30
Şekil 4.1 Büyük ölçekli biyogaz tesisi……42
Şekil 4.2 Hassas terazi……43
Şekil 4.3 Etüv……44
Şekil 4.4 Kül fırını……45
Şekil 4.5 İletkenlik ölçer……46
Şekil 4.6 pH metre……46
Şekil 4.7 FOS/TAC cihazı……47
Şekil 4.8 Deney düzeneği……47
Şekil 4.9 5 litrelik anaerobik çürütücü……48
Şekil 5.1 Kümülatif biyogaz üretimi……53
Şekil 5.2 Modifiye gompertz model grafiği……55
Şekil 5.3 Birinci dereceden model grafiği……55

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Farklı biyoyakıt nesilleri: hammaddeleri, dönüşüm teknlojileri ve ürünleri……..……....16
Tablo 3.1 Biyogazın temel bileşenleri……....17
Tablo 3.2 Biyogazın karakterizasyonu……..……18
Tablo 3.3 Biyogaz ve doğalgazın özellikleri……....19
Tablo 3.4 Hayvan cinsine göre yıllık oluşturacakları yaş gübre ve biyogaz miktarları…….……...22
Tablo 3.5 Anaerobik bakteriler tarafından kullanılan substratlar ve ürünler ….26
Tablo 3.6 Hayvan atıklarının fiziksel özellikleri ……....28
Tablo 3.7 Hayvan gübrelerinin kimyasal bileşimi ……....28
Tablo 3.8 Hayvansal atıkların katı madde miktarları ve biyogaz verimleri……...26
Tablo 3.9 Anaerobik bozunma proseslerinde zararlı maddeler ve zararlı konsantrasyonları…….……....35
Tablo 4.1 FOS/TAC oranının değerlendirilmesi için kurallar ……..…46
Tablo 5.1 Numunelerin toplam katı (TS) ve uçucu katı (VS) içerikleri ……..…49
Tablo 5.2 Hammadde karışımına anaerobic fermantasyondan önce ve sonra uygulanan analiz sonuçları……...50
Tablo 5.3 Sıvı büyükbaş gübresi pH ve iletkenlik değerleri ……..51
Tablo 5.4 Anaerobik fermantasyon öncesi ve sonrası pH ve iletkenlik değerleri……...51
Tablo 5.5 Anaerobik fermantasyon sonrası FOS/TAC değerleri ……...52
Tablo 5.6 Organik atıkların toplam biyogaz verimleri……..……52
Tablo 5.7 Kinetik modelleme denklemleri ……....54
Tablo 5.8 Kinetik modelleme parametreleri ……...…...54
Tablo 5.9 Organik atıkların % hacimsel gaz içerikleri……..…....56

ÖZET

Büyük Ölçekli Biyogaz Tesisindeki Biyometan Üretim Potansiyelinin ve Kinetiğinin İncelenmesi

Burcu SEKMEN

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Enerji maliyetlerinde meydana gelen artışlar, yabancı enerji kaynaklarına gün geçtikçe bağımlı olunması ve sera gazı emisyonlarını azaltmaya ait hedefler düşünüldüğünde yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin son zamanlarda artış gösterdiği görülmektedir. Biyogaz da yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütleden elde edilmekte olup insan sağlığı için tehdit oluşturan organik atıkların elektrik ve ısı enerjisine dönüştürülmesini sağlamaktadır.

Bu tez çalışmasında büyük ölçekli biyogaz tesisinden temin edilen hayvansal atıkların biyometan üretim potansiyeli belirlenmiş ve biyogaz kinetiği parametreleri hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda sıvı büyükbaş hayvan gübresinin toplam katı (TS) oranı %5, uçucu katı (VS) oranı %60 pH değeri 7,2; katı büyükbaş hayvan gübresinin TS oranı %18, VS oranı %65; tavuk gübresinin TS oranı %28, VS oranı %75 olarak hesaplanmıştır. Anaerobik fermantasyon öncesi TS oranı %8,08, VS oranı %71,8, pH değeri 7,46; anaerobik fermantasyon sonrası TS oranı %5,72, VS oranı %60,5, pH değeri 8,25 olarak hesaplanmıştır. Anaerobik fermantasyon sırasında FOS/TAC analizi yapılmış ve FOS/TAC değeri 0,358 olarak bulunmuştur. 5 L'lik anaerobik çürütücüde gerçekleştirilen biyolojik

metan üretim potansiyeli belirleme analizlerinde, üretilen biyogaz hacminin 15. Günde 2246,8 mL, biyogaz veriminin ise 15. Günde 649,25 mL/gVS olduğu görülmüştür.

Elde edilen bu veriler kullanılarak Modifiye Gompertz ve Birinci Dereceden kinetik modellerin deneysel verileri incelenmiş ve kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Modifiye Gompertz modelinde P=685,39 mL/gVS, R_m=143,39 $mLgVS^{-1}$ d^{-1}, λ=2,45 gün olarak hesaplanmıştır. Birinci Dereceden kinetik modelde P=935 mL/gVS; k=0,098 olarak hesaplanmıştır. Modellerin doğruluğunu değerlendirmek için korelasyon katsayısı (R^2) ve tahmini standart hatası (SEE) hesaplanmıştır. Modifiye Gompertz modelinde R^2=0,999 SEE= 10,8; Birinci Dereceden model için R^2=0,954 SEE= 81,8 olarak hesaplanmıştır. Büyük ölçekli biyogaz üretimi sonucunda elde edilen biyogazın hacimsel gaz içerikleri incelenmiş ve ortalama %52,9 CH_4, %41,2 CO_2, %0,8 O_2, 482,9 ppm H_2S olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, metan içeriğinin yüksek olması nedeniyle biyogazın oldukça iyi kalitede olduğu ve yakma sistemlerinde kolaylıkla değerlendirilebileceği anlaşılmıştır. Ayrıca atıkları karıştırarak kullanmanın biyogaz verimini arttırdığı söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir enerji, biyogaz, anaerobik bozunma, atık biyokütle, biyogaz kinetiği

ABSTRACT

Investigation of Biomethane Production Potential and Kinetics in Large-Scale Biogas Plant

Burcu SEKMEN

Department of Bioengineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Didem ÖZÇİMEN

With the increase in energy costs, dependence on foreign energy sources and the desire to reduce greenhouse gas emissions, the interest in renewable energy sources has increased. Biogas is obtained from biomass and enables the conversion of organic wastes that pose a threat to human health into electricity and heat energy.

In this thesis, the biomethane production potential of animal wastes obtained from a large-scale biogas plant was determined and the biogas kinetic parameters were calculated. TS ratio of liquid cattle manure is 5%, VS ratio is 60%, pH 7,2; solid cattle manure has a TS ratio of 18%, a VS ratio of 65%; TS ratio of chicken manure was calculated as 28% and VS ratio as 75%. Before anaerobic fermentation, TS was 8,08%, VS ratio was 71,8%, pH 7,46; After anaerobic fermentation, the TS was 5,72%, the VS ratio was 60,5%, and the pH was 8,25%. During anaerobic fermentation, FOS/TAC was found to be 0,358. It was observed that the volume of biogas produced in the 5 L anaerobic digester was 2246,8 mL on the 15th day, and the biogas yield was 649,25 mL/gVS.

Experimental data of Modified Gompertz and First Order kinetic models were analyzed and kinetic parameters were calculated. P=685,39 mL/gVS in Modified Gompertz model, R_m=143,39 mLgVS^{-1} d^{-1}, λ=2,45 days, P=935 mL/gVS in First Order kinetic model; It was calculated as k=0,098. The volumetric gas contents of the biogas obtained as a result of large-scale biogas production were determined as 52,9% CH_4, 41,2% CO_2, 0,8% O_2, 482,9 ppm H_2S. According to the results obtained, it has been understood that the biogas is of very good quality due to its high methane content and can be easily evaluated in combustion systems. In addition, it can be said that using the waste by mixing increases the biogas yield.

Keywords: Renewable energy, biogas, anaerobic digestion, waste biomass, biogas kinetics

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Artan dünya nüfusuyla birlikte sanayileşmenin boyut değiştirmesi ve insanoğlunun alışılagelmiş yaşam koşullarından farklı olarak yaşam standardını yükseltme isteği enerji ihtiyacının da hızla artmasına neden olmuştur. Günümüzde enerji ihtiyacı, fosil yakıtların meydana getirdiği problemler, hava kirliliğindeki artış, küresel ısınmanın negatif etkileri, yabancı kaynaklara olan bağımlılığın azaltılma isteği ve fosil yakıtların tükenme durumu yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Şuanda dünyamız enerji ihtiyacı %31,2 petrol, %27,2 kömür, %24,7 doğal gaz, %4,3 nükleer, %6,9 hidroelektrik ve %5,7 yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. 2019 yılı ile kıyaslandığında petrolün birincil enerji talebinde azalma olurken doğal gazın talebinde artış gerçekleşmiştir [1]. Ülkemizde de enerji kullanımı için sınırlı rezervler mevcuttur ve enerjinin yaklaşık %60'ı ithal edilmektedir. Ancak ülkemiz yenilenebilir enerji kaynakları açısından oldukça zenginliğe sahipken bu durum uygun şekilde değerlendirilememektedir.

Atıktan enerji elde edilebilen teknolojiler önemli bir atık yönetim adımı olup tüm dünyada kabul görmektedir. Atıktan enerji elde edilmesine yönelik çalışmaların artmasıyla fosil kaynaklardan faydalanmadan enerji üretimi sağlanmakta, depolanan atık miktarı azaltılmakta, depolama alanlarındaki sızıntı suları ile yüzeysel ve yeraltı sularının kirletilmesi önlenmekte, depo gazlarının atmosfere zararlı emisyon sağlaması gibi olumsuz çevresel etkiler en aza indirilmektedir. Çevresel etkiler göz önüne alındığında atık içerisindeki organik kısmın değerlendirilmesi için biyometanizasyon teknolojilerinin kullanılması önemli bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Bu sebeple, organik atıklar olan hayvansal atıkların biyometanizasyon ve kompostlaştırma ile geri kazandırılması, depolanacak olan atığın bertarafı ve çevresel kirliliğin azaltılması açısından önemlidir [2].

Yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin artmasıyla ortaya çıkan, organik atıklardan biyogaz üretimi alternatif bir kaynak olarak görülmektedir. Biyogaz organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından havasız ortamda bozundurulması sonucu oluşan, içerisinde %40-75 CH_4, %25-55 CO_2 ve düşük miktarda H_2S, H_2, CO, ve N_2 bulunduran biyolojik bir proses ürünüdür [3].

Anaerobik çürütme bu tez çalışmasında geri kazanım yöntemi olarak belirlenmiş olup diğer dönüşüm teknolojileri arasında en verimlisi ve hayvansal atıklar için çevreye olumsuz etkisi minimum olan teknolojidir. Bu yöntemle birlikte içerisinde yüksek miktarda metan ve karbondioksit gazına sahip olan biyogaz elde edilmektedir. Elde edilen biyogaz, gaz motorları yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülmekte, aynı zamanda gaz motorundan elde edilen atık ısı, sistemde kullanılmaktadır. Proses sonunda biyogaza ek olarak yüksek kalitede kompost adı verilen organik gübre elde edilmektedir [4]. Biyogaz üretimi ile atıkların bertarafı, elde edilen ürünün toprak iyileştirici olarak ticarileştirilmesi, ısı, elektrik, akaryakıt olarak kullanılması, istihdam sağlaması ve bu sayede ekonomiye katkı sağlaması biyogaz üretiminde hammadde olarak atıkların kullanılmasının önemli avantajları olarak değerlendirilmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı büyük ölçekli biyogaz üretim tesisinden temin edilen hayvansal atıkların biyolojik metan üretim potansiyelini belirlemek ve biyogaz kinetiği parametrelerini hesaplamaktır. Ayrıca Sivas ilindeki biyogaz üretim tesisinden elde edilen biyogaz üretimiyle alakalı verilerin incelenmesi de tezin amaçlarındandır.

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan hayvansal atıklara çeşitli analizler uygulanmış ve hammadde karışımı hazırlanmıştır. Karakterizasyonlar yapıldıktan sonra Yıdız Teknik Üniversitesi, Biyomühendislik Bölümü, Algal Biyoteknoloji ve Biyoproses Laboratuvarında bulunan 5 L'lik anaerobik çürütücüde biyometan üretim potansiyeli belirlenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak Modifiye Gompertz ve Birinci Dereceden kinetik denklemler yardımıyla kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Büyük ölçekli biyogaz üretimi sonucunda elde edilen biyogazın hacimsel gaz içerikleri belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Ülkemizde meydana gelen nüfus artışıyla birlikte sanayileşme ve enerji talebi, her geçen gün artış göstermekte ve yatırımların alternatif enerji kaynaklarına yönelmesinin önemi artmaktadır. Hayvancılığın Türkiye'de yaygın olması ile birlikte hayvansal atıklardan biyogaz elde edilmesi üzerine çalışmalar da artış göstermektedir. Canlı hayvan üretimindeki artışla doğru orantılı olarak organik dışkı meydana gelmekte ve bu dışkıların kontrolünün ve yönetiminin doğru yapılmaması çevre ve sağlık açısından ciddi derecede olumsuzluklar yaratmaktadır. Türkiye İstatistik Kurumunun 2021 yılı verilerine göre Türkiye'de 18.036.117 adet büyükbaş hayvan bulunmaktadır (TÜİK, 2021). Bu verilere göre, Türkiye'de büyükbaş hayvan dışkı miktarı yaklaşık olarak 64.930.021,2 ton/ yıl olmaktadır. Oluşan riskleri ve zararları minimuma indirmek için bu atıkların yönetiminin ve uygulamasının doğru planlanması gerekmektedir.

Bu çalışmada organik gübre olarak kullanılan ancak uzun süren bekletilme süreleri sonunda tarlalara atılarak kullanılabilen hayvansal atıklar hammadde olarak kullanılmıştır. Bu atıklardan anaerobik fermantasyon ile elden edilen biyogazın metan üretim potansiyeli incelenmiş ve biyogaz kinetiği yorumlanmştır. Bu çalışma hayvansal atıklardan biyogaz eldesinde çevreci ve yenilikçi bir yol gösterici olacağı gibi literatüre de önemli bir katkı sağlayacaktır.

2
BİYOKÜTLE

2.1 Biyokütle

Fotosentez ile güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüştürülerek depolamasıyla oluşan ve canlı organizmaların kaynağı olarak gösterilen organik maddelere biyokütle denilmektedir [5]. Fosil yakıt emisyonlarını dengeleme potansiyeline sahip, içsel kimyasal enerji içeren, doğal olarak oluşan, fosil olmayan organik malzeme olan biyokütle, fosil yakıtlara iyi bir alternatiftir [6]. Biyokütle, heterojen ve kimyasal olarak birleştirilmiş yenilenebilir bir kaynaktır. Her zamanki bolluğu, sürdürülebilirliği ve genellikle düşük fiyatı nedeniyle, yenilenemeyen enerji kaynakları için bileşiklerin üretilmesine yönelik olası bir seçenektir [7]. Biyokütlenin kimyasal bileşiminde C, H, O, N ve daha düşük miktarlarda alkali, alkali toprak ve ağır metaller içeren atomlar bulunmaktadır, C ve H içeren fosil hammaddelerle karşılaştırılabilir bir kimyasal bileşime sahiptir [8].

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde yer alan biyokütleden farklı dönüşüm teknolojileri ile enerji, materyal, yakıt ve kimyasal madde üretimi sağlanır [9]. Başlıca biyokütle kaynakları aşağıdaki gibidir;

- **Odun ve Odunsu Biyokütle Kaynakları:** İğne yapraklı veya yaprak döken; anjiyosperm veya jimnosperm; yumuşak veya sert; birçok ağaç türünün gövde, dal, yaprak, talaş, briket, talaş, kereste vb.
- **Otsu ve Tarımsal Biyokütle Kaynakları:** Ot, çiçek, saman (arpa, yulaf, ayçiçeği, buğday vb.), kalıntı çeşitleri (meyve, kabuk, tahıl, tohum, sap, koçan, yem, küspe vb.)
- **Sucul Biyokütle Kaynakları:** Makroalgler (mavi, yeşil, kahverengi, kırmızı), mikroalgler, deniz yosunu, göl otu, su sümbülü vb. [10]
- **Hayvansal Biyokütle Kaynakları:** Sığır, koyun, tavuk gibi hayvanların atıkları, mezbahane atıkları (kan, işkembe vb.)

- **Organik Çöpler, Şehir ve Endüstriyel Atıklardan Elde Edilen Biyokütle Kaynakları:** Kanalizasyon ve dip çamurları, sanayi atıkları, endüstriyel ve evsel atık sular, belediye ve büyük sanayi tesis atıkları [11]
- **Biyokütle Karışımları:** Yukarıdaki çeşitlerden oluşan karışımlar [10]

Biyokütle kaynaklarının elektrik, ısı ve biyoyakıtlar gibi yararlı enerji biçimlerine dönüştürülmesi biyokütle enerjisi olarak değerlendirilmektedir [9]. Biyokütleden; fiziksel ve kimyasal dönüşüm yöntemleri ile katı, sıvı ve gaz biyoyakıtlar meydana gelmektedir.

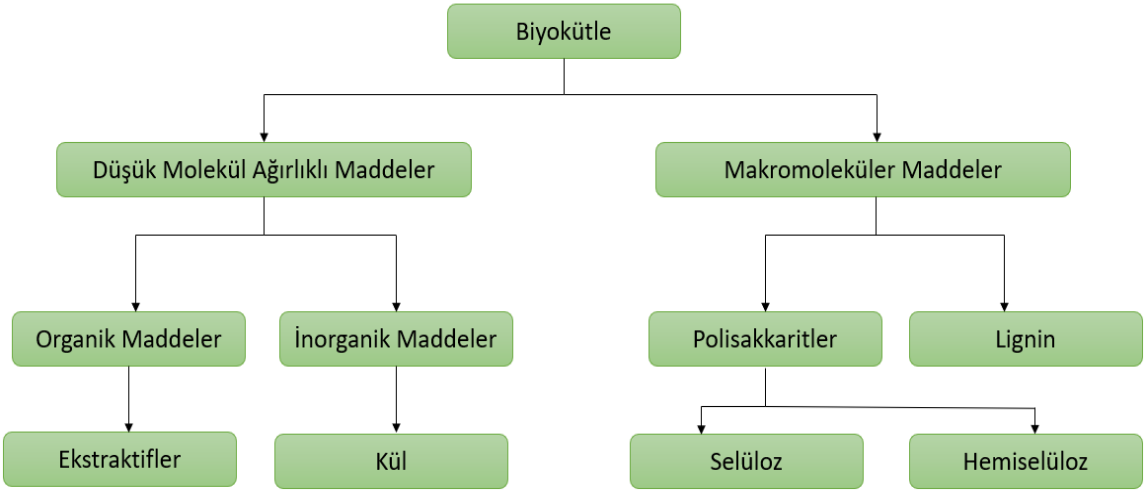
Türkiye'nin kırsal bölgeleri için biyokütle önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Türkiye'de biyokütle kaynaklarından enerji üretimine yönelik çalışmalar 2000'li yıllarda başlamış olup 5346 sayılı Yenilenebilir Enerji Kanunu (YEK) bu aşamada yürürlüğe girmiştir ve özel sektörün desteği ile gelişim göstermektedir [9].

BEPA'nın 2020 yılı verilerine göre Türkiye'de yer alan atıkların toplam enerji eşdeğeri 34.002.549 TEP/yıl olarak belirlenmiştir [9]. Türkiye'de biyokütle atık potansiyelinin yaklaşık olarak 8,6 MTEP ve biyogaz elde edilmesi için kullanılabilecek kaynakların yaklaşık olarak 1,5-2 MTEP olduğu tahmin edilmektedir [11]. Biyokütle kaynakları açısından ükemiz, su kaynakları, tarımsal alanların uygunluğu, iklim şartları ve güneşlenme potansiyelinin yüksek olması sebebiyle büyük bir avantaja sahiptir [12].

2.2 Biyokütle Bileşeni

Biyokütlenin kimyasal içeriği yaklaşık %90-99 oranında üç doğal polimerden oluşmaktadır. Biyokütlenin içeriğinde selüloz, lignin, hemiselüloz ve daha az miktarda inorganik (kül) ve ekstraktif madde yer almaktadır. Bitkisel biyokütle lignoselülozik bir yapıdan oluşmakta olup %40–50 selüloz, %20–30 hemiselüloz, %20-25 lignin ve daha az miktarda ekstraktifler içermektedir [13]. Biyokütlenin temel bileşenleri Şekil 2.1'de yer almaktadır.

Fosil yakıtlar ile kıyaslandığında biyokütle karbonhidrat yapısından dolayı daha fazla oksijen içeriğine sahiptir. Genel olarak kuru biyokütlenin ağırlık yüzdeleri %30-40 oksijen, kül içeriğine göre %30-60 karbon ve %5-6 hidrojenden oluşmaktadır. Azot, kükürt ve klor biyokütle yapısının %1'inden daha az kısmında bulunan bileşenlerdir. Biyokütlenin yapısındaki elementler fazlalık sırasına göre C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al olarak sıralanabilmektedir. Biyokütlenin inorganik bileşenlerini içeren bölümü külden, karbonhidrat olan bölümü selüloz ve hemiselülozdan meydana gelirken karbonhidrat olmayan bölümü ligninden oluşmaktadır. Karbonhidrat kısmında yer alan selüloz ve hemiselüloz bitkiye dayanıklılık sağlarken, karbonhidrat olmayan kısmında yer alan lignin yapıyı bir arada tutmayı sağlamaktadır[14].

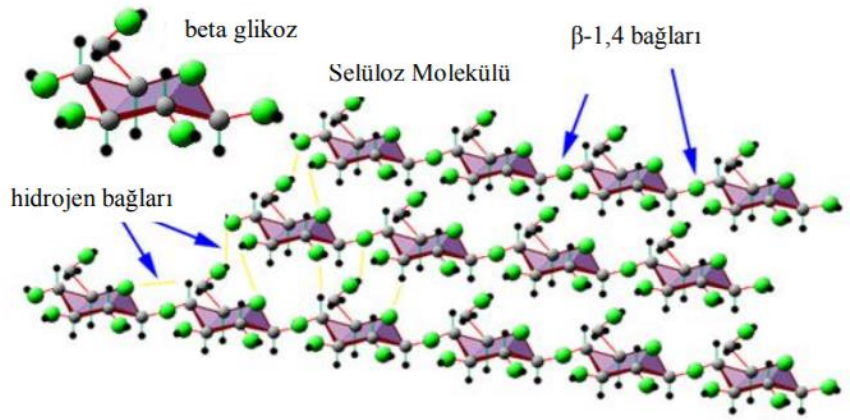


Şekil 2.1 Biyokütlenin temel bileşenleri

Biyokütle, daha küçük birimlerden oluşan büyük yapılı makro moleküler yapılardan meydana gelen polimerlerden oluşmaktdır. Biyokütlenin oluşmasını sağlayan polimerler C-C bağlarını içeren makro moleküllerden meydana gelmektedir. Polimerlerin ana iskeletini C-C bağı oluşturmakta ve C-O, C-H, C-N, C-S ya da diğer elementleri içeren bağlar da bulunabilmektedir [15]. Biyokütledeki uçucu bileşenler maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak yer almakta ve biyokütledeki hidrojen, oksijen atomlarının karbon atomlarına oranı sırasıyla 1,5 ve 0,6 olarak belirlenmektedir [16].

2.2.1 Selüloz

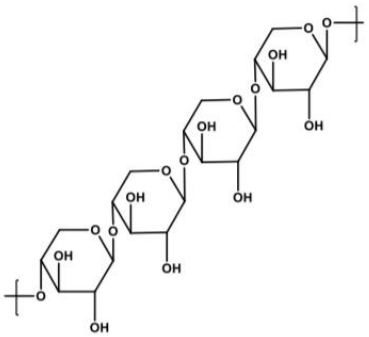
$(C_6H_{10}O_5)_n$ genel formülüne sahip olan selüloz, karasal biyokütlenin hücre çeperinin ana maddesidir, yüksek bir kristal derecesine sahip olup bu özelliği nedeniyle suda çözünmez, enzimlere karşı direnç gösterir ve lignoselülozik malzemelerin en büyük bileşenidir [16][15]. Yapısında %44 karbon, %6,2 hidrojen ve %49 oksijen yer almaktadır [13]. Suda çözünmeme özelliği gösteren selüloz kritikaltı koşullarda kolayca hidroliz olur ve hızlı bir şekilde çözünür [15]. Selülozun yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2 Selülozun yapısı

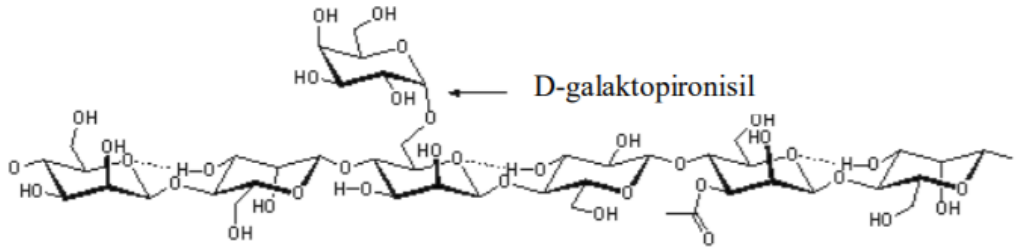
2.2.2 Hemiselüloz

$(C_5H_8O_4)_n$ genel formülüne sahip olan hemiselüloz, selülozun aksine seyreltik alkol çözeltilerinde ve suda çözünebilir [16]. Ksilan hemiselülozun en fazla bulunan türüdür ve ksilanlar yumuşak, sert odunsularda kuru ağırlığın %10-30'unu oluşturmaktadır [17]. Ksilanın molekül yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Tipik bir hemiselüloz olan ksilanın molekül yapısı

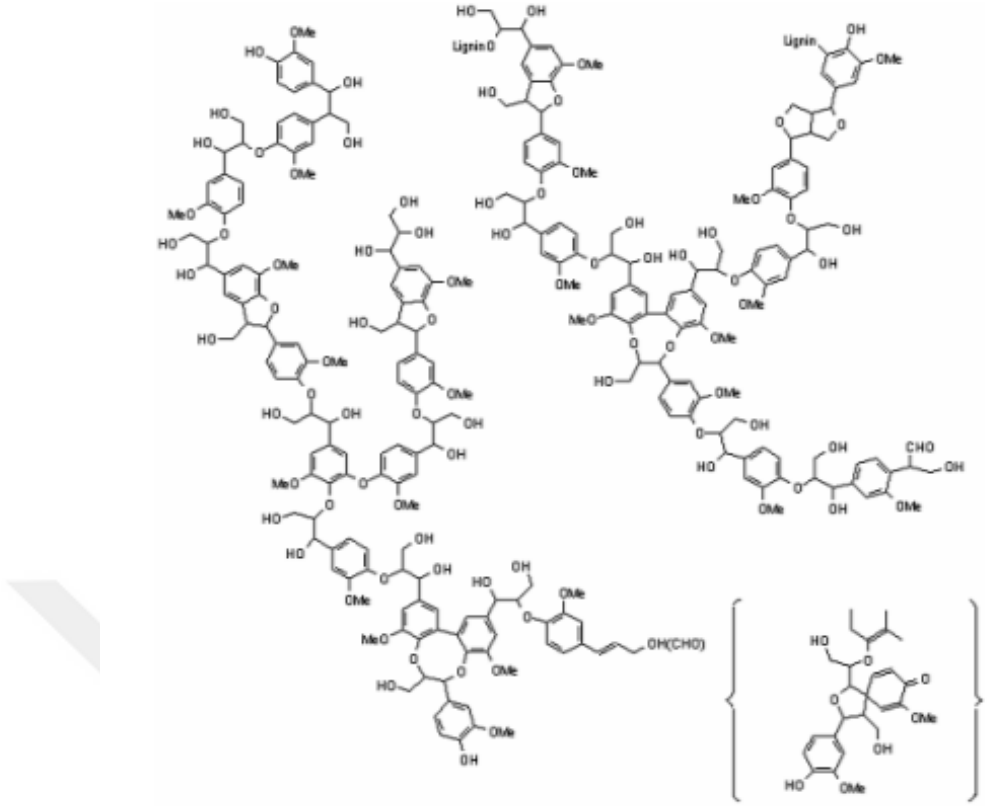
Hemiselülozun selüloza göre molekül ağırlığı daha düşüktür, daha amorf bir yapıya sahip olup hidroliz işlemine karşı daha duyarlıdır ve yüksek çözünürlük gösterir, kimyasal bozulmaya karşı daha duyarlıdır, termokimyasal dönüşüm teknolojilerinde daha fazla gaz ve daha az sıvı ürün verir [14]. Hemiselülozun yapısı Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4 Hemiselülozun genel yapısı

2.2.3 Lignin

Lignin, dünyada bulunan organik karbonun yaklaşık %30'unu meydana getiren heterojen bir aromatik biyopolimer olup selülozdan sonra ikinci en fazla bulunan doğal polimerdir. Bitkilerin hücre duvarlarında ve ağaç dokularında fazla miktarda bulunmaktadır [15]. Odun biyokütlesinin %20-40'ını, bitki biyokütlesinin de %10-40'ını meydana getirmektedir [16]. Ligninin yapısı Şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil 2.5 Ligninin yapısı

Amorf yapıya sahip olan ligninin çözünürlüğü azdır ve hidrofobik özellik göstermektedir. Bitkiler lignini kullanarak yapılarının daha kuvvetli olmasını sağlar, sıvı akışını düzenler, mikroorganizmalara karşı koruma sağlar ve enerji depolar. Lignin bitkilerdeki lifli bileşenlerin temel bağlayıcısıdır. Diğer biyoorganik bileşiklere kıyasla lignin doğal ve biyolojik bozunmaya karşı daha fazla dayanıklılık gösterir. Selüloz ve hemiselülozdan daha fazla enerji içeriğine sahip olan lignin biyokütlenin daha yüksek ısıl değere sahip olmasına neden olur [14]. Ligninin yüksek enerji değerine sahip olmasının sebebi içeriğindeki değerli fenol bileşikleridir [15].

2.2.4 Ekstraktifler

Hücre içinde ve hücre aralarında yer alan boşluklarda bulunan, hücre duvarının yapısına katkı sağlamayan, fazla miktarda kimyasal bileşenden oluşan yapılar ekstraktif maddeler olarak tanımlanır [17].

Ekstraktifler elverişli çözücüler ile alınabilen bileşenler olup polar çözücüler (metilen klorür, su ve alkol) ve apolar çözücüler (toluen ve hekzan gibi) ile

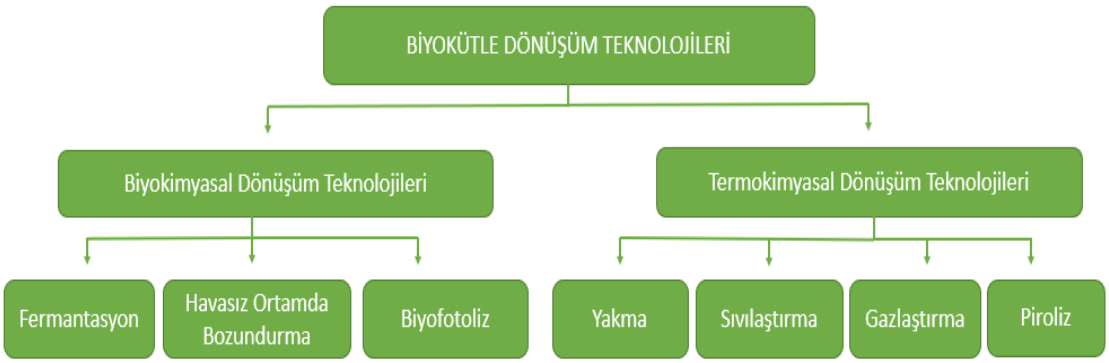
ekstrakte edilirler. Organik ekstraktifler; yağlar, balmumları alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit şekerler, pektinler, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar ve glikositler gibi pek çok kimyasal bileşeni kapsamaktadır [13].

2.3 Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Fosil enerji kaynaklarının yarattıkları çevre sorunlarının çözümünde katı atıklar ve biyokütle önemli bir potansiyele sahiptir. Biyokütle enerji kaynakları, fosil enerji kaynaklarından farklı bazı özellikler taşımaktadır. Enerji elde edilmesinde hammadde olarak kullanılan biyokütle, fosil yakıtlara göre aşağıda verilen dezavantajları içermektedir;

- Biyoyakıtlar düşük enerji içeriğine sahiptir.
- İçeriğindeki yüksek nem; yanmayı önleme, yanma esnasında meydana gelen yüksek enerji kaybı ve depolama esnasında oluşan çürüme gibi beklenmedik olaylara sebep olur.
- Düşük yoğunluklu ve daha hacimli oldukları zaman taşıma, depolama ve yakma sırasında bazı olumsuzluklara sebep olurlar.
- Biyokütle heterojen bir yapıya sahiptir [17].

Fiziksel süreçler ve dönüşüm teknolojileri ile biyokütlenin negatif özellikleri minimuma indirilebilmektedir. Biyokütle dönüşüm teknolojileri ile, fosil yakıtlara alternatif olan daha kullanışlı, daha değerli katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde edilmektedir. Şekil 2.6'da biyokütleye uygulanan dönüşüm teknolojileri verilmiştir;



Şekil 2.6 Biyokütle dönüşüm teknolojileri

2.3.1 Fiziksel Süreçler

Fiziksel süreçler ile biyokütlenin bazı olumsuz özellikleri ortadan kaldırılarak daha kullanışlı ve değerli biyoyakıtların elde edilmesine olanak sağlar. Fiziksel süreçler;

- Kurutma
- Parçacık Boyutunun Küçültülmesi
- Özütleme
- Peletleme ve Briketleme olarak dört ana başlıkta incelenebilir.

2.3.1.1 Kurutma

Suyun biyokütleden uzaklaştırılması işlemi kurutma olarak tanımlanmaktadır [16]. Biyokütlenin bozulmadan uzun süre depolanabilmesi için kurutma işlemi uygulanır [14]. En basit kurutma yöntemi biyokütlenin açık havada güneş ile kurutulmasıdır fakat açık havada kurutma yetersiz görülür ise püskürtmeli kurutma uygulanır [16]. Sıcak hava yardımıyla kurutma, güneş ile kurutma, vakum ile kurutma, mikrodalga ve rotarikurutma gibi kurutma çeşitleri bulunmaktadır [14].

2.3.1.2 Parçacık Boyutunun Küçültülmesi

Kuru biyokütlenin büyüklüğü proseste kullanılmadan önce miller, bıçaklar, bilyeler yardımıyla öğütme teknikleri ile istenilen parçacık büyüklüğüne getirilir [14].

2.3.1.3 Özütleme

Polar olmayan çözücüler, reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar bitkilere uygulanan özütleme işlemi sonucunda elde edilir, polar çözücüler ve fenolik maddeler kazanılır [16].

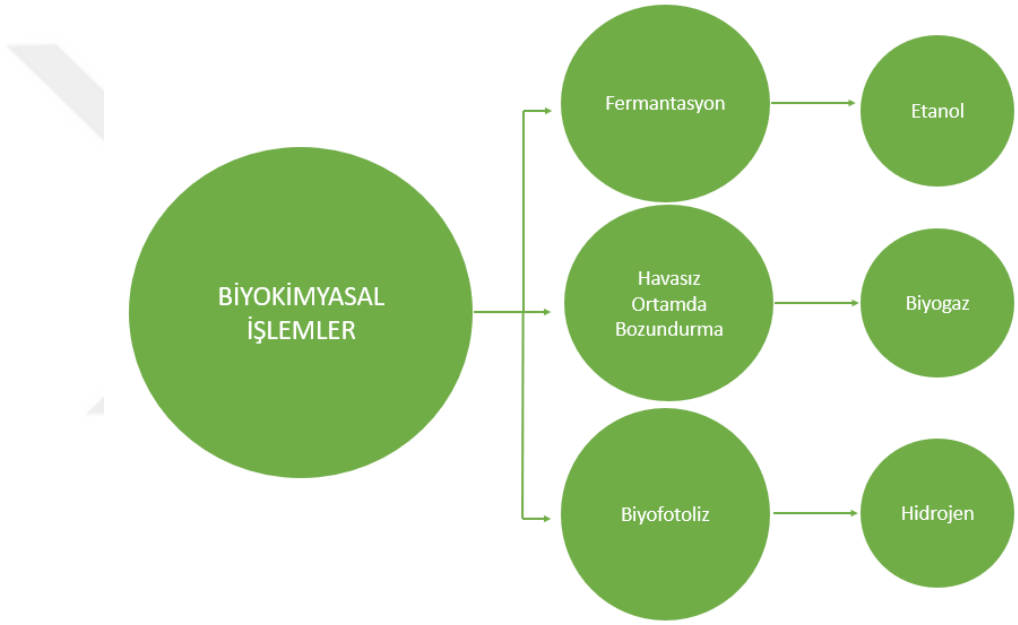
2.3.1.4 Peletleme ve Briketleme

Hayvan yemine benzeyen, küçük, silindirik bir yapıda olan genellikle 6−12 mm çapında ve 10−30 mm uzunluğundaki biyokütleye pelet denir. Peletin basınç uygulanarak daha küçük boyutlara getirilmesine peletleme denir. Peletlerin boyutu briketlere oranla daha küçüktür. Odun talaşı, odun yongaları, ağaç kabuğu, tarımsal ürünler, tahıl sapları, fındık, badem, ceviz kabukları, artık kağıt,

mısır koçanları, pancar küspesi, ayçiçeği çenekleri, kurumuş zeytin, kiraz çekirdekleri, soya fasulyesi gibi ürünler pelet üretiminde kullanılır [18]. Briketleme işlemi ise yeterince parçalanmış malzemenin 25 mm çap'tan daha büyük boyutlarda sıkıştırılmasıyla gerçekleşir. Briketlenme ile biyokütlenin yoğunluğu 100-200 kg/m^3'den 1200 kg/m^3'e çıkmaktadır [19].

2.3.2 Biyolojik ve Biyokimyasal Süreçler

Biyokütleye uygulanan biyolojik ve biyokimyasal işlemler; fermantasyon, havasız ortamda bozundurma ve biyofotoliz olarak üçe ayrılır. Bu işlemler sırasında elde edilen ürünler Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7 Biyolojik ve biyokimyasal işlemler ile elde edilen ürünler

Glikoz, fruktoz ve sükroz gibi şekerlerin hücresel enerjiye dönüştürülmesi ve yan ürün olarak etanol ile karbondioksitin üretilmesiyle meydana gelen biyolojik süreç fermantasyon olarak adlandırılır [20].

Organik atıkların havasız ortamda farklı mikroorganizmalar vasıtasıyla bozundurulması işlemi ile yanıcı bir gaz karışımı oluşur ve bu biyogaz karışımı; zengin metan içeriğine sahiptir, biyokütle içerisinde bulunan sülfürlü bileşikler hidrojen sülfide ve azotlu bileşikler de amonyağa dönüşmektedir. Anaerobik fermantasyon üç aşamada meydana gelmekte olup bu aşamalar sırasıyla hidroliz, asit oluşum ve metan oluşum fazları olarak sıralanabilir. Çürütme işlemi iki çeşit bakteri ile gerçekleşmektedir ve bu bakteriler mezofilik (30-40˚C) ve termofilik

bakterilerdir (50-55˚C). Sıcaklığa bağlı olarak ortalama bekletme süreleri 12-25 gün arasında değişmektedir. Biyogaz oluşumunda çeşitli hammaddeler kullanılmakta olup bu hammaddeler; hayvansal atıklar, bitkisel atıklar, organik içerikli evsel atıklar, şehir ve endüstriyel atıklar vb. olarak söylenebilir [21].

Siyanobakterilerin ve yeşil mikroalglerin, suyu özel koşullarda güneş ışığı ile moleküler hidrojen ve oksijene ayırması işlemine biyofotoliz denilmektedir [22].

2.3.3 Termokimyasal Süreçler

Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm teknolojileri doğrudan yakma, karbonizasyon ve piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırmadır. Bu yöntemler ile çeşitli ürünler elde edilmektedir.

2.3.3.1 Doğrudan Yakma

Yakma, biyokütle enerjisinin buhar çevrimleri ile ısı veya elektrik enerjisine dönüşümünü sağlar. Yakma işleminin ısıl verimi biyokütlenin nem oranına göre değişiklik gösterir. Enerji üretiminde hammadde olarak kullanılan biyokütlenin nem oranı %50'yi geçmemelidir; yoksa biyokütlenin ısıl değeri, nemi buharlaştırmak için kullanılan ısıdan daha düşük miktarda olabilir. %50 oranında neme sahip olan bir biyokütlenin, %25 hava fazlası ile gerçekleşen yakma işlemi için ısıl verimi yaklaşık %20-22 olur [23].

2.3.3.2 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma işleminde çözücü türlerinin etkisi önemli derecede vardır. Bu yöntem, siklik karbonatlar, fenol, iyonik sıvılar, hidrojen-verici çözücüler ve polihidrik alkoller gibi pek çok çözücü vasıtasıyla gerçekleştirilir. Çeşitli çözücüler kullanılarak gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde lignoselülozik bileşenler yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olan yüksek reaktiviteye sahip daha az molekül ağırlığına sahip bileşiklere dönüştürülür [24].

2.3.3.3 Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütleden enerji geri kazanımı için kullanılan teknolojilerden biridir. Karbonlu malzemeleri sentez gazına (veya singaza, esas olarak da hidrojen, karbonmonoksit ve metan karışımına), kül ve biyokömürden oluşan katı bir yan ürüne dönüştürmek için biyokütle malzemelerinin oksijenle sınırlı bir

ortamda yanmasını ifade eder. Konvansiyonel gazlaştırma için gereken ısı, hammaddenin yanması ile sağlanır [25].

Gazlaştırma, 800-900 °C sıcaklık aralığında biyokütlenin kısmi oksidasyonu ile meydana gelen ve yakılabilir bir gaz karışımı oluşmasını sağlayan termokimyasal dönüşüm sürecidir [23].

Piroliz, organik maddelerin gazlaştırılması işleminde yaklaşık 500 °C sıcaklığa kadar olan süreç olup karbon, gazlar (kalorifik değeri 20 MJ/m^3'e kadar) ve katran oluşmaktadır. Isıtmanın 1000 °C'e çıkmasıyla karbon ve su buharı tepkimeye girer, bunun sonucunda CO ve H_2 elde edilir. Hammaddedeki oksijen miktarına bağlı olarak gazlaştırma için ek oksijen ilavesine gerek kalmaz. Biyokütlenin nem miktarının %30'u geçmemesi gazlaştırma için önemlidir. Nem oranı artınca gazın kalorifik değeri de düşüş göstermektedir. Ayrıca hacimsel olarak CO oranı düşerken CO_2 oranı da artmaktadır [26].

2.3.3.4 Piroliz ve Karbonizasyon

Piroliz diğer bir deyişle karbonizasyon, organik maddenin havasız veya oksijensiz ortamda 500-1000 ^oC sıcaklık aralığında katı, sıvı veya gaz ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir termal parçalanma sürecidir [27].

Bu ürünlerin taşımalarının, depolamalarının ve yakılmalarının kolay ve birçok sentezlerde kullanılabilir olması, verimli son ürünler elde edilebilir olması ve en önemlisi hava kirliliğine engel olması pirolizin önemini arttırmaktadır. Bu termokimyasal süreç, biyokütleyi farklı yakıt türlerine dönüştürmek için kullanılan en iyi yöntemlerden biridir. Piroliz işlemi ile birlikte karbon yönünden zengin katı ürün, yağ kıvamında sıvı ve hidrokarbon yönünden zengin gaz oluşmaktadır [28]. Sıvı ürün içerisinde katran ve diğer organik bileşenler; gaz ürün içerisinde ise H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 gibi gazlar bulunmaktadır [29].

2.4 Biyoyakıtlar

Biyokütleye fiziksel, termokimyasal ve biyokimyasal dönüşüm yöntemleri uygulanarak sürdürülebilir biyoyakıtlar elde edilir. Biyoyakıtlar hammadde kaynağı ve üretim türlerine göre dört başlık altında incelenmektedir:

- **Birinci Nesil Biyoyakıtlar:** Yağların esterleştirilmesi, transesterifikasyonu, şekerlerin fermantasyonu ve termokimyasal işlemler ile biyodizel, biyoetanol, biyobütanol, biyogaz elde edilmektedir.
- **İkinci Nesil Biyoyakıtlar:** Biyobütanol, biyoetanol, biyogaz ve biyohidrojen lignoselülozik maddelerden anaerobik fermantasyon, gazlaştırma ve Fischer-Tropsch sentezi ile oluşmaktadır.
- **Üçüncü Nesil Biyoyakıtlar:** Lignoselülozik malzemelerden selülozik malzemelere geçiş ve entegre biyorafineri teknolojileri ile daha fazla miktarda yağ ve selüloz içeren genetiği değiştirilmiş bitkiler ve algler ile biyoyakıt elde edilmektedir.
- **Dördüncü Nesil Biyoyakıtlar:** Karbon Negatif Biyoyakıtlar olarak da bilinen dördüncü nesil biyoyakıtlar genetiği değiştirilmiş malzemelerden elde edilecektir.

  Biyoyakıtın, baca veya egzoz gazında bulunan karbondioksitin, karbon tutma ve depolama teknolojileri ile atmosfere salınması önlenecek olup karbon tutma ve depolama, temiz kömür teknolojisiyle gelişim gösterecektir. Dördüncü nesil biyoyakıtların 2030 yılı sonrasında ticari olarak uygulamasının ne zaman başlayacağı öngörülememektedir [30].

Tablo 2.1'de farklı biyoyakıt nesilleri: hammaddeleri, dönüşüm teknolojileri ve ürünleri verilmiştir.

Tablo 2.1 Farklı biyoyakıt nesilleri: hammaddeleri, dönüşüm teknlojileri ve ürünleri [31]

	Hammadde Kaynakları	*Dönüşüm Teknolojisi*	*Ürünler*
Birinci Nesil Biyoyakıtlar	Yemeklik yağlı tohumlar, gıda ürünleri, hayvansal yağlar	Yağların esterleştirilmesi, transesterifikasyonu, şekerlerin fermantasyonu, termokimyasal işlem	Biyodizel, biyoetanol, biyobütanol, biyogaz
İkinci Nesil Biyoyakıtlar	Yenilemeyen yağlı tohumlar, atık yemeklik yağ, Ligno-selülozik hammadde malzemeleri: tahıl samanı, şeker kamışı küspesi, orman kalıntıları	Hammaddenin fiziksel, kimyasal, biyolojik ön arıtımı, fermantasyon ve termokimyasal süreç	Biyoetanol, biyobütanol, biyodizel, singaz, biyogaz
Üçüncü Nesil Biyoyakıtlar	Algler	Alg kültürü, hasat, yağ çıkarma, transesterifikasyon veya fermantasyon veya termokimyasal işlem	Biyodizel, biyoetanol, biyobütanol, singaz, biyohidrojen, biyogaz
Dördüncü Nesil Biyoyakıtlar	Algler ve diğer mikroplar	Karbon tutma kabiliyeti, kültür, hasat, fermantasyon veya yağ ekstraksiyonu, transesterifikasyon veya termokimyasal proses ile alglerin metabolik mühendisliği	3. nesilde olduğu gibi

3
BİYOGAZ

3.1 Biyogazın Tanımı

Sanayileşmenin ve nüfusun hızla artmasıyla enerji tüketiminde de artış meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak dünyada yeni enerji kaynakları aramaya yönelik çalışmalar artmaktadır. Fosil enerji kaynaklarının yerine güneş, rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim olmaktadır. Bu kaynaklardan biri olan biyokütle de enerji üretimine yeni bir bakış açısı getirmektedir. Organik atıkların anaerobik sindirimi ile oksijensiz koşullarda bakteriler yardımıyla ortamda çeşitli son ürünler oluşturarak bozundurulması işlemi biyogaz olarak adlandırılmaktadır. Bu işlemin önemli bir yararı, kendi kendine bozunan biyokütleden kaynaklanan CH_4 emisyonlarının azaltılmasıdır [32]. Biyogaz üç temel aşamadan oluşan bir süreç olup her aşaması bir önceki aşamasında elde edilen son ürünlerin kullanılmasıyla yeni ürün oluşmasını sağlamaktadır. Son aşaması ise fazla oranda metan ve karbondioksit içeren bir gaz karışımı olan biyogazın eldesi ile sonuçlanır [3]. Biyogaz, azot, oksijen, amonyak, hidrojen sülfür ve uçucu organik bileşikler gibi istenmeyen eser bileşenlerine ek olarak esasta CH_4 (%40-75) ve CO_2'den (%25-55) oluşur. Biyogaz genellikle yanma işlemi yoluyla bir termal enerji kaynağı olarak kullanılır ve biyogazın kalorifik değeri CH_4 içeriği ile orantılıdır [33]. Biyogaz yüksek ısıl değerine sahip kokusuz, renksiz ve parlak mavi bir renkte yanabilen gaz karışımıdır [34]. Diğer biyogaz bileşenleri yanma sürecine dahil olmayıp ancak CH_4'ten üretilen termal enerjiyi absorbe ederler [33]. Tablo 3.1'de biyogazın temel bileşenleri verilmiştir.

Tablo 3.1 Biyogazın temel bileşenleri

Bileşen Adı	*Hacimsel Oranı*	*Birim*
Metan	40-75	%
Karbondioksit	25-55	%

Tablo 3.1 Biyogazın temel bileşenleri (devamı)

Azot	0,1-1	%
Oksijen	0,01-0,2	%
Hidrojen Sülfür	10-5000	ppm
Amonyak	0-500	ppm

Metan gazı, biyogazın ısıl değerini oluşturan ana bileşeni olup ısıl değeri ortalama 8900 kcal/m^{3}'tür ve 1 m^3 biyogazın sağladığı ısı miktarı 4700-5700 kcal olarak belirlenmiştir. 1 m^3 biyogaz 4,7 kWh elektriğe, 0,62 L gaza, 0,66 L motorine, 0,43 kg bütana, 0,25 m^3 propana, 1,46 kg kömüre ve 3,47 kg oduna karşılık gelmektedir [35]. Biyogaz içeriğinin karakterizasyonu ise Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Biyogazın karakterizasyonu [36]

İçerik	
Enerji İçeriği	6.0-6.5 kWh/m^3
Alevlenme Sıcaklığı	650-750 ˚C
Kritik Basınç	75-89 bar
Kritik Sıcaklık	-82.5 ˚C
Normal Yoğunluğu	1.2 kg/m^3
Molar Ağırlığı	16.043 kg/kmol

Biyogaz, yanıcı diğer gazların aksine yalnızca organik hammaddelerden elde edilmektedir. Bu sebeple saflaştırılmış biyogaz doğalgazın yerini tutabilmektedir [34]. Tablo 3.3'de biyogaz ile doğalgaz karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.3 Biyogaz ve doğalgazın özellikleri [37].

	Doğalgaz	*Biyogaz*
Bileşim, Hacim (%)	95-98	55-65
Molekül Ağırlığı (kg/kmol)	16.04	26.18
Yoğunluk (kg/m³)	0.82	1.21
Isıl Değer (mj/m³)	36.14	21.48

Biyogaz üretim süreci, yapısında organik karbon bulunan biyokütlenin özel mikroorganizmaların işbirliği ile içerisinde metan, karbondioksit ve daha düşük oranlarda diğer gazlar bulunan biyogaza dönüştürüldüğü biyolojik bir süreçtir [38]. Biyogaz üretim şeması Şekil 3.1'de yer almaktadır.



Şekil 3.1 Biyogaz üretim şeması [39]

Organik maddenin %40-60'lık kısmı biyogaza dönüştürülmekte ve geri kalan kısmı da katı veya sıvı ürün olan gübre olarak kullanılmaya elverişli hale gelmektedir. Biyogaz veriminin ve kalitesinin artması CH_4 oranına göre enerji

potansiyelindeki artışa ve reaktör içerisinde meydana gelen bozunma sürecinin tam olarak gerçekleşmesine bağlıdır [3].

3.2 Biyogaz Üretiminin Avantajları

Biyogaz organik atıklardan elde edilen yenilenebilir enerji kaynağı olup bu kaynakların sunduğu avantajların tümüne sahiptir. Bununla birlikte özel olarak da birçok avantajı bulunmaktadır.

- Düşük maliyetli, çevre dostu, sürdürülebilir enerji kaynağıdır.
- Atık geri kazanımına katkıda bulunur.
- Hayvan gübreleri biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanılan organik atıklardan olup biyogaz üretilirken, hem gaz hem de gübre elde edilmesini sağlar. Elde edilen gübre fermantasyon boyunca olgunlaşmakta ve tarlaya erken atılmasına olanak sağlanmaktadır. Bu durum hayvan gübresinin tarlalara dökülmeden önce bir yılı aşan bekletilme sürelerinin 15-20 gün gibi daha kısa sürelere gelmesini sağlamaktadır. Gübre bekletilirken yaşanan besin maddelerinin kaybı da böylece önlenmiş olmaktadır [40].
- Biyogaz elde edildikten sonra hayvan gübresinin kokusu önemli derecede kaybolmaktadır.
- Hayvan gübrelerinin sebep olduğu insan sağlığı ve yeraltı suları için tehdit oluşturan hastalık faktörlerini büyük oranda azaltmaktadır.
- Daha sağlıklı ve temiz ortamlar sunmaktadır.
- Temiz ve ısı değeri yüksek bir enerjidir.
- Biyogaz ısıtma amacıyla diğer yakıtların yerine kullanıldığında fosil yakıtlara kıyasla %75-90 oranında, BIG'e kıyasla %60-90, benzinli ve dizel araçlara kıyasla %50-85 arasında sera gazları emisyonunda düşüş sağlamaktadır.
- LPG ve motorin gibi yakıtlar yerine ticari amaçlı da kullanılabilmektedir.
- Gaz dolum istasyonlarında doğalgaz için geçerli olan makineler, biyogaz dolumu için de uygunluk sağlar.
- İstihdam yaratılmasına katkı sağlar.
- Odun ve gübre yakımı durdurulacağı için ormanların zarar görmesi engellenir.

- Hayvan gübrelerinde bulunabilen yabancı ot tohumları çimlenme niteliklerini biyogaz elde edilmesi ile kaybetmektedirler. [41].

3.3 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Hammadde Kaynakları

Bir biyokütlenin biyogaz üretiminde hammadde kaynağı olması için temel bileşenlerinde karbonhidratları, proteinleri, yağları, selüloz ve hemiselülozları içermesi gerekir. Biyogaz elde edilme sürecinde organik atıklar kullanılmakta ve bu sayede atık bertarafı ve atıklardan enerji üretimi sağlanmaktadır. Bu durum etkili bir atık yönetim sürecini kapsamaktadır. Biyogaz üretiminde kullanılan hammadde kaynakları aşağıdaki şekilde verilmiştir:

- **Bitkisel Atıklar:** Bitkilerin işlenmemiş bölgeleri, şeker pancarı yaprağı, çimen, sap, saman, mısır silajı ve bitkisel mahsulün işlenmesiyle oluşan atıklardır.
- **Hayvansal Atıklar:** Hayvancılık işletmelerinden biyogaz üretiminde kullanılabilecek hammadde çiftlik gübresidir. Hayvanlardan elde edilen katı/sıvı dışkılar ile işletmelerde altlık olarak kullanılan sap, saman, çeltik kavuzu vb. karışımlara çiftlik gübresi denir. Çiftlik gübreleri biyogaz üretiminde önemli bir hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Tavukçuluk işletmeleri atıkları genellikle, yüksek katı madde, organik madde, NH_4N konsantrasyonu ve patojenler ile karakterize edilir. Yetersiz ve kontrolsüz bertaraf yöntemleri, çevre ve halk sağlığına tehlike arz etmektedir. Hayvanların gübre üretim miktarları onların cins, yaş, cinsiyet, beslenme durumu vb. birçok etmene bağlıdır.
- **Organik İçerikli Şehir ve Endüstriyel Atıklar:** Kanalizasyon çamuru, kağıt ve gıda sanayi artıkları, endüstriyel ve evsel atık sulardır [42].

Hayvanların günlük gübre üretim miktarlarının hesaplanmasında; büyükbaş hayvanlardan elde edilen gübre miktarı canlı ağırlığının %5-6'sı olarak kabul edilir aynı zamanda bu ifade 10-20 kg/gün (yaş) gübre verimine karşılık gelmektedir.

Küçükbaş hayvanlardan (koyun, keçi vb.) elde edilen gübre miktarı ise canlı ağırlığının %4-5'i olarak kabul edilir ve bu ifade 2 kg (yaş)/gün gübre verimine karşılık gelmektedir. Kümes hayvanlarından (tavuk vb.) elde edilen gübre miktarı canlı ağırlıklarının %3-4'ünü veya 0.08-0.1 kg (yaş)/gün gübre verimini ifade etmektedir [42].

Hayvanların cinsine göre oluşturdukları gübre miktarları da farklılık göstermektedir. 1 adet büyükbaş hayvandan 3,6 ton/yıl yaş gübre, 1 adet küçükbaş hayvandan 0,7 ton/yıl yaş gübre ve 1 adet kümes hayvanından 0,022 ton/yıl yaş gübre elde edilmektedir. Bu sonuçlara göre; 1 ton sığır gübresinden 33 m^3/yıl biyogaz, 1 ton koyun gübresinden 58 m^3/yıl biyogaz, 1 ton kümes hayvanı gübresinden 78 m^3/yıl biyogaz elde edilmektedir [40].

Türkiye İstatistik Kurumu 2021 yılı verilerine göre Türkiye'de 18.036.117 adet büyükbaş hayvan, 57.519.204 adet küçükbaş hayvan ve 398.115.160 adet kümes hayvanı bulunmaktadır (TÜİK, 2021). Türkiye'de bulunan hayvanların potansiyelleri sonucu oluşacak yaş gübre miktarları "ton/yıl" olarak belirlenerek, oluşturacakları biyogaz miktarları "m^3/ yıl" olarak hesaplanmıştır. Tablo 3.4'de bu miktarlar yer almaktadır.

Tablo 3.4 Hayvan cinsine göre yıllık oluşturacakları yaş gübre ve biyogaz miktarları

Hayvan Cinsi	*Hayvan Sayısı (adet)*	*Yaş Gübre Miktarı (ton/Yıl)*	*Biyogaz Miktarı (m^3/Yıl)*
Büyübaş	18.036.117	64.930.021,2	2.142.690.699,6
Küçükbaş	57.519.204	40.263.442,8	2.335.279.682,4
Kümes Hayvanları	398.115.160	8.758.533.52	683.165.614,56
Toplam	473.670.481	105.193.464	5.161.135.997

3.4 Biyogaz Üretim Aşamaları

Fermantasyon, havasız ortamda mikroorganizmalar yardımıyla organik maddelerin parçalanmasıyla biyogazın oluştuğu bir prosestir. Bu proses üç aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalar hidroliz, asetik asit oluşumu ve metan oluşumu fazları olarak sıralanmaktadır. Fazların her biri farklı şartlar ve mikroorganizmalar ile gerçekleşmektedir. Her bir mikroorganizma grubu parçalayamadıkları organik bileşikleri, başka mikroorganizma grubu ile simbiyotik olarak çalışarak parçalama işlemini gerçekleştirir ve besini elde eder [36].

3.4.1 Hidroliz

Bu aşamada hidrolitik bakteriler organik maddenin ana bileşenleri olan karbonhidratları ($(C_6H_{10}O_5)_n$), proteinleri ve yağları parçalayıp bunların karbondioksit (CO_2), asetik asit (CH_3COOH) ve çözülebilir uçucu organik maddelere dönüştürülmesini sağlarlar. Son grupta yer alan uçucu organik maddelerin büyük bir bölümü uçucu yağ asitlerinden oluşmaktadır bu sebeple hidroliz aşamasına uçucu yağ asitlerinin [$CH_3(CH_2)_nCOOH$] oluşum aşaması da denilmektedir [37]. Bu fazda görev alan hidrolitik bakteriler, hammaddeyi biyokimyasal olarak parçalayan enzimlerin de serbest kalmasını sağlarlar [43].

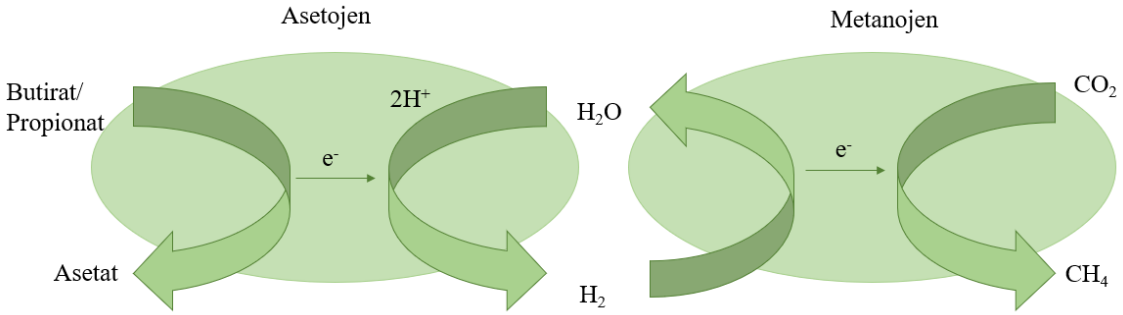
3.4.2 Asetik Asit Oluşumu

Hidroliz fazında meydana gelen ara ürünler asetojenez aşamasında (asit oluşumu aşaması) fermente edici (asit oluşturan) bakteriler tarafından biyogazın öncül ürünleri olan düşük yağ asitlerine (asetik, propiyon ve bütrik asit), karbondioksit ve hidrojene dönüştürülmekte, az miktarda laktik asit ve alkol meydana gelmektedir. Bu aşamada oluşan ürünün türü, elde edilen hidrojenin yoğunluğu tarafından belirlenmekte olup kısmi hidrojen basıncı büyük önem taşımaktadır [43]. Asetik asit oluşum denklemi (3.1) eşitliği ile verilmiştir.

$$CH_3(CH_2)_n\,COOH + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2 \qquad (3.1)$$

Hidrojen miktarının fazla olması asetojenezin ara ürünlerinin bozunmasına mani olarak propiyon asidi, izobütrik asit, izovaleriyan asidi ve kapron asidi gibi organik

asitlerce zenginleşmesini ve metan oluşumunun engellenmesine neden olur. Bu sebeple asetojen bakterilerinin (hidrojen oluşturucu) metanojenik bakteriler ile sağlam bir yaşam ortaklığı yapması gerekmektedir. Metanojenik bakteriler, hidrojeni karbondioksitle birlikte metan gazı oluşturmakta kullanır (türler arası hidrojen transferi) ve bu yüzden asetik asit oluşturan bakteriler için çevre koşullarını uygun hale getirir ve hidrojen tüketilmesini sağlar [7].



Şekil 3.2 Asetojen ve metanojen kademeleri [36]

3.4.3 Metan Oluşumu

Metan oluşumu anaerobik fermantasyonun son aşaması olup bu aşamada metan oluşturan bakteriler (metanojenler) görev almaktadır. Biyogaz sırasıyla (3.2), (3.3), (3.4) ve (3.5) denklemleri ile meydana gelir [45].

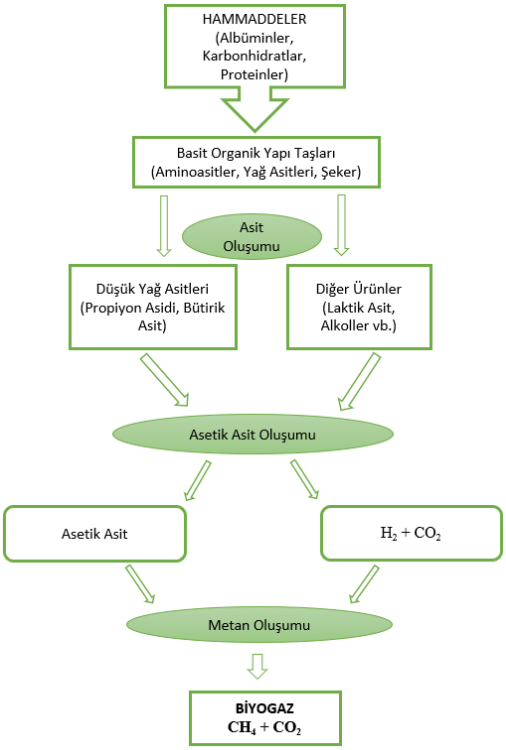
$$4H_2 + HCO_3 + H^+ \longrightarrow CH_4 + 3H_2O \quad (3.2)$$

$$4HCOO^- + 4H^+ \longrightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O \quad (3.3)$$

$$3CH_3OH \longrightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O \quad (3.4)$$

$$CH3COO^- + H^+ \longrightarrow CH_4 + CO_2 \quad (3.5)$$

Metan oluşturan bakterilerin bir bölümü karbondioksit ve hidrojeni kullanarak metan ve su oluşturmaktadır. Bir başka metan oluşturan bakteri grubu ise ikinci aşamanın sonunda açığa çıkan asetik asidi kullanarak metan ve karbondioksiti meydana getirmektedir. Bir diğer metan bakterileri de asetat, format, karbondioksit ve hidrojeni besin maddesi olarak değerlendirmektedir [36]. Biyogaz oluşum aşamaları Şekil 3.3'te yer almaktadır.



Şekil 3.3 Biyogaz oluşumunun aşamaları

Metan oluşum aşamasında, elde edilen metanın yaklaşık %70`i asetatın metana dönüştürülmesiyle, %27-30`u karbondioksit ve hidrojenin metana indirgenmesiyle meydana gelmektedir. Metanın elde edilme süreci inhibe edildiğinde fazla miktarda asidifikasyon oluşur. Asetojenler, metanojenler ile etkileşmek yerine hidrojen sülfit üreten farklı mikroorganizmalar ile simbiyotik olarak etkileştiğinde, bu durum metanojenleri olumsuz etkiler, çoğalamadıkları gibi hidrojen sülfitin toksik etkisine de uğrarlar. Proses durma noktasına gelir ve metan üretimi düşer. Metanojenler, hidrojen oluşturan bakteriler ile sürekli etkileşim kurarak çözünmüş hidrojen konsantrasyonunun daha az seviyede tutulmasını sağlarlar [44]. Anaerobik bakteriler tarafından kullanılan substratlar ve ürünleri Tablo 3.5'da verilmiştir.

Tablo 3.5 Anaerobik bakteriler tarafından kullanılan substratlar ve ürünler [46]

Mikroorganizmalar	*Substratlar*	*Ürünler*
Hidrolitik Bakteriler	Kompleks Yapıdaki Polimerler (Polisakkaritler)	H_2, CO_2, format, asetat, propiyonat, bütirat, alkoller
Asetojenler	Uzun zincirli uçucu asitler (bütirat, propiyonat)	Asetat, H_2
Metanojenler	CO_2, H_2, format, asetat	CH_4, CO_2

Bu proses sonucunda yenilenebilir enerji olan biyogaz elde edilmektedir. Mikrobiyal etkinlikler sebebiyle doğaya her yıl 500-800 milyon ton metan salınımı gerçekleşir ve salınan metanın yaklaşık %90'ı biyokütlenin ayrışmasından meydana gelmektedir, kalan %10'luk kısım ise fosil kökenli kaynaklardan elde edilir [47].

3.5 Biyogaz Üretimini Etkileyen Faktörler

Biyokütle; biyolojik kaynaklı organik madde olup kimyasal bileşiminde C, H, O, N ve daha düşük miktarlarda alkali, alkali toprak ve ağır metallere sahip olan atomlar içermektedir. Bitkisel ve hayvansal kaynaklı organik atıklardan temel bileşenleri karbonhidrat olan tüm maddeler biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılabilmekte ve bu enerji kaynaklarından oluşan enerji de biyokütle enerjisi olarak değerlendirilmektedir [48].

Metan bakterileri biyogaz üretiminde yer alan anaerobik mikroorganizmalar olup pH, alkalinite ve sıcaklığa duyarlılık gösterirler [43]. Anaerobik bozunma prosesini uygun hale getirmek için kimyasal bileşim, işletme parametreleri, parçalanabilirlik, biyouyumluluk ve biyouygunluk gibi önemli parametreler bulunmaktadır [49]. Metan üretimini etkileyen faktörler; atığın karakterizasyonu, oksijen, sıcaklık, organik maddenin yapısı, pH, organik yükleme hızı, hidrolik bekletme süresi, karbon azot oranı (C/N), uçucu yağ asitleri (VFA), toksisite ve karıştırmadır [46]. Biyogaz üretiminde istenilen verimin elde edilmesi için operasyonel şartların sıklıkla gözlemlenmesi, kontrol edilmesi ve optimum aralıkta çalışması sağlanmalıdır [43].

3.5.1 Atığın Karakterizasyonu

Atık en yalın haliyle üretim, tüketim ve diğer eylemler sonucunda oluşan, artık gereksinim duyulmayan, atılmak istenen her türlü maddeyi ifade etmektedir. Bir diğer tanıma göre atık, çevreye boşaltıldığında çevresel birçok etkiye ve başkalaşmaya yol açabilecek katı, sıvı, gaz veya radyoaktif her türlü madde olarak ifade edilmektedir. Bir başka tanıma göre ise bireylerin üretim ve tüketim süreçleri içerisinde gerçekleştirdikleri sınai, ticari, zirai vb. faaliyetleri ile yaşamsal aktiviteleri dolayısıyla oluşan ve uzaklaştırılması gereken her türlü madde olarak tanımlanmaktadır [50].

Hayvan gübreleri, biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanılabilen aynı zamanda bertarafı sağlanabilen organik atıklardır. Hayvan gübrelerinin karakterizasyonu çeşitli etkenlere göre değişiklik göstermektedir. Bu etkenler; hayvanın cinsi, yaşı, beslenme şartları olarak sıralanabilir. Tablo 3.8'de hayvansal atıkların fiziksel özellikleri verilmektedir.

Tablo 3.6 Hayvan atıklarının fiziksel özellikleri [51]

Parametre	*Sığır (Süt Üretimi)*	*Sığır (Et Üretimi)*	*Tavuk (Et Ve Yumurta)*
Hayvan Ağırlığı, kg	636	431	2.0-2.3
Katı Atık Üretimi, l/gün	36,8	28.3	0,095-0,160
Atık Yoğunluğu, t/m³	0,99	0.96	0,96
Katı Madde Miktarı, %	15	15	15-85

Hayvansal gübreler belirli bir süre geçtikten sonra tarla ve bahçelerde organik gübre olarak ya da bazı durumlarda kompostlanarak toprak iyileştirici veya gübre sağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Tablo 3.7 Hayvan gübrelerinin kimyasal bileşimi [52]

Gübre	*Azot (kg/mg)*	*Fosfor (kg/mg)*	*Potasyum (kg/mg)*	*Kalsiyum (kg/mg)*
Sığır	4,7	2,8	6,5	4,3
Tavuk	15	15	8	24

Hayvansal gübrelerin herhangi bir işleme maruz kalmadan direkt olarak tarla, bahçe veya boş arazilere dökülmesi, ayrışma süresi sırasında oluşan zararlı gaz, vektör, patojen ve mineraller ile çevreye önemli derecede kirlilik sağlamaktadır. Tablo 3.9'da da görüldüğü gibi tavuk gübresi azot açısından oldukça zengin bir gübre olup yüksek miktarlarda fosfor, potasyum ve kalsiyum da içermektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında tavuk gübresinin kontrolsüz bir şekilde depolanmasıyla atmosferde çeşitli gaz emisyonları (metan, karbondioksit ve amonyak) meydana gelmektedir [52]. Tavuk gübrelerinin içerisinde yüksek miktarda bulunan amonyak ve tavuk yetiştiriciliği sırasında uygulanan antibiyotiklerin gübreye işlemesi gibi durumlar biyogaz üretiminde de çeşitli sıkıntılar yaratmaktadır [53]. Tavuk gübrelerinin biyogaz üretiminde direkt kullanımından ziyade belirli bir oranda karışım içerisinde yer alması daha uygun olmaktadır. Aynı şekilde büyükbaş hayvan gübrelerinin de organik kökenli atıklarla karıştırılarak kullanılması uygunluk sağlamaktadır [53]. Tablo 3.10'da hayvansal atıkların katı madde oranları ve biyogaz verimleri verilmiştir.

Tablo 3.8 Hayvansal atıkların katı madde miktarları ve biyogaz verimleri [41]

Materyal	*Toplam Katı Madde (%)*	*Uçucu Katı Madde (%)*	*Biyogaz Verimi (L/ kgVS)*
Yumurtacı Tavuk Atığı	10-35	70-75	310-620
Etçi Tavuk Atığı	50-90	60-80	550-650
Sığır Atığı	5-25	75-85	200-350

Biyoreaktördeki ürünün en uygun biyogaz oluşumunu sağlaması için tesisteki gübre-su karışımının katı madde yüzdesinin 7-9 olması sağlanmalıdır. Uygun katı

madde oranı belirli hesaplamalar doğrultusunda suyla karıştırılarak hesaplanabilir [54].

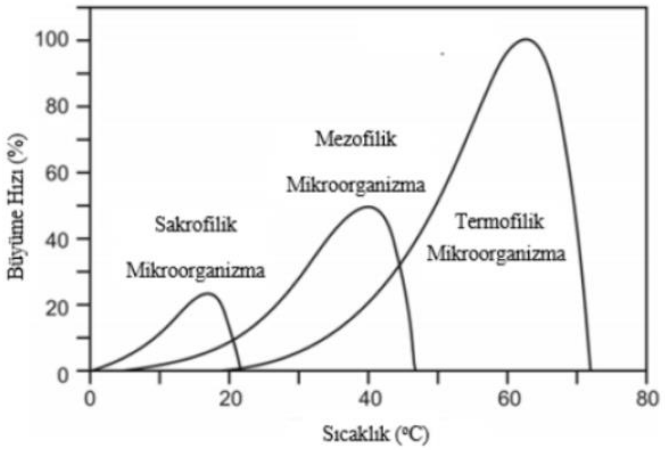
3.5.2 Sıcaklık

Anaerobik çürütme 3-70 °C aralığında gerçekleşebildiği gibi bu sıcaklık aralığı bazı çalışmalarda 0-100 °C olarak da gösterilmektedir. Sıcaklığın azalması metan oluşum hızına, asitleşmenin hızına kıyasla daha fazla etki etmektedir. Sıcaklığın artmasıyla fermantasyonun süresi düşmektedir. Anaerobik fermantasyonda mikroorganizmaların yapısına göre 3 farklı sıcaklık koşulu mevcuttur;

- **Sakrofilik Fermantasyon (3-20 °C):** Bu sıcaklık bölgesinde çürütme hızı düşük olup ortalama bekletme süresi 100-300 gün arasında değişmektedir.
- **Mezofilik Fermantasyon (20-40 °C):** Anaerobik fermantasyonda en fazla uygulanan sistem olup bekletme süreleri 20-40 gün arasında değişiklik göstermektedir.
- **Termofilik Fermantasyon (40-70 °C):** Bu sıcaklık bölgesinde çürütme hızı daha fazla olduğu için bekletme süresi daha azdır [48].

Biyogaz üretiminde en uygun koşullar mezofilik ve termofilik sıcaklık ortamlarıdır ve bu sıcaklık ortamlarında farklı bakteri türleri görev alır. Çürütme sırasında mezofilik ve termofilik bakteriler görev alır. Termofilik ortamda daha yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için daha çok patojenik bakteri yok olmaktadır. Ancak uygun koşulu sağlamak maliyetli olduğu için termofilik fermantasyon ekonomik değildir. Termofilik çürütücüler, mezofilik çürütücülere kıyasla daha düşük stabillik özelliği gösterirler. Sakrofilik sıcaklık koşullarında ise bakteriyel bozunma yavaşlar veya tamamıyla durur [2]. Sıcaklık aralıkları arasında, mezofilik sıcaklık, daha az amonyak ve uzun zincirli yağ asitleri inhibisyonu olasılığı ve kararlı çalışma gibi avantajlar sergiler [33].

Sıcaklık koşullarına göre metanojenik bakterilerin büyüme hızları Şekil 3.5'te verilmiştir. Organik yükleme oranı mezofilik sıcaklık bölgesi için 1-3 kgVS/m^3, sakrofilik sıcaklık bölgesi için 0,01-0,24 kgVS/m^3'tür [12].



Şekil 3.4 Mikroorganizma türlerinin büyüme hızları

Sıcaklık değişimlerinin fazla olması anaerobik fermantasyonda toksik etkiye sebebiyet verir. Metanojenik bakteriler, gece gündüz meydana gelen sıcaklık farklarından ve ani sıcaklık değişimlerinden çabucak etkilenirler. Bu bakteriler ani sıcaklık artışına düşüşüne kıyasla daha fazla hassasiyet gösterirler bununla birlikte çok yüksek ve çok düşük sıcaklık değerlerinde inaktif olurlar. Sıcaklık farkının günlük 5 °C'den fazla olması durumunda metan oluşturan bakteriler etkinliklerini bloke eder ve asit oluşturma evresi devam edeceği için pH değeri düşüş gösterir [12].

Fermantörün sıcaklığı, bekletme süresini ve biyoreaktörün hacmini belirler, biyogaz üretimini ve hızını etkiler [2]. Biyoreaktör sıcaklığı 22 °C' nin üzerinde olduğunda performansı daha yüksek olmakta 22 °C' nin altında olduğunda biyogaz üretimi düşüş göstermektedir. Ortam sıcaklığı 10 °C'nin altında olduğunda ise gaz üretimi durmaktadır. Biyoreaktörlerde meydana gelen reaksiyonlar sırasında sıcaklıklar;

- Sakrofilik koşullarda ±2 °C /saat
- Mezofilik koşullarda ±1 °C /saat
- Termofilik koşullarda ±0.5 °C /saat aralığında tutulmalıdır.

3.5.3 Sistemin pH Değeri

Sistemin pH'sı biyogaz üretimi sırasında reaksiyonun hızını ve diğer işletme parametrelerini önemli derecede etkilemektedir. Anaerobik fermantasyon için ideal pH aralığı 7-8 arasındadır. Asit oluşturan bakteriler metan oluşturan

bakterilerden daha hızlı çoğalmakta ve bu sebeple asit üretimi arttığı için metan üreten bakterilerin aktivitesi düşmektedir. Bu nedenle prosesin pH derecesi sık sık kontrol edilmelidir [37].

Sistemin pH derecesini ortamda üretilen yağ asitleri, karbondioksit ve bikarbonat alkalinitesi etkilemektedir [46]. İdeal fermantasyonda pH derecesi sabittir ve 7 civarlarındadır. Bazı olumsuz durumlar sistemin asit dengesini bozabilmektedir. Bu durumlara ani sıcaklık değişimi, fazla besleme ve zararlı maddeler örnek verilebilir. Asit oranının artış gösterdiği durumlarda pH düşmeye başlayarak metan üretiminin durmasına neden olur. Sonuç olarak gazdaki karbondioksit içeriği artış gösterir ve gazın yanması sırasında sarımtırak renkte bir alev gözlemlenir. Bu durumla karşılaşıldığında sistemi eski haline getirmek için;

- Metanojenik bakterilerin ortamdaki asidi kullanıp miktarını düşürmeleri için besleme yapılmamalı, bir süre durdurulmalıdır.
- Sistemin pH'ının düşüşü durdurulamaz ise nötralizasyonu sağlaması için sisteme alkali maddelerin ilavesi yapılmalıdır [37].

3.5.4 Karıştırma Etkisi

Biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanılan atıkların reaksiyon sırasında diğer atıklarla ya da karışımla direkt etkileşim sağlaması için karıştırılması zorunludur. Fermantördeki ürünün karıştırılması çeşitli avantajlar sağlar. Bu avantajlar şu şekildedir;

- Elde edilen biyogazın çıkışının daha kolay olması sağlanır.
- Taze atığın bakteriler ile karışmasıyla reaksiyon hızlandırılır.
- Anaerobik çürütme sırasında atık karışımının yüzeyindeki köpük oluşumuna ve atık karışımının içerisindeki küçük partiküllerin fermantörün tabanına çökmesine mani olur.
- Fermantördeki karışımın eşit sıcaklık dağılımına sahip olmasını sağlar.
- Karışımın içerisindeki bakteri popülâsyonun yoğunluğunu ayarlar.
- Fermantördeki ölü alanların olumsuz etkilerini minimuma indirir [12].

Ek olarak büyük parçacıklara sahip atıkların daha küçük parçacıklara dönüştürülmesi ve kütle aktarım dayanımlarının daha az olması için karıştırılması gerekir. Karışım içerisinde topaklaşma olduğunda, biyogaz üretimi yavaşlar. Karıştırmanın yapılmadığı fermantörlerde durgun bölgeler meydana gelir, hidrolik ve katı bekletme sürelerinin eşit olması beklenirken katı bekletme süresi artarak reaktör içerisinde katı madde konsantrasyonunun yükselmesine, reaktör efektif hacminin gittikçe azalarak tıkanıklıkların oluşmasına neden olur [55]. İdeal karıştırma, biyogaz üretiminde %50 artış sağlamaktadır. Reaktöre günlük beslemeler sırasındaki hareket ile doğal yollardan karıştırma, gaz çıkışının ve termal taşınımın etkisiyle sağlanmaktadır. Ancak yüksek organik yükleme hızına sahip daha büyük reaktörlerde bu tarz karıştırma yetersiz olmaktadır. Reaktör içerisindeki farklı noktalardan alınan numunelerin toplam katı madde değerlerindeki farklılığın %10'un altında olmasıyla karıştırmanın yeterli olduğu anlaşılabilir. Aşırı ve hızlı karıştırmada birbirleri ile etkileşimde olan bakterilerin iletişimi kaybolmakta, işlevlerini tam anlamıyla gerçekleştiremedikleri için sistemin verimi düşüş göstermektedir. En ideali karıştırma senaryosu dört saatte bir şeklinde olandır. Hidrolik bekletme süresi karıştırılan reaktörlerde karıştırılmayanlara göre daha düşüktür [48].

3.5.5 C/N Oranı

Metan oluşumunda görev alan mikroorganizma gruplarının C, O, H'a ek olarak N, S, P, K, Ca, Mg gibi elementlere ihtiyacı olduğu gibi Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Se, W ve Ni gibi elementlere de gereksinimi vardır. Metan bakterilerinin metabolik etkinlikleri C/N oranı ile değişmektedir [46].

Organik atıklar, genellikle karbonca zengin olanlar ve azotca zengin olanlar olarak söylenebilir. Biyogaz üretimi için karbon zorunlu iken, anaerobik bakterilerin gelişimi ve tekrar üretilmesi için de azot zorunludur. Azotun azlığı hücresel gelişimi durdurarak verimi azaltır, azotun fazlalığı ise amonyak birikimine sebep olarak pH değerini 8.5'e yükseltir. Reaktör içerisinde optimum C/N oranını korunmalıdır [56]. Bu oranın 23/1 oranından fazla ve 10/1 oranından az olmaması gerekir [57]. 10/1 oranından düşük olması durumunda çürütücü

içerisinde NH_3 birikimi olur ve bu durum biyogaz üretimini düşürür. 23/1 oranından fazla olması durumunda ise uçucu yağ asitleri meydana gelerek inhibitör etki yaratır biyogaz üretimini düşürür [54]. Taze hayvan gübreleri ise bu oranı kendileri sağlarlar, bu nedenle ek bir oran ayarlanmasına gerek olmamaktadır. C/N oranları, sığır gübresi için 18, koyun gübresi için 22 ve kümes hayvanı gübresi için 14 olarak belirlenmiştir [35].

3.5.6 Organik Yükleme Hızı

Organik yükleme hızı, birim üretim hacmine göre günlük beslenmesi gereken organik kuru madde miktarını temsil etmektedir. Genellikle organik yükleme hızı günde 1-5.8 kgVS/m^3 arasında değişiklik göstermektedir. Mezofilik koşullarda bu oranın günlük 4 kgVS/m^3'ü geçmemesi idealdir. Yükleme oranının fazla olması durumunda ortamda asit birikmesi olmakta ve pH derecesi düşmektedir. Bu gibi durumlarda, nötr ya da alkali ortamda faaliyet gösteren metan oluşturan bakteriler olumsuz etkilenmekte ve gaz üretimi azalış göstermektedir. Metanojenik bakterilerin aktivasyonu için ideal pH 7-7.8 arasındadır. pH değeri 6.5'in altına düştüğünde asit oluşturan bakterilerin miktarı artmakta gaz üretimi de buna bağlı olarak azalmaktadır [58]. Organik yükleme hızı aşağıdaki (3.6) eşitliği ile hesaplanmaktadır:

$$\text{Organik Yükleme Hızı (OLR)} = (\text{Günlük Debi } (m^3/\text{gün}) * \text{Uçucu Katı Madde Oranı}) / (\text{Reaktör Hacmi } (m^3)) \quad (3.6)$$

3.5.7 Hidrolik Bekletme Süresi

Hidrolik bekletme süresi (HBS), gübre içerisindeki organik maddelerin %70-80'inin bakteriler yardımıyla biyokimyasal reaksiyona girerek biyogazı oluşturması için geçen süredir. Hidrolik bekletme süresi aşağıdaki (3.7) denklemi ile hesaplanmaktadır:

$$\text{Hidrolik bekletme süresi(HBS)} = \text{Reaktörün Hacmi (m3)} / \text{Günlük Debisi } (m^3/\text{gün}) \quad (3.7)$$

Fermantör içindeki bazı organik maddelerin biyokimyasal reaksiyona tam anlamıyla girmesiyle gaz üretimi gittikçe düşüş gösterir [58]. HBS, reaktör

içerisindeki atığın bileşimine ve reaktörün sıcaklığına göre değişmekte olup. mezofilik koşullarda sıvı sığır gübresinde 12-30 gün, sıvı tavuk gübresinde 20-40 gün arasında farklılık göstermektedir. Bu sürenin yeterli olmaması durumunda, fermantasyon işlemi tam olarak gerçekleşmemekte ve biyogaz üretimi azalmaktadır. Reaktör sıcaklığı arttıkça hidrolik bekletme süresi kısalır, reaksiyon hızı artar, organik maddelerin hidrolizi hızlanır. Bu sebeple hidrolik bekletme süresini uygulanacak sıcaklığa göre seçmek gerekir [15]. Dolayısıyla bekletme süresi sakrofilik şartlarda uzun (100-300 gün), mezofilik şartlarda orta (20-40 gün), termofilik şartlarda ise daha kısa zaman dilimlerinde gerçekleşmektedir [59].

Hayvansal atıklarda bekletme süresini belirleyen en önemli aşama hidroliz olup içerisinde bulunan organik maddelerin çürümesi sırasıyla karbonhidratlar, yağlar, proteinler, hemiselüloz ve selüloz olacak şekilde gerçekleşmektedir. Karbonhidratların ve yağların hidrolize olması selülozlara kıyasla daha kolaydır. Hidrolik bekletme süresinin yetersiz olması durumunda reaktörden bakteriler hızlı bir şekilde uzaklaşmakta ve uçucu yağ asidi konsantrasyonu artmaktadır. Bu sebeple biyogaz üretiminde azalma gerçekleşmektedir [15].

3.5.8 Toksisite

Biyogaz üretiminde işletme sırasında gelişen olaylardan ya da zararlı maddelerden dolayı düşüşler veya durmalar yaşanabilir. Zararlı maddelerin neden olduğu olumsuzluklarda ürün ilavesi sırasında fermantöre giren ve bozunma esnasında ara ürün olarak oluşan zararlı maddelerin ayrımının doğru yapılması gerekmektedir [60]. Atık içerisinde bulunan mineral iyonlar, ağır metaller ve deterjanlar mikroorganizmaların büyümesini engeller ve toksik etki yaratır böylece biyogaz üretimi düşmeye başlar. Buna ek olarak yüksek konsantrasyonlar da bakterilerin ölmesine neden olur böylece sistem devre dışı kalmış olur. Na, K, Ca, Mg, NH_4 ve S gibi mineral iyonlarının düşük miktardaki varlığı bakterilerin gelişimi için yararlıdır. Düşük konsantrasyondaki ağır metallerin (Cu, Ni, Cr, Zn, Sn) varlığı bakteri gelişimi üzerinde olumlu bir etki yaratır, yüksek konsantrasyonlarda ise bu metaller toksik etki oluştururlar. Deterjan ve dezenfektanlar da toksik etki yaratarak biyogaz üretimini azaltmaktadır [59].

Tablo 3.11'de anaerobik fermantasyon sırasında zararlı maddeler ve konsantrasyonları yer almaktadır.

Tablo 3.9 Anaerobik fermantasyon sırasında zararlı maddeler ve konsantrasyonları [60]

Zararlı Madde	*Engelleme Konsantrasyonu*	*Açıklama*
Oksijen	>0,1 mg/l	Metanojenik bakterilerin engellemesi
Hidrojen Sülfür	>50 mg/l	pH değeri düştüğü zaman engelleme etkisi artar.
Uçucu Yağ Asitleri (VFA)	>2000 mg/l (pH=7.0)	pH değeri düştüğünde engelleme etkisi artış gösterir. Bakteriler yüksek uyumluluk sağlar.
Amonyum Azot	>3500 mg/l (pH=7,0)	pH değeri düşüp ve sıcaklık yükseldiğinde engelleme etkisi artış gösterir. Bakteriler yüksek uyumluluk sağlar.
Ağır Metaller	Cu > 50 mg/l Zn > 150 mg/l Cr > 100 mg/l	Sadece çözünebilir metaller engelleyici etki gösterir.
Dezenfeksiyon Antibiyotikler	Veri Yok	Ürüne özel engelleme etkisi meydana gelir.

Biyogazın ısıl değerinin arttırılması ve korozifliğinin önlenmesi, çevre ve insan sağlığı üzerindeki olası zararların minimuma indirilmesi açısından önemlidir. Biyogazın içeriğinde bulunan sülfür miktarının %0,05'den daha düşük oranlarda olması tercih edilir. Bu yüzden fiziksel absorbsiyonu sağlayan katı ve sıvılar, membran ayırıcılar ve çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Biyogazın içerisindeki su moleküllerinin tutulması da moleküler elek, silika jel ve alümina yardımıyla sağlanır. Korozif etki yaratan hidrojen sülfürün ve karbondioksitin tutulması için demiroksit tercih edilmektedir [60]. Tavuk yetiştiriciliği sırasında yemlere antibiyotik ilave edilmesi biyogaz üretiminde tavuk gübresini kullanan sistemler için metan oluşturucu bakteriler üzerinde olumsuz etki yaratarak biyogaz üretiminde toksik etkiye neden olmaktadır [57].

3.6 Kinetik Modelleme

Deneylerden elde edilen kümülatif biyogaz üretim verilerine aşağıdaki modeller yerleştirilmiştir. Bu, her modelle ilişkili çeşitli parametrelerin değerlendirilmesine izin verir. Bu parametreler, farklı kültürlerden biyogaz veriminin nicel bir şekilde karşılaştırmalı çalışmasına yardımcı olur.

Kinetik modeller proseslerin gerçek ölçekte uygulanabilirliği hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Bu kapsamda, Modifiye Gompertz modeli, Cone modeli, Lojistlk model, ve Birinci Derece kinetik model ile fermantasyon değerlendirilmektedir.

3.6.1 Birinci Dereceden Model

Biyogaz üretimi için en basit kinetik modeli, birinci dereceden kinetik yardımıyla yapılabilir. Bazı araştırmacılar, bozunmada Hidroliz adımını hız sınırlayıcı adım olarak kabul ederek birinci dereceden kinetik kullanımını açıklamışlardır [61]. Birinci dereceden model (3.8) eşitliği yardımıyla belirlenir.

$$M_{(t)} = P \times (1 - e^{-kt}) \tag{3.8}$$

- M(t)= t zamanında spesifik metan verimi (mL/gVS);
- P= maksimum metan potansiyeli (mL/gVS);
- t: kümülatif biyogaz üretiminin hesaplandığı süre (gün)
- k: biyogaz oran sabiti ($gün^{-1}$)

3.6.2 Modifiye Gompertz Modeli

Gompertz denkleminin yeniden parametreleştirilmesi 1990'da yapılmıştır ve "Modifiye Gompertz Denklemi/Modeli" olarak bilinmeye başlamıştır. Çok parametreli (üç parametreli), sigmoid büyüme modelidir. Bu model, biyolojide mikroorganizmaların büyümesini, hayvanların büyümesini vb. modellemek için yaygın olarak kullanılır.

Modifiye edilmiş Gompertz denklemi, üretilen biyogazın fermantörlerdeki metanojenik bakterilerin büyüme hızına karşılık geldiğini varsayarak biyogaz deneylerinin kinetik verilerini modellemek için kullanılır.[61]

Modifiye Gompertz modeli yardımıyla maksimum biyogaz üretim potansiyeli (P), maksimum metan üretim hızı (R_m) ve lag fazı (gecikme) süresi (λ) hesaplanmıştır. Modellerin doğruluğunu değerlendirmek için korelasyon katsayısı (R^2) ve tahminin standart hatası (SEE) hesaplanır. Bu model, kümülatif biyogaz üretiminin hidrolik alıkonma süresinin bir fonksiyonu olduğunu varsayar [62]. 'R_m' değeri ne kadar yüksek olursa, biyogaz üretim hızı o kadar yüksek olur ve λ anaerobik çürümenin verimliliğini belirlemek için gereklidir [61]. Modifiye Gompertz modeli (3.9) eşitliğiyle belirlenir.

$$M_{(t)} = P \times \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m \times e}{P} \times (\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (3.9)$$

- M(t)= t zamanında spesifik metan verimi (mL/gVS);
- P= maksimum metan potansiyeli (mL/gVS);
- k= hidroliz hızı sabiti (d^{-1});
- t= sindirimin gerçekleşme zamanı günü (d);
- Rm= maksimum metan üretim hızı ($mLgVS^{-1}\ d^{-1}$);
- λ= gecikme süresi;
- e doğal sabit, 2.72.

Bu modelin parametreleri R_m, P, λ'dir. 'R_m' değeri ne kadar fazla olursa, biyogaz üretim hızı da o kadar fazla olur ve λ anaerobik çürümenin verimliliğini belirlemek için gereklidir.

3.6.3 Lojistik Modeli

Lojistik modelleme yaygın olarak kullanılan bir büyüme eğrisidir. Üretilen biyogaz hızının daha önce üretilen biyogaz miktarıyla orantılı olduğu varsayılırsa, maksimum üretim seviyelerinde başlangıçtaki üstel artışın ve stabilizasyonun tahmin edilmesine yardımcı olur [63]. Lojistik modeli (3.10) eşitliği yardımıyla belirlenir.

$$M = \frac{P}{\{1 + exp[4 * Rm * \frac{(\lambda - t)}{P} + 2]\}} \quad (3.10)$$

- M(t)= t zamanında spesifik metan verimi (mL/gVS);
- P= maksimum metan potansiyeli (mL/gVS);
- t: kümülatif biyogaz üretiminin hesaplandığı süre (d)
- R_m: maksimum biyogaz üretim hızı ($mLgVS^{-1}$ d^{-1})
- λ: gecikme aşamasının süresi

3.6.4 Cone Modeli

Cone modeli, belirli metan üretim hızının ve metan üretiminin davranışının, gecikme fazının varlığını veya yokluğunu gösteren şekil sabiti (n) ile belirlenmesine izin verir. Cone modeli ile (3.11) eşitliği yardımıyla birinci derece hız sabiti (k) ve şekil sabiti (n) belirlenir [64].

$$G = \frac{G_m}{1 + (kt)^{-n}} \tag{3.11}$$

- G= t zamanında spesifik metan verimi (mL/gVS);
- Gm= maksimum metan potansiyeli (mL/gVS);
- t: kümülatif biyogaz üretiminin hesaplandığı süre (d)
- k= metan üretim hızı sabiti (d^{-1})
- n= şekil sabiti (boyutsuz)

3.7 Literatür Taraması

Hakimi vd. tavuk gübresi, limon çimeni, nane ve portakal kabuğu atığından oluşan karışımın biyogaz üretimini ve kinetik çalışmasını incelemiştir. Sonuçlar, tek başına tavuk gübresinin fermantasyonunun en yüksek biyogazı (62,43 mL/gVS) ve metan verimini (31,12 mL/gVS) ürettiğini ortaya koymuştur. Metan verimini tahmin etmek için Modifiye Gompertz ve Cone modeli uygulanmıştır, ölçülen ve tahmin edilen metan verimi arasında %10'dan az hata göstermiştir. Modifiye Gompertz modelinin, Cone modeline göre (%0,953-0,999) kıyasla daha yüksek bir R^2 değeri (0,962-0,999) ve daha düşük genel ortalama karekök hata (%52,6) gösterdiği için tercih edilebileceği belirlenmiştir [65].

Zeb vd. mikro havalandırma ön işlemini, lignoselülozik biyokütlenin lignin bozunmasını ve ardından anaerobik sindirim sırasında biyogaz üretimini incelemişlerdir. Manda gübresindeki ligninin bozunması ve biyogaz üretiminin iyileştirilmesi için uygun kombinasyonu belirlemek için seri bir yaklaşım benimsenmiştir. Sonuca göre %78 daha yüksek asitte çözünür lignin içeriği ve ortalama günlük biyogaz veriminde %32 artış sağlanmıştır. Son olarak, Modifiye Gompertz modeli aracılığıyla elde edilen kinetik parametreler, işlemin biyogaz potansiyelini doğru bir şekilde tahmin ettiği görülmüştür ($R^2 > 0.93$). Bu çalışmanın sonuçlarına göre yerinde mikro havalandırmanın düşük maliyetli bir ön arıtma stratejisini kullanarak biyoenerji girişimlerine benzer biyokütle verimini artırmak için referans alınabileceği söylenmiştir [66].

Deepanraj vd. gıda atıklarından anaerobik çürütme yoluyla biyogaz üretimini incelemişlerdir. Biyogaz üretiminin kinetik çalışması için Modifiye Gompertz modeli ve Lojistik modeli kullanılmıştır. Sonuçlar, 50 °C çalışma sıcaklığına sahip reaktörün, daha iyi biyolojik bozunma verimliliği ile 7556 mL'lik maksimum kümülatif biyogaz üretimine ulaştığını göstermiştir [63].

Vijin vd. prosopis juliflora tohumları, su sümbülü, kuru yapraklar ve inek gübresinin anaerobik birlikte sindirilmesinin biyogaz üretim performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. pH = 7,034 ve T = 35,5 °C çalışma koşullarında maksimum verim elde edilmiştir. Tüm testlerde anaerobik biyobozunurluk %14,7-72,6 aralığında gözlemlenmiştir. Öngörülen çalışma koşulunda gerçekleştirilen deney, 396 ± 6 L/kgVS'lik gerçek metan verimi, %76,6 anaerobik biyolojik bozunabilirlik ve %41,1'lik TS azalması ile sonuçlanmıştır [32].

Bedoić vd. gıda atıklarının, et ve kemik ununun birlikte sindirilmesinin ve atık su çamurunun oluşturulmasının etkilerini araştırmışlardır. İşleme endüstrisinden gelen her iki ortak substratın gıda atıklarının biyogaz verimini azalttığı gözlemlenmiştir. Bunların %5'i gıda atıklarına eklendiğinde, et ve kemik unu biyogaz üretimini %12, atık su çamuru ise %23 oranında azaltmıştır. Her iki ortak substrat, diğer tarafta, farklı ortak kinetik modeller uygularken, gıda atığı sindiriminin reaksiyon hızını arttırdığı gözlemlenmiştir [67].

Li vd. gıda atıklarının anaerobik parçalanması sırasında kinetik parametreler ile hem çalışma koşulları hem de süreç performansı arasındaki korelasyonları araştırmışlardır. Çalışma koşulları olarak substrat konsantrasyonu, biyokütle konsantrasyonu ve substrat-inokulum oranı seçilirken, sindirim kinetiğini değerlendirmek için birinci derece ve modifiye Gompertz modelleri kullanılmıştır. Sonuçlar, hem hidroliz hem de metanojenez kinetik parametreleri (k ve R_m) arasında operasyonel koşullara ve proses parametrelerine göre önemli bir korelasyonun belirlenemediğini göstermiştir; bununla birlikte, k/R_m'nin bu parametrelerle önemli ölçüde ilişkili olduğu gözlenmiştir. Spesifik olarak, substrat yükü (hem substrat konsantrasyonu hem de substrat-inokulum oranı), uçucu yağ asidi (VFA) ve pH üzerindeki etkisiyle k/R_m'yi olumlu etkilerken, biyokütle konsantrasyonu sistemin alkalinitesini artırarak k/R_m'yi azaltmıştır. Ayrıca, k/R_m, proses verimliliği ile negatif olarak ilişkilidir. Metan geri kazanım oranı $1,55 < k/R_m < 3,13$ olduğunda %90'ı aşmıştır, ancak $k/R_m > 4,64$ olduğunda %50 azalmıştır. Bu bulgular, anaerobik sistemlerin davranışını tahmin etmek ve sindirim sürecini optimize etmek için bilimsel bir temel sağlamıştır [62].

Xing vd. tarafından yürütülen çalışmada gıda atığı ve inek gübresinin anaerobik birlikte sindirilmesi incelenmiştir. Anaerobik birlikte sindirme, 2,5 substrat karıştırma oranında muhafaza edilmiş ve 2,71 L CH_4/L/d'lik yüksek bir CH_4 üretimi ve 441 mL CH_4/g VS'lik CH_4 verim elde edilmiştir. Çürüme ürünü pH'ı yaklaşık 8,4'te stabil olmuştur ve bu, uçucu yağ asidi birikimi olmadan çok uygun bir anaerobik reaksiyon koşulu olduğunu göstermiştir [68].

Almomani vd. tarımsal katı atıkların ve inek gübresinin anaerobik birlikte sindirilmesini incelemiş ve $NaHCO_3$ alkalinite işleminin anaerobik çürütme performansını iyileştirme üzerindeki etkisini değerlendirilmiştir. Sonuçlar, 297,99 NL/kgVS'lik en yüksek kümülatif metan üretiminin, tarımsal katı atıkların ve inek gübresinin 60:40 oranında birlikte sindirilmesiyle üretilebileceğini ortaya koymuştur. 1,0 g $NaHC0_3$/gVS ile alkalinite işlemiyle daha fazla iyileştirme elde edilmiş, bu da besleme stoğunun lignin, selüloz ve hemiselüloz içeriklerinde sırasıyla %3,5, %10,5 ve %15,9 azalmaya yol açmıştır, bunlar çözünür fraksiyonlara dönüştürülmüş ve kümülatif metan üretimini 11,2 oranında iyileştirmiştir. Anaerobik parçalanma sürecinin kinetiği, çok düşük standart sapma

artıkları (SDR) ≤ 5,21 ve R^2 ≥ 0,979 olan modifiye Gompertz modeline başarıyla uydurulmuştur. Sonuçlar, önerilen stratejinin tarımsal katı atıkların ve inek gübresinin birlikte sindirilmesinden biyogaz üretmek için etkili bir yöntem olduğunu doğrulamıştır [69].

Ameen vd. mikrobiyal biyokütlenin, farklı oranlardaki tavuk gübresi, domuz gübresi ve inek gübresi gibi farklı hayvan gübreleri ile birlikte anaerobik parçalamasını incelemiştir. Maksimum biyogaz verimi ve metan konsantrasyonu 1:1:1:1 oranında bulunmuştur. Metan verimi farklı sıcaklıklarda ölçülmüş ve optimum 40 ˚C'de ve 6. günde %62 CH_4/d verimi elde edilmiştir. Bu çalışmanın sonucu, tek başına hayvan gübresinin anaerobik sindirimi ile karşılaştırıldığında, mikroplarla birlikte sindirmenin biyogaz üretimini en üst düzeye çıkarmak için faydalı olduğunu göstermiştir. Üç aşamalı anaerobik çürütücü ile ortalama metan verimi 0,442 L/gVS olarak belirlenmiştir. Anaerobik parçalamanın üçüncü aşamasında yaklaşık %68'lik daha yüksek uçucu katı madde (VS) azalması görülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen bulgulara dayanarak, mikrobiyal biyokütlenin hayvan gübresi ile yüksek katı maddeli anaerobik sindirimi için üç aşamalı anaerobik çürümenin avantajlı olduğu tespit edilmiştir [70].

4
MATERYAL VE METOT

4.1 Hayvansal Atıkların Temini ve Karakterizasyonları

Bu tez çalışmasında kullanılan hayvansal atıklar Sivas ilinde bulunan büyük ölçekli bir biyogaz tesisinden temin edilmiştir. Şekil 4.1'de büyük ölçekli bir biyogaz tesisi yer almaktadır.



Şekil 4.1 Büyük ölçekli biyogaz tesisi

Günlük 180 m^3 sıvı büyükbaş hayvan gübresi, 90 ton katı büyükbaş hayvan gübresi, 55 ton tavuk gübresi ve 150 m^3 su karışımı ilk aşamada 200 m^3 hacme sahip ön havuzlarda dalgıç karıştırıcılar ile karıştırılmış homojenlik sağlandıktan sonra dalgıç pompa yardımıyla 1000 m^3 hacme sahip besleme havuzuna aktarılmıştır. Besleme havuzunda da homojen bir karışım sağlandıktan sonra dalgıç pompa ve mono pompa yardımıyla 6000 m^3'lük hacme sahip fermantörlere günlük beslemesi yapılmıştır ve biyogaz üretimi sağlanmıştır.

Fermantasyon koşulları;

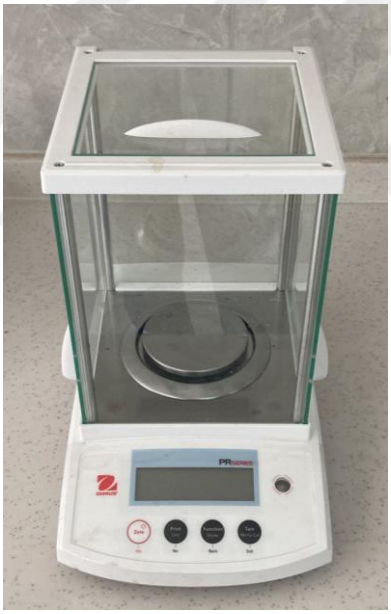
- 38 °C sıcaklık,

- Karıştırma süresi; 20 dakika karıştırma-40 dakika durma,
- Günlük 475 m^3 taze besleme,
- Bekletme süresi 15 gün olacak şeklinde sağlanmıştır.
- Günlük biyogaz ölçüm değerleri otomatik olarak sisteme kaydedilmiştir.

Reaktörlerden alınan 5 L numune için düzenek oluşturulmuş ve metan üretim potansiyeli 15 gün boyunca gözlemlenerek biyogaz kinetiği hesaplanmıştır.

4.1.1 Toplam Katı Madde Tayini

Hammadde içerisindeki su oranını belirlemek için yapılan analize toplam katı (Total Solid (TS)) analizi denilmektedir. Deneyde kullanılacak olan boş porselen kroze etüvde 105 °C'de 1 saat boyunca bekletilmiş ve içerisinde hiç nem kalmaması sağlanmıştır ve tartılmıştır (W_{kroze}). Analizde kullanılan hassas terazi Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Hassas terazi

Numuneler darası alınmış krozeye yerleştirilerek hassas terazide tartılmıştır (W_{numune}). İçerisinde numune bulunan kroze 105 °C sıcaklıktaki etüvde 3 saat tutulmuştur. Analizde kullanılan etüv Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3 Etüv

İçerisinde nem kalmayacak şekilde tüm suyun uzaklaştırılması sağlanarak kurutulmuştur. Kurutulan bu numuneler ısının büyük bir kısmı harcanana kadar havada soğutulmuş, daha sonra kuru atmosferde son soğutma için desikatöre alınmıştır ve tekrar tartılmıştır (W_{son}). Toplam katı yüzdesi (4.1) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Toplam Katı} = [(W_{son} - W_{kroze}) / (W_{numune} - W_{kroze})] \text{ x } 100 \qquad (4.1)$$

Bu formülde yer alan W_{kroze}, boş krozenin ağırlığını; W_{numune}, kroze ile numunenin ilk ağırlığını; W_{son}, kroze ile numunenin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığını temsil etmektedir.

4.1.2 Uçucu Katı Madde Tayini

Uçucu katı madde (Volatile Solid (VS)) analizi ile numunede yer alan organik içeriğin tamamı uzaklaştırılır. Deneyde kullanılacak olan boş porselen krozenin etüvde 105 °C'de 1 saat boyunca içerisinde hiç nem kalmayacak şekilde kurutulup tartılmıştır (W_{kroze}). Kurutulmuş nemi giderilmiş numune krozeye alınıp tartılmıştır (W_{numune}). Kül fırında 550 °C'de 2-3 saat bekletilmiştir. Kül fırınından çıkartılan kroze ısının büyük bir kısmı harcanana kadar havada soğutulmuş, daha sonra kuru atmosferde son soğutma için desikatöre alınmıştır. Kroze denge sıcaklığına gelir gelmez tartılmıştır (W_{son}). Bu şekilde 550 °C'de organik maddelerin tamamı yanarak uçtuğu için geriye kalan kül kısmı gravimetrik olarak

tartılmış ve uçucu katı madde miktarı % ağırlık olarak belirlenmiştir. Analizde kullanılan kül fırını Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4 Kül Fırını

Uçucu katı madde yüzdesi (4.2) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Uçucu Katı} = [(W_{numune} - W_{son}) / (W_{numune} - W_{kroze})] \text{ x } 100 \quad (4.2)$$

Bu formülde yer alan W_{kroze}, boş krozenin ağırlığını; W_{numune}, kroze ile kurutulmuş numunenin ilk ağırlığını; W_{son}, kroze ile numunenin kül fırınında kurutulduktan sonraki ağırlığını temsil etmektedir.

Biyogaz üretiminde uçucu katı madde içeriği, toplam katı madde içeriği kadar önemlidir, çünkü VS numunenin biyogaza dönüştürülebilen kısmını ifade etmektedir.

4.1.3 pH ve İletkenlik Analizi

pH değerleri Ohaus Starter 300 marka pH metre ile, iletkenlik değerleri ise 0.01 μS / 0,1 mg/L / 0.1 °C hassasiyetinde Ohaus Starter 300 C-G marka iletkenlik ölçer ile belirlenmiştir. Analizde kullanılan pH metre ve iletkenlik ölçer Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da yer almaktadır.



Şekil 4.5 İletkenlik ölçer



Şekil 4.6 pH metre

4.1.4 FOS/TAC Analizi

TAC değeri alkali tampon kapasitesini, FOS değeri uçucu organik asitlerin konsantrasyonuna karşılık gelir. Çalışmalar, 0,6'dan yüksek FOS/TAC değerlerinin proseste yetersiz işleyiş oluşturduğunu ve ayrıca sistemde bulunan anaerobik mikroorganizmaları etkileyerek biyogaz üretiminde azalmalara neden olduğunu göstermiştir; ayrıca 0,3'ten küçük değerler, süreç istikrarsızlığını artırır [71].

Tablo 4.1 FOS/TAC oranının değerlendirilmesi için kurallar [72]

FOS/TAC oranı	*Özellik*	*Önlem*
>0,6	Biyokütle girişi aşırı fazla	Biyokütle eklemeyi durdur
0,5-0,6	Biyokütle girişi fazla	Daha az biyokütle ekle
0,4-0,5	Tesis aşırı yüklü	Tesisi daha yakından izle
0,3-0,4	Biyogaz üretimi maksimum	Biyokütle girişi sabit tut
0,2-0,3	Biyokütle girişi çok düşük	Biyokütle girişini yavaşça arttır
<0,2	Biyokütle girişi aşırı düşük	Biyokütle girişini hızlıca arttır

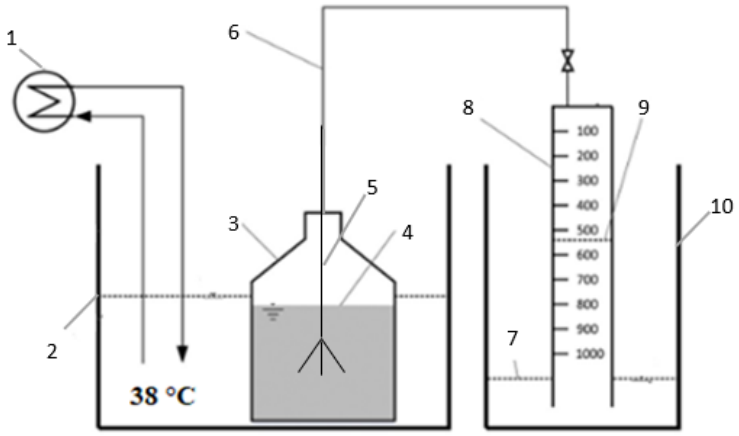
FOS/TAC oranı TitraLab AT1000 Serisi Titratörü (Hatch) ile belirlenmiştir. Anaerobik fermantasyon sonrası alınan numune OHAUS FC5707 marka santrifüj cihazına yerleştirilir, santrifüjden sonra numuneden 5 gr hassas terazide tartılır daha sonra 45 gr saf su eklenerek 50 gr'a tamamlanır. Bu karışım otomatik

titratöre yerleştirilir ve sonuç kaydedilir. Analizde kullanılan FOS/TAC cihazı Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7 FOS/TAC cihazı

4.2 Biyometan Üretim Sistemi



Şekil 4.8 Deney düzeneği

Anaerobik fermantasyonun gerçekleşeceği deney düzeneği Şekil 4.8'de verilmiştir. Sivas ilinde bulunan biyogaz üretim tesisinden temin edilen hayvansal atık karışımı 5 litrelik anaerobik çürütücüye aktarılmıştır.



Şekil 4.9 5 litrelik anaerobik çürütücü

Reaktör için karanlık ve havasız bir ortam sağlanmıştır. Termostat yardımıyla 36-38 °C sıcaklık koşulu oluşturulmuştur. Reaktör içerisinde bir karıştırıcı yer almaktadır, yavaş ve sürekli bir karıştırma uygulanmıştır. Ölçüm kabı içerisine doldurulan su ile bağlantı hortumları yardmıyla elde edilen biyogaz miktarı hesaplanmıştır. Reaktörün ağzı hava kaçırmayacak şekilde kapatılıp biyogaz üretimine başlanmıştır. Oluşan biyogaz miktarları sıvıların yer değiştirme prensibine göre hesaplanmıştır. Deneyde kullanılan anaerobik çürütücü Şekil 4.9'da yer almaktadır.

5
BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Hammadde Karakterizasyonu

Anaerobik bozundurma, organik atıkların oksijensiz ortamda biyolojik olarak parçalanması işlemidir. Bu işlem sırasında, biyogaz ve fermente atık oluşmaktadır. Biyogaz temel olarak CH_4ve CO_2'den meydana gelmektedir. Hammadde içerisinde bulunan kimyasal bağ enerjisi, anaerobik çürütme süresince sabit olup ve sadece CH_4 formundayken değişim gösterir. Hammaddenin anaerobik bozundurmada kullanılabilir olduğunu belirlemek için bazı karakterizasyon işlemleri yapılmalıdır [73].

5.1.1 Toplam Katı Madde ve Uçucu Katı Madde Analizi Sonuçları

Biyogaz üretimi için kullanılan sıvı, katı büyükbaş gübresi ve tavuk gübresinin toplam katı madde ve uçucu katı madde oranları Tablo 5.1'de verilmiştir. Toplam katı içeriği çok düşük olduğunda malzemede katı birikimine maruz kalır. Bu oranın çok daha yüksek olması durumunda gaz çıkışının bloke edilmesi ile karşılaşılmaktadır. Katı oranlar sığır gübresinde %5-25, tavuk gübresinde %10-90 ve koyun gübresinde %30 civarında olmalıdır [74]. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, deneylerde kullandığımız hammaddelerin toplam katı ve uçucu katı içeriklerinin biyogaz üretimi için uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 5.1 Numunelerin toplam katı (TS) ve uçucu katı (VS) içerikleri

Paremetreler	*Sıvı Büyükbaş Gübresi*	*Katı Büyükbaş Gübresi*	*Tavuk Gübresi*
Toplam Katı Madde (%)	5	18	28
Uçucu Katı Madde Miktarı (%)	60	65	75

Büyükbaş gübresi ve tavuk gübresinden hazırlanan hammadde karışımı için anaerobik fermantasyon öncesinde ve sonrasında toplam katı ve uçucu katı madde tayini yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.2'de yer almaktadır. Anaerobik fermantasyon

için besleme malzemesinin TS'sinin %8-13'üne sahip olması biyogaz üretimi için uygundur [74].

Tablo 5.2 Hammadde karışımına anaerobik fermantasyondan önce ve sonra uygulanan analiz sonuçları

Paremetreler	*Anaerobik Fermantasyon Öncesi Sonuçlar*	*Anaerobik Fermantasyon Sonrası Sonuçlar*
Toplam Katı Madde (%)	8,08	5,72
Uçucu Katı Madde Miktarı (%)	71,8	60,5

Elde edilen sonuçlara göre anaerobik fermantasyon sonrası değerlerde katı madde ve uçucu katı madde yüzdesinde azalma görülmüştür. Uygun yaşam şartlarını sağlama ve besin ihtiyaçlarının karşılanması amacıyla şeker, yağ, protein ve diğer organik maddeler kullanılmış olup bu sebeple TS oranında azalma meydana gelmiştir. Anaerobik çürütme esnasında karbon içeren organik maddelerin karbondioksit ve suya dönüşmesi ile de VS oranında bir azalma gerçekleşmiştir [75]. Ayhan vd. büyükbaş hayvan gübresi ve mısır silajı karışımlarındaki katı madde oranları %6'dan %3,92'ye, uçucu katı madde oranları %86,48'den %69,58'ye; Ekinci vd. büyükbaş hayvan gübresi ve aspir karışımların kuru madde oranları %7,36'dan %5,79'a, uçucu katı madde oranları %83,97'den %75,79'a düştüğünü bildirmişlerdir. Bu tez çalışmasında ve diğer araştırmalarda karışım materyallerinin katı madde oranlarının düşmesinin nedeni bakterilerin biyogaz ve metan üretiminde materyalleri besin ve enerji kaynağı olarak kullanmasından; uçucu katı madde oranlarının düşmesinin nedeni ise bakterilerin biyogaz ve metan üretiminde materyallerin şeker, yağ, protein ve diğer organik maddelerini uygun yaşam şartlarını sağlama ve besin ihtiyacını karşılama amacıyla kullanmasından kaynaklanabilir [76].

5.1.2 pH ve İletkenlik Ölçümü

Biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanılan sıvı büyükbaş gübresine pH ve iletkenlik analizi yapılmış olup sonuçlar Tablo 5.3'de yer almaktadır.

Tablo 5.3 Sıvı büyükbaş gübresi pH ve iletkenlik değerleri

Paremetreler	*Sıvı Büyükbaş Gübresi*
pH	7,2
İletkenlik	17

Anaerobik fermantasyona başlamadan önce ve anaerobik fermantasyon sonrası pH ve iletkenlik değerleri analiz edilmiş olup Tablo 5.4'te yer almaktadır.

Tablo 5.4 Anaerobik fermantasyon öncesi ve sonrası pH ve iletkenlik değerleri

Paremetreler	*Anaerobik Fermantasyon Öncesi Sonuçlar*	*Anaerobik Fermantasyon Sonrası Sonuçlar*
pH	7,46	8,25
İletkenlik (EC)	16,44	17,5

Fermantasyon sonrasında pH artmıştır. Anaerobik fermantasyon koşulları için 7,5-8 değerleri uygunluk göstermektedir. Bununla birlikte iletkenliğinde artış gözlemlenmiştir. İletkenlik değerindeki artışın sebebi ise bakterilerin besin olarak biyogaz ürününü kullanıp katı madde yüzdesini azaltmaya neden olmasıdır [75].

5.1.3 FOS/TAC Analizi

Tablo 5.5'de anaerobik fermantasyon sırasında reaktörlere uygulanan FOS/TAC analiz sonuçları verilmiştir. FOS/TAC değerlerinin 0,3-0,4 arasında olması mikrobiyolojik sistemin sağlığının iyi bir göstergesidir. Besleme hızının tespitinde güzel bir yol gösterici olarak rol oynar. Buna göre anaerobik fermantasyonun uygun olduğu, biyokütle miktarının optimum seviyede, biyokütle besleme frekansının ve miktarının değiştirilmemesi gerektiği gözlemlenmiştir.

Tablo 5.5 Anaerobik fermantasyon sonrası FOS/TAC değerleri

Parametreler	*Anaerobik Fermantasyondan Sonraki Değerler*		
FOS	3,806	3,76	3,675
TAC	10,291	10,274	10,266
FOS/TAC	0,37	0,366	0,358

5.2 Küçük Ölçekli Biyogaz Üretim Sonuçları

Biyogaz üretim potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla sıvı büyükbaş gübresi, katı büyükbaş gübresi ve tavuk gübresi karışımı kullanılmıştır.

5.2.1 Kümülatif Metan Üretimi

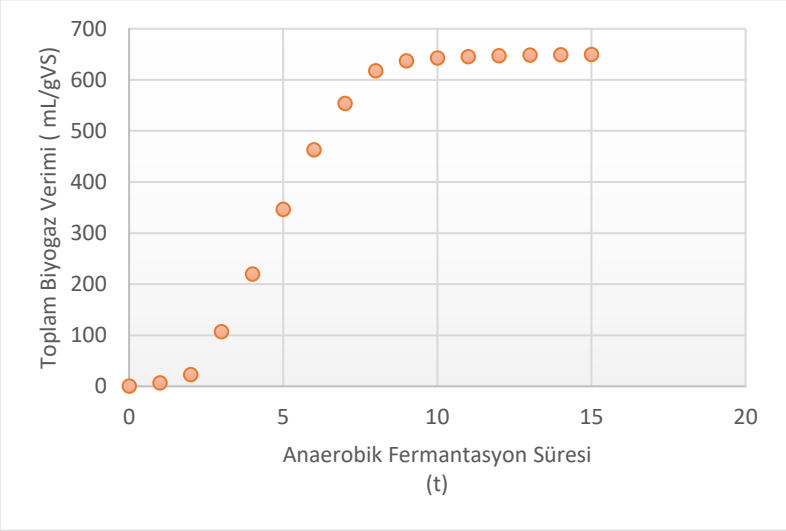
5 litrelik anaerobik çürütücüde 15 gün boyunca kümülatif biyogaz üretimi gözlemlenmiş ve sonuçlar kaydedilmiştir. Tablo 5.6'da hammadde karışımından elde edilen biyogazın toplam hacmi ve verimi verilmiştir.

Tablo 5.6 Organik atıkların toplam biyogaz verimleri

Anaerobik Fermantasyon Süresi (t)	*Toplam Biyogaz Hacmi (mL)*	*Toplam Biyogaz Verimi (mL/gVS)*
1.Gün	23,3	6,73
2. Gün	79,7	23,03
3. Gün	368,9	106,60
4. Gün	759,6	219,50
5. Gün	1198,4	346,30
6. Gün	1601,8	462,87
7. Gün	1914,8	553,31
8. Gün	2136,5	617,38
9. Gün	2204,8	637,11
10. Gün	2222,8	642,32

Tablo 5.6 Organik atıkların toplam biyogaz verimleri (devamı)

11. Gün	2232,8	645,21
12. Gün	2238,8	646,94
13. Gün	2242,8	648,10
14. Gün	2245,8	648,96
15. Gün	2246,8	649,25



Şekil 5.1 Kümülatif Biyogaz Üretimi

%5,72 toplam katı madde oranı, %60,5 uçucu katı madde oranına sahip fermantasyon ürünü için toplam biyogaz verimi hesaplanmış olup Şekil 5.1'de verilmiştir. Biyogaz hacmi 9. Güne kadar hızlı bir artış gösterirken, 9. Günden itibaren daha yavaş bir artış göstermiştir. Toplam biyogaz verimi en fazla 15. günde 649,25 ml/gVS olarak gözlemlenmiştir. 15. günden itibaren biyogaz veriminin sabit kaldığı bir artış olmadığı gözlemlenmiştir.

5.2.2 Kinetik Modelleme

Anaerobik fermantasyonun kinetik parametrelerinin analizi ve tahmini, anaerobik sistemin davranışını tahmin etmede ve biyogaz üretimini optimize etmede önemlidir. Kinetik analizin sonuçları pH, toplam katılar, eklenen yardımcı substrat ve diğerleri gibi değişen proses değişkenlerinin biyogaz üretim hızı ve biyogaz verimi üzerindeki etkisini nicelleştirir. Tablo 5.7'de birinci dereceden kinetik

model ve modifiye gompertz modeli denklemleri yer almaktadır. Deneylerden elde edilen kümülatif biyogaz üretim verilerine aşağıdaki modeller yerleştirilmiştir. Bu, her modelle ilişkili çeşitli parametrelerin değerlendirilmesine izin vermektedir. Bu parametreler, biyogaz veriminin nicel bir şekilde karşılaştırmalı çalışmasına yardımcı olmaktadır.

Tablo 5.7 Kinetik modelleme denklemleri

Kinetik Modelleme	*Denklemler*
Birinci Dereceden Model	$M_{(t)} = P \times (1 - e^{-kt})$
Modifiye Gompertz Modeli	$M_{(t)} = P \times \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m \times e}{P} \times (\lambda - t) + 1\right]\right\}$

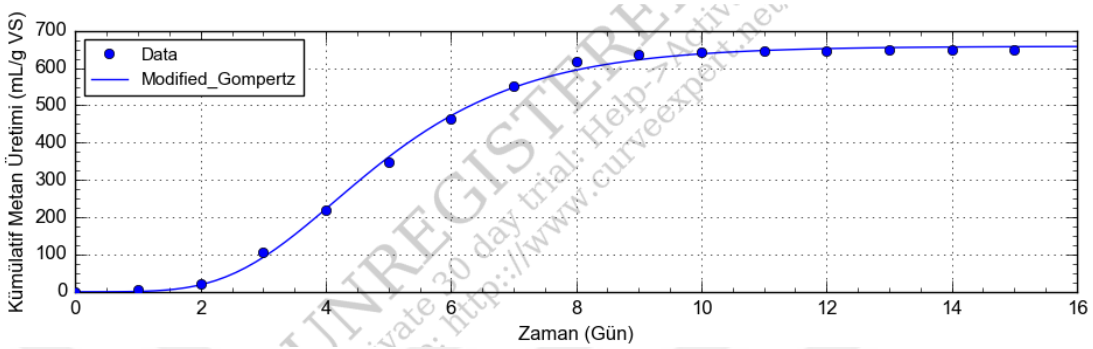
Modifiye Gompertz Modeli, anaerobik bozundurma işleminden elde edilen kümülatif biyogaz üretim verilerinin uygunluğunu belirlemek için kullanılmıştır. Modifiye Gompertz ve birinci dereceden denklemlere göre kinetik parametreler Tablo 5.8'de yer almaktadır.

Tablo 5.8 Kinetik modelleme parametreleri

Parametreler	*Birinci Derece Model*	*Modifiye Gompertz Modeli*
P (mL/gVS)	935	658,39
R_m	-	143,39
k	0,098	-
λ	-	2,45
R^2	0,954	0,999
SEE	81,8	10,8

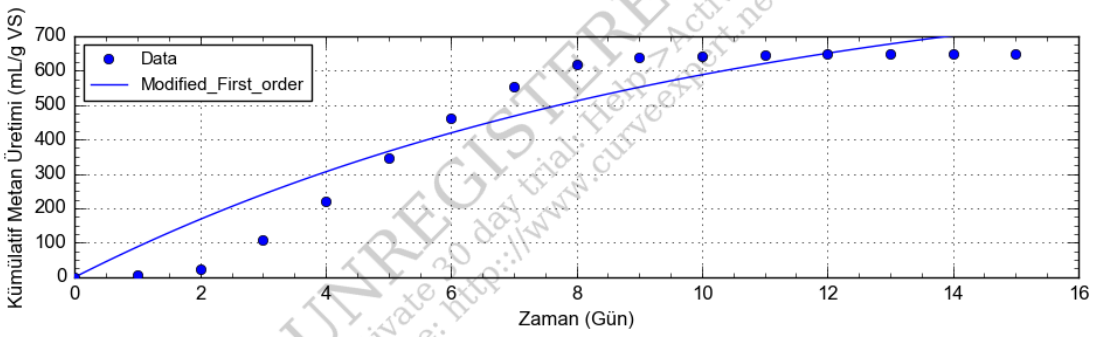
Modifiye Gompertz denklemi biyogaz verim potansiyelini, maksimum biyogaz üretim hızını ve gecikme fazının süresini tahmin etmek için kullanılabilmektedir. Şekil 5.2'de Modifiye Gompertz modeli grafiği görülmektedir. Maksimum metan

potansiyeli olan P değeri 685,39 mL/gVS, maksimum metan üretim hızını ifade eden R_m değeri 143,39 $mLgVS^{-1}$ d^{-1}, gecikme süresi (λ) 2,45 gün olarak hesaplanmıştır. Modelin parametreler için uygun olduğu gözlemlenmiştir. 'R_m' değeri ne kadar fazla ise, biyogaz üretim hızı da o kadar fazla olur ve λ anaerobik çürümenin verimliliğini belirlemek için gereklidir.



Şekil 5.2 Modifiye gompertz model grafiği

Birinciden dereceden model kinetik modeller arasında en basit yöntemdir. Maksimum metan potansiyeli olan P değeri 935 mL/gVS, biyogaz oran sabiti olan k değeri 0,098 olarak hesaplanmıştır. Modellerin doğruluğunu değerlendirmek için korelasyon katsayısı (R^2) ve tahmini standart hatası (SEE) hesaplanmıştır. Modifiye Gompertz modelinde R^2=0,999 SEE= 10,8 olarak birinci dereceden modelde R^2=0,954 SEE= 81,8 olarak hesaplanmıştır. Şekil 5.3'te birinci dereceden model grafiği görülmektedir.



Şekil 5.3 Birinci dereceden model grafiği

5.3 Büyük Ölçekli Biyogaz Üretim Sonuçları

Hayvansal atıklardan biyogaz üretimi için optimum koşullar kullanılarak biyogaz üretimi gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullar;

- 38 ºC sıcaklık
- 15 gün reaktörde kalma süresi
- Karanlık ortam
- 7,5-8 aralığında pH değeri
- Maksimum homojenlik
- Düzenli karıştırma senaryosu şeklindedir.

Bu parametreler göz önüne alındığında 6000 m^3 hacime sahip fermantörde biyogaz üretimi gerçekleştirilmiş, biyogaz içerikleri MRU- SWG 100 Biogas gaz analizörü ile belirlenmiştir.

Tablo 5.9 Organik atıkların % hacimsel gaz içerikleri

Anaerobik Fermantasyon Süresi (t)	*CH_4 (%)*	*CO_2 (%)*	*O_2 (%)*	*H_2S (ppm)*
1.Gün	53,21	40,98	0,97	439
2. Gün	53,54	41,51	0,87	281
3. Gün	55,9	41,51	0,78	203
4. Gün	53,96	41,43	0,67	188
5. Gün	43,37	41,25	0,85	244
6. Gün	53,45	41,28	0,89	408
7. Gün	53,51	42,07	0,77	407
8. Gün	52,92	41,54	0,98	400
9. Gün	53,45	42,1	0,7	555
10. Gün	52,33	42,08	0,78	562
11. Gün	52,89	42,48	0,69	635
12. Gün	52,74	40,54	1,1	753
13. Gün	52,36	42,85	0,94	812

Tablo 5.9 Organik atıkların % hacimsel gaz içerikleri (devamı)

14. Gün	54,04	39,61	0,99	750
15. Gün	57,22	37,69	0,71	607,5

Hayvansal atıklardan elde edilen biyogazın içeriği 15 gün boyunca gözlemlenmiş, 15 günlük sonuçları kaydedilmiştir. Elde edilen bu verilere göre en yüksek biyogaz içeriği 15. günde %57,22 CH_4, %37,69 CO_2, %0,71 O_2 ve 607,5 ppm H_2S olarak görülmüştür. En düşük biyogaz içeriği ise 5. günde %43,37 CH_4, %41,25 CO_2, %085 O_2 ve 244 ppm H_2S olarak görülmüştür. Metan değeri 5. günde ani düşüş göstermiş ve tekrar yükselmiştir. Elde edilen biyogazın metan içeriği ortalama %52,9; karbondioksit içeriği %41,2; oksijen içeriği %0,8; hidrojen sülfür içeriği 482,9 ppm olarak ölçülmüştür.

6
SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalar ve literatür taraması sonucunda biyogaz üretiminde sıcaklık, pH, reaktörde kalma süresi ve karıştırma gibi parametrelerin verimi önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada hayvansal atıklar biyogaz üretiminde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılacak olan hammaddelere ve hammadde karışımına toplam katı ve uçucu katı madde tayini, pH ve iletkenlik analizleri uygulanmıştır. Anaerobik fermantasyon sırasında besleme miktarı için uygunluk sağlayan FOS/TAC analizi yapılmıştır. Hayvansal atıklardan küçük ölçekli ve büyük ölçekli biyogaz üretimi sağlanıp biyogaz üretim potansiyelleri belirlenmiş ve kinetik modeller uygulanmıştır. Kinetik modeller proseslerin gerçek ölçekte uygulanabilirliği hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında Gompertz modeli ve Birinci Derece kinetik model ile fermantasyon değerlendirilmiştir. Çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

- Biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanılan sıvı büyükbaş gübresinin toplam katı maddesi %5, uçucu katı maddesi %60; katı büyükbaş gübresinin toplam katı maddesi %18, uçucu katı maddesi %65; tavuk gübresinin toplam katı maddesi %28, uçucu katı maddesi %75 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu verilerin literatüre uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.
- Biyogaz üretiminde hammadde olarak kullanılan sıvı büyükbaş gübresinin pH değeri 7,2, iletkenliği 17 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu verilerin literatüre uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.
- Biyogaz üretiminde kullanılan sıvı büyükbaş gübresi, katı büyükbaş gübresi, tavuk gübresi karışımının anaerobik fermantasyona uğramadan önce toplam katı madde %8,08, uçucu katı madde %71,8 olarak hesaplanmıştır. Hammadde karışımı anaerobik fermantasyona uğradıktan sonra toplam katı madde %5,72, uçucu katı madde %60,5 olarak hesaplanmıştır. Anaerobik fermantasyon öncesi elde edilen verilerin

literatüre uygunluk gösterdiği belirlenirken anaerobik fermantasyon sonrası toplam katı madde miktarının literatüre göre düşük miktar gösterdiği belirlenmiştir.

- Biyogaz üretiminde kullanılan sıvı büyükbaş gübresi, katı büyükbaş gübresi, tavuk gübresi karışımının anaerobik fermantasyona uğramadan önce pH değeri 7,46, iletkenliği 16,44 olarak hesaplanmıştır. Hammadde karışımı anaerobik fermantasyona uğradıktan sonra pH değeri 8,25, iletkenliği 17,5 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen pH ve iletkenlik değerinin literatüre uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.
- Biyogaz üretiminde kullanılan hammadde karışımının anaerobik fermantasyon sırasında FOS/TAC değeri 0,358 olarak analiz edilmiştir. Elde edilen bu verilere göre mikrobiyolojik sistemin sağlığının iyi olduğu, besleme hızının ve anaerobik fermantasyonun uygun olduğu, biyokütle miktarının optimum seviyede, biyokütle besleme frekansının ve miktarının değiştirilmemesi gerektiği gözlemlenmiştir.
- Alıkonma süresinin biyogaz verimiyle doğru orantılı olduğu gözlemlenmiştir. En fazla biyogaz hacmi 15. Günde 2246,8 mL, en fazla biyogaz verimi de 15. Günde 649.25 mL/gVS olarak hesaplanmıştır. Biyogaz üretiminin yaklaşık %75-80'inin ilk 15 günlük sürede gerçekleştiği görülmüştür. 15. günden sonra biyogaz üretiminin sabit devam ettiği, bir artış göstermedği gözlemlenmiştir.
- Biyogaz kinetiği Modifiye Gompertz ve Birinci Dereceden model kullanılarak hesaplanmıştır. Modifiye Gompertz modelinde P=685,39 mL/gVS; R_m=143,39 $mLgVS^{-1}$ d^{-1}; λ=2,45 gün olarak hesaplanmıştır. Modelin parametreler için uygun olduğu gözlemlenmiştir. 'R_m' değeri ne kadar fazla ise, biyogaz üretim hızı da o kadar fazla olur ve λ anaerobik çürümenin verimliliğini belirlemek için gereklidir. Birinciden Dereceden kinetik modelde P=935 mL/gVS; k=0,098 olarak hesaplanmıştır.
- Modellerin doğruluğunu değerlendirmek için korelasyon katsayısı (R^2) ve tahmini standart hatası (SEE) hesaplanmıştır. Modifiye Gompertz modelinde R^2=0,999 SEE= 10,8 olarak; Birinci Dereceden model için R^2=0,954 SEE= 81,8 olarak hesaplanmıştır. Modifiye Gompertz ve Birinci

Dereceden kinetik modelde elde edilen verilerin literatüre uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

- Büyük ölçekli biyogaz üretiminde elde edilen biyogazın içeriği belirlenmiştir. Elde edilen biyogazın metan içeriği ortalama %52,9; karbondioksit içeriği %41,2; oksijen içeriği %0,8; hidrojen sülfür içeriği 482,9 ppm olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu değerlerin literatürdeki sonuçlarla benzer olduğu görülmüş ve hayvansal atık karışımının biyogaz üretimi için hammadde kaynağı olarak önerilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, metan içeriğinin yüksek olması nedeniyle biyogazın oldukça iyi kalitede olduğu ve yakma sistemlerinde kolaylıkla değerlendirilebileceği anlaşılmıştır. Ayrıca farklı hayvansal atıkları karıştırarak kullanmanın biyogaz verimini arttırdığı da söylenebilir.
- Büyük ölçekli biyogaz tesisinde reaktörlerin içerisindeki ürünün TS oranının %7-9 olması idealkenbu çalışmada %5,72 olarak belirlenmiştir. Bu oranın ideal koşullara getirilmesi biyogaz kalitesinin ve veriminin artmasını sağlayacaktır. Bu sebeple tesise giren atık miktarlarından katı büyükbaş hayvan gübresi ve tavuk gübresinin belirli oranlarda arttırılması gerekmektedir.
- Bu çalışmanın biyogaz sektörüne yönelmek isteyen araştırmacılar için faydalı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca büyük ölçekli bir biyogaz tesisinin işletilmesinde gerekli olan parametrelerin uygulanabilirliği açısından bu alanda çalışacak kişi ve kuruluşlara de yarar sağlayacağı öngörülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] TP Anonim Ortaklığı, “Petrol ve Doğalgaz Sektör Raporu,” 2020.

[2] C. Görmüş, “Türkiye’deki Hayvan Gübrelerinin Biyogaz Enerji Potansiyelinin Belirlenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniverstesi , Tekirdağ, 2018.

[3] B. Peker and F. Dadaşer Çelik, “Termal ve Kimyasal Önişlemlerin Atıksu Çamuru ve Şeker Pancarı Küspesi Karışımından Biyogaz Eldesindeki Etkilerinin Belirlenmesi,” *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, pp. 679–686, Dec. 2019.

[4] E. Çelen, “Pastörizasyon Ön İşleminin Biyogaz Üretim Verimine Etkisi,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniveristesi, İstanbul, 2018.

[5] A. İli *et al.*, “" 2. Uluslararası Tarım. Çevre ve Sağlık Kongresi " 1952”.

[6] M. Antar, D. Lyu, M. Nazari, A. Shah, X. Zhou, and D. L. Smith, “Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 139, p. 110691, Apr. 2021.

[7] S. S. Siwal *et al.*, “Recovery processes of sustainable energy using different biomass and wastes,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 150, p. 111483, Oct. 2021.

[8] E. Sözen, G. Gündüz, D. Aydemir, and E. Güngör, “Biyokütle Kullanımının Enerji, Çevre, Sağlık ve Ekonomi Açısından Değerlendirilmesi,” *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, vol. 19, no. 1, pp. 148–160, 2017.

[9] K. Al, “Biyokütle Enerji Santralleri İçin Tarımsal Atıklar: Şanlıurfa İlinde Tarımsal Atık ve Artıkların Değerlendirilmesi,” *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, vol. 4, no. 2, pp. 67–76, 2021.

[10] S. v. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, “An overview of the chemical composition of biomass,” *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 913–933, May 2010.

[11] “Biyokütle - T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı.” https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-biyokutle (accessed Apr. 17, 2022).

[12] C. Emeksiz and M. M. Fındık, “Sürdürülebilir Kalkınma İçin Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Türkiye Ölçeğinde Değerlendirilmesi,” *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, vol. 26, pp. 155–164, 2021.

[13] E. A. Gümülügil, “Taş Kömürü ve Biyokütlenin Katalitik Birlikte Pirolizi,” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bİlimleri Enstitüsü, Bilecik, 2016.

[14] C. Scheuer *et al.*, “Biyokütlenin Bor Katalizörleri Varlığında Hidrotermal Dönüşümü,” *Physical Education and Sport for Children and Youth with Special Needs Researches – Best Practices – Situation*, pp. 343–354, 2013.

[15] H. Durak, “Biyokütlenin Katalitik Hidrotermal Sıvılaştırma Yöntemi ile Sıvılaştırılması,” *Turkish Studies*, vol. 14, no. 1, pp. 263–278, 2019.

[16] Şimşek and Y. Emre, “C3 Enerji Bitkisi Olan Enginar (Cynara cardunculus L.) Saplarının Pirolizi ve Biyoyakıt Üretiminin İncelenmesi,” 2006.

[17] A. Baykan, “Düşey Boru Fırında Biyokütlenin Termal Davranımlarının İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Ünivesitesi, İstanbul, 2011.

[18] G. Küsek *et al.*, “Tarımsal Artıklardan Biyopelet Üretimi,” *Cilt*, vol. 29, pp. 137–145, 2015.

[19] A. Kürklü and S. Bilgin, “Biyokütle Briketleme Makinaları ve Uygulamaları: Literatür Taraması,” Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.

[20] Z. Saliha Güneş, H. E. Kırtıl, Y. Şefika Küçükata, and B. Toprak, “Şeker pancarı ve yan ürünlerinden biyoyakıt (etanol) üretimi ve biyoetanolün endüstriyel kullanımının değerlendirilmesi,” *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 2, no. 2, pp. 16–24, 2020.

[21] R. Ilgar, “Hayvan Varlığına Göre Çanakkale Biyogaz Potansiyelinin Tespitine Yönelik Bir Çalışma,” *Doğu Coğrafya Dergisi*, vol. 21, no. 35, pp. 89–106, Feb. 2016.

[22] N. Dursun and H. Gülşen, “Biyohidrojen Üretim Yöntemleri ve Biyohidrojen Üretiminde Biyoreaktörlerin Kullanımı,” *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 9, no. 1, pp. 66–75, 2019.

[23] Y. Özay *et al.*, “Biyokütle Dönüşüm Süreçleri”.

[24] A. Ş. Yargıç, R. Z. Yarbay Şahin, and N. Özbay, “Biyo-poliol-esaslı karbon köpüğün yapısal özellikleri üzerinde çözücü türü etkisinin incelenmesi,” *Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 36, no. 1, pp. 133–145, 2021.

[25] Y. Fang, M. C. Paul, S. Varjani, X. Li, Y. K. Park, and S. You, “Concentrated solar thermochemical gasification of biomass: Principles, applications, and development,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 150, p. 111484, Oct. 2021.

[26] H. Olgun, M. Doğru, and C. Howarth, “Katı Atıkların Enerji Dönüşümünde Kullanılması ve Gazlaştırıcılar,” in *4. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi*, pp. 835–853.

[27] H. Liu, G. Qiu, Y. Shao, F. Daminabo, and S. B. Riffat, “Preliminary experimental investigations of a biomass-fired micro-scale CHP with organic Rankine cycle,” *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 5, no. 2, pp. 81–87, Jun. 2010.

[28] A. Demirbas, “Pyrolysis mechanisms of biomass materials,” *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, vol. 31, no. 13, pp. 1186–1193, Aug. 2009.

[29] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review,” *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, May 2006.

[30] S. Üçok, *Ziraat, Orman ve Su Ürünlerinde Araştırma ve Değerlendirmeleri*. Ankara: Gece Kitaplığı, 2021.

[31] K. Dutta, A. Daverey, and J. G. Lin, “Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation,” *Renewable Energy*, vol. 69, pp. 114–122, 2014.

[32] A. Vijin Prabhu, S. Antony Raja, A. Avinash, and A. Pugazhendhi, “Parametric optimization of biogas potential in anaerobic co-digestion of biomass wastes,” *Fuel*, vol. 288, Mar. 2021.

[33] M.-J. Park, H.-M. Kim, Y.-H. Lee, K.-W. Jeon, and D.-W. Jeong, “Optimization of a renewable hydrogen production system from food waste: A combination of anaerobic digestion and biogas reforming,” *Waste Management*, vol. 144, pp. 272–284, May 2022, doi: 10.1016/J.WASMAN.2022.03.028.

[34] H. Şenol *et al.*, “Biyogaz Üretimi İçin Ankara’nın Başlıca Organik Atık Kaynakları,” 2017.

[35] Kalaycı E., Türker G., and Çağlarer E., “Kırklareli İlinin Hayvansal Atık Potansiyelinin Biyogaz Üretimi Çerçevesinde Değerlendirilmesi ve Güncel Yapının Yorumlanması,” *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi* , vol. 8, no. 4, pp. 1489–1497, 2019.

[36] E. Aghayev, “Tarımsal Atıklara Ön Arıtma Metodları Uygulanarak Biyogaz Veriminin İncelenmesi,” Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 2019.

[37] J. Gülen and H. Arslan, “Biyogaz,” *Sigma : Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 23, no. 4, pp. 121–129, 2005.

[38] “Biyogaz Mikrobiyolojisi .” http://www.soleaenerji.com (accessed Apr. 30, 2022).

[39] M. Aslan, T. Ulum, and H. Türkmenler, “Adıyaman İlinin Yenilenebilir Enerji Potansiyelinin Belirlenmesi Üzerine Bir Değerlendirme,” *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 33, no. 1, pp. 263–274, Feb. 2021.

[40] Nacar N., Öner C., and Sugözü İ., “TÜRKİYE’DE HAYVANCILIK POTANSİYELİ ve BİYOGAZ ÜRETİMİ,” *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, vol. 4, no. 2, pp. 17–20, 2006.

[41] Yenilmez F., “Tavukçuluk Atıklarından Biyogaz Üretimi,” *Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi*, vol. 29, no. 3, pp. 205–212, 2015.

[42] L. Ghanizadeh HESAR *et al.*, “Türkiye’de Çiftlik Gübresinden Biyogaz Üretim Potansiyeli,” *Erciyes Tarım ve Hayvan Bilimleri Dergisi*, vol. 4, no. 1, pp. 27–32, Jun. 2021.

[43] B. Kılavuz Türk-Alman and B. Projesi, “Biyogaz Kılavuzu Üretimden kullanıma.”

[44] I. Angelidaki, D. Karakashev, D. J. Batstone, C. M. Plugge, and A. J. M. Stams, “Biomethanation and its potential,” *Methods Enzymol*, vol. 494, pp. 327–351, 2011.

[45] A. Makalesi, O. Yunus Sarıbıyık, and R. Kılıç, “Alternatif Yakıt Biyogaz Potansiyelinin Model Bir İlçe için Araştırılması,” *European Journal of Science and Technology*, no. 25, pp. 192–197, Aug. 2021.

[46] D. Işık and G. Ökmen, “Metan Üreten Mikroorganizmalar,” *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, vol. 6, no. 2, pp. 79–85, 2013.

[47] H. Şenol *et al.*, “Farklı Ham Sığır Gübresi/Mezbaha Atıkları Karışım Oranlarının Biyogaz Üretimi Üzerindeki Etkisinin Araştırılması,” 2018.

[48] C. İlkiliç and H. Deviren, “Affecting of Physical and Chemical Parameters on Biogas Formation,” Elazığ, May 2011.

[49] K. Hagos, J. Zong, D. Li, C. Liu, and X. Lu, “Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 76, pp. 1485–1496, 2017.

[50] G. Şahin and H. G. Önder, “Atık Yönetimi, Sera Gazı Emisyonları ve Türkiye: Avrupa Yeşil Mutabakatı Çerçevesinde Bir Değerlendirme,” *Akademik Sosyal Araştırmalar Dergisi*, vol. 9, no. 112, pp. 194–216, 2021.

[51] E. S. ve Ç. A. E. TÜBİTAK MAM, “Kümes ve Ahır Gübrelerinin Geri Kazanılması ve Bertarafı.”

[52] B. Özbek, “Arıtma Çamurlarının Farklı Hayvan Gübreleri İle Birlikte Kompostlanabilirliğinin Araştırılması,” Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 2022.

[53] Ö. H. Dede, G. Dede, C. Dede, and S. Özdemir, “Hayvansal Atıklardan Biyogaz Üretimi İçin Küçük Ölçekli Reaktör Modeli Geliştirilmesi ,” *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, vol. 8, no. 1, pp. 138–146, 2018.

[54] H. Şenol, E. Aşkın ELİBOL, Ü. Açikel, and M. Şenol, “Türkiye’de Biyogaz Üretimi İçin Başlıca Biyokütle Kaynakları,” *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, vol. 6, no. 2, pp. 81–92, 2017.

[55] T. Jash and D. N. Ghosh, “Studies on residence time distribution in cylindrical and rectangular biogas digesters,” *Energy*, vol. 15, no. 11, pp. 987–991, Nov. 1990, doi: 10.1016/0360-5442(90)90024-V.

[56] Yadvika, Santosh, T. R. Sreekrishnan, S. Kohli, and V. Rana, “Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques - A review,” *Bioresource Technology*, vol. 95, no. 1, pp. 1–10, Oct. 2004.

[57] Çanka Kılıç Fatma, “Biyogaz, Önemi, Genel Durumu ve Türkiye’deki Yeri,” *Mühendis ve Makina Dergisi*, vol. 52, no. 617, pp. 94–106, 2011.

[58] M. Öztürk, *Hayvan Gübresinden Biyogaz Üretimi*. Ankara, 2017.

[59] F. T. Özbaşer and E. Erdem, “Biyogaz Üretimi ve Kullanımı,” *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi* , vol. 53, no. 2, pp. 115–124, 2013.

[60] H. Çelikkaya, “Fırat Kalkınma Ajansı Araştırma Raporları, Biyogaz,” 2016.

[61] S. Moharir, A. Bondre, and S. Vaidya, “Modifiye Gompertz Modeli ve Lojistik Modeli Kullanılarak Farklı Kültürler Tarafından Üretilen Biyogaz Miktarının Karşılaştırmalı Analizi,” *European Journal of Sustainable Development Research*, vol. 4, no. 4, pp. 2542–4742, 2020.

[62] L. Li, Q. He, X. Zhao, D. Wu, X. Wang, and X. Peng, “Anaerobic digestion of food waste: Correlation of kinetic parameters with operational conditions and process performance,” *Biochemical Engineering Journal*, vol. 130, pp. 1–9, Feb. 2018.

[63] B. Deepanraj, V. Sivasubramanian, and S. Jayaraj, “Kinetic study on the effect of temperature on biogas production using a lab scale batch reactor,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 121, pp. 100–104, Nov. 2015.

[64] A. I. Parralejo, L. Royano, J. González, and J. F. González, “Small scale biogas production with animal excrement and agricultural residues,” *Industrial Crops and Products*, vol. 131, pp. 307–314, May 2019.

[65] M. Hakimi, R. Shamsuddin, R. Pendyala, A. A. Siyal, and H. AlMohamadi, “Co-anaerobic digestion of chicken manure with the addition of Cymbopogan citratus, Mentha piperita and Citrus sinensis as fly deterrent agents: Biogas production and Kinetic study,” *Bioresource Technology Reports*, vol. 15, Sep. 2021.

[66] I. Zeb *et al.*, “In-situ microaeration of anaerobic digester treating buffalo manure for enhanced biogas yield,” *Renewable Energy*, vol. 181, pp. 843–850, Jan. 2022.

[67] R. Bedoić *et al.*, “Opportunities and challenges: Experimental and kinetic analysis of anaerobic co-digestion of food waste and rendering industry streams for biogas production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 130, Sep. 2020.

[68] B. S. Xing, S. Cao, Y. Han, J. Wen, K. Zhang, and X. C. Wang, “Stable and high-rate anaerobic co-digestion of food waste and cow manure: Optimisation of start-up conditions,” *Bioresource Technology*, vol. 307, Jul. 2020.

[69] F. Almomani and R. R. Bhosale, “Enhancing the production of biogas through anaerobic co-digestion of agricultural waste and chemical pre-treatments,” *Chemosphere*, vol. 255, Sep. 2020.

[70] F. Ameen, J. Ranjitha, N. Ahsan, and V. Shankar, “Co-digestion of microbial biomass with animal manure in three-stage anaerobic digestion,” *Fuel*, vol. 306, Dec. 2021.

[71] K. L. Fuentes, P. Torres-Lozada, and T. R. Chaparro, “Beverage wastewater treatment by anaerobic digestion in two-stages for organic matter removal and energy production,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 154, Nov. 2021.

[72] L. Mézes, E. Kovács, and R. Wirt, “Novel approach of the basis of FOS/TAC method,” 2011.

[73] M. R. Atelge, “Türkiye’de Sığır Gübresinden Biyoyakıt Olarak Biyogaz Üretiminin Potansiyeli ve 2030 ve 2053 Yıllarında Karbon Emisyonlarının

Azaltılmasına Öngörülen Etkisi," *International Journal of Innovative Engineering Applications*, vol. 5, no. 1, pp. 56–64, Jun. 2021.

[74] A. O. Avcioğlu and U. Türker, "Status and potential of biogas energy from animal wastes in Turkey," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 3, pp. 1557–1561, Apr. 2012.

[75] S. Üçok and A. Aybek, "Büyükbaş Hayvan Dışkısı ve Makroalg (Cladophora sp.)'den Biyogaz Üretimi ," *Mustafa Kemal Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, vol. 26, no. 2, pp. 238–248, 2021.

[76] S. Üçok, "Büyükbaş Hayvan Gübresi ve Makroalg (Cladophora sp.) Atıklarının Ko-Fermantasyonu ile Biyometan Üretimi," Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 2020.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. B. Sekmen, “Büyük Ölçekli Biyogaz Tesisindeki Biyolojik Metan Üretim Potansiyelinin İncelenmesi” 3. Uluslararası Avrasya Bilim, Mühendislik ve Teknoloji Konferansı Bildirileri, 2021