EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KENTSEL ORGANİK ATIKLARDAN BİYOMETAN ÜRETİMİ İÇİN YÜKSEK KATI MADDE YÜKLEMELİ ÖZGÜN BİYOPROSES KONFİGÜRASYONUNUN İNCELENMESİ

Kübra ARSLAN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuri AZBAR

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 615.01.00
Sunuş Tarihi:14.08.2017

Bornova- İZMİR

2017

Kübra ARSLAN tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan "Kentsel Organik Atıklardan Biyometan Üretimi İçin Yüksek Katı Madde Yüklemeli Özgün Biyoproses Konfigürasyonunun İncelenmesi" başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 14 Ağustos 2017 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/o~~yçokluğu~~ ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:	**İmza**
Jüri Başkanı : Prof. Dr. Nuri AZBAR	.....
Raportör Üye : Doç. Dr. Sayit SARGIN	.....
Üye : Prof. Dr. Delya SPONZA	.....

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüsütü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "Kentsel Organik Atıklardan Biyometan Üretimi İçin Yüksek Katı Madde Yüklemeli Özgün Biyoproses Konfigürasyonunun İncelenmesi"başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlamasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

15/08/2017

Kübra ARSLAN

ÖZET

KENTSEL ORGANİK ATIKLARDAN BİYOMETAN ÜRETİMİ İÇİN YÜKSEK KATI MADDE YÜKLEMELİ ÖZGÜN BİYOPROSES KONFİGÜRASYONUNUN İNCELENMESİ

ARSLAN, Kübra

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuri AZBAR

Ağustos 2017, 184 Sayfa

Bu tez çalışmasında öncelikle kentsel katı atıkların organik fraksiyonları ile gerçekleştirilen anaerobik çürütme sistemlerinde kullanılabilecek bir optimum bazal ortam kombinasyonu belirlenmesi amaçlanmıştır. Kentsel katı atıkların organik fraksiyonlarını temsilen meyve ve sebze atıkları kullanılmış ve bu atıklar yazlık ve kışlık olmak üzere mevsimsel olarak ikiye ayrılmıştır. Anaerobik konsorsiyum aktivitesinde önemli olduğu düşünülen 11 farklı iz metal ile Plackett Burman istatistiksel analiz metodu kullanılarak küçük ölçekte BMP reaktörlerinde bir optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiş ve bu atıklar için kullanılabilecek iz metal formülasyonları elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında pilot ölçekli özgün kuru anaerobik çürütme sisteminde kentsel katı atıkların organik fraksiyonları ve tavuk atıklarıyla ko-substrat uygulaması, kentsel katı atıklarda mezofilik ve termofilik sıcaklık uygulaması ve Plackett Burman metoduyla bulunan optimum iz metal karışımları ilavesi ile denemeler yapılarak sistem performansı gözlenmiştir. Çalışma sonucunda kuru anaerobik çürütme sisteminin iki fazlı sistemler gibi çalıştığı ve anaerobik çürütme prosesinin hidroliz ve asidojen fazının kuru fermentasyon reaktörü içerisinde, metanojen fazın ise perkolasyon tankında gerçekleştiği gözlenmiştir. Ko-substrat uygulaması ile sistem performansı ve biyogaz üretimlerinin artırılabileceği, iz metal ilavesinin ise proses sürelerini kısaltabileceği ve metanlaşmayı hızlandırabileceği görülmüştür.

İz metal ilavesinin kuru fermentasyonda ortaya çıkan uzun başlangıç periyolarını kısaltmak ve düşük metan verimlerini artırmak amacıyla kullanılabileceği gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: İz metal, KKAOF, kuru anaerobik çürütme, Plackett Burman, tavuk atığı

ABSTRACT

EVALUATION OF A NOVEL BIOPROCES CONFIGURATION WITH HIGH SOLID LOADING FOR BIOMETHANE PRODUCTION FROM ORGANIC FRACTION OF MUNICIPAL SOLID WASTE

ARSLAN, Kübra

MSc in Environmental Sciences

Supervşsor: Prof. Dr. Nuri AZBAR

August 2017, 184 pages

The aim of this study was to determine an optimized trace metal combination on the biogas production from the organic fraction of municipal solid wastes by using an advanced statistical method (Plackett-Burman). In addition, process performance of a novel pilot scale dry digestion system was evaluated. The best trace element ccombinations which is obtained from Plackett Burman statistical analysis was tested in the dry digestion system. The results indicated that the trace element addition had positive effects on the biogas production during batch dry operations. TM supplementation also provided a positive impact in both methane content (enriched methane) and process time (shorter reaction time). It has been shown that TM supplementation can be used to overcome the long start up period and low methane productivity problems of dry AD processes.

Keywords: Chicken manure, dry anaerobic fernentation, OFMSW, Plackett Burman, trace metals.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca devam eden öğrenme sürecinde bana destek veren değerli danışman hocam Prof. Dr. Nuri AZBAR'a; tez çalışmamın her sürecince yanımda olan, laboratuvar çalışmalarımı eğlenceli hale getiren ve yardımlarını esirgemeyan sevgili hocam Ar. Gör. Dr. Tuğba KESKİN GÜNDOĞDU'ya; laboratuvar arkadaşlarım Dr. Haris NALAKATH ABUBACKAR , Dr. Duygu KARAALP YAVUZYILMAZ ve sevgili arkadaşım Bahar TABAN'a; moral ve desteklerinden dolayı Öznur SİNGİN'e, destekleriyle hep arkamda olan sevgili AİLEME ve arkadaşlarıma; maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK-ÇAYDAG'a (Proje No: 113Y534) ve Ege Üniversitesi BAP'a(Proje No: 2014-BIL-010); İzmir Büyükşehir Belediyesi'ne ve İZSU Genel Müdürlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vii
ABSTRACT x
TEŞEKKÜR xii
ŞEKİLLER DİZİNİ xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xxiv
1.GİRİŞ 1
1.LİTERATÜR ÖZETİ 3
2.1 Anaerobik Çürütme 3
2.1.1 Biyokimyasal proses 3
2.2 Kuru Anaerobik Çürütme Sistemleri 5
2.3 İz Metallerin Anaerobik Çürütmeye Etkileri 9
3. GEREÇ ve YÖNTEM 17
3.1 Teorik Data Analizi 17
3.2 Analitik Yöntemler 17
3.2.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 17
3.2.2 Toplam azot tayini 18
3.2.3 Amonyun azotu tayini 18
3.2.4 Toplam gaz ve gaz yüzdeleri 18
3.2.5 Gaz kromatografisi ile VFA analizi 18
3.2.6 Alkalinite tayini 19
3.2.7 İz metal tayini 19
3.3 Kuru Fermantasyon Reaktör Düzenekleri 19
3.4 Plackett Burman İstatistiksel Analiz Yöntemi 20
3.5 Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Deney Prosedürü 22
4. BULGULAR 24

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

4.1 Hammadde Karakterizasyonu 24
4.1.1 Yazlık KKAOF 24
4.1.2 Kışlık KKAOF 27
4.1.3 YTA 28
4.2 Bazal Ortam Optimizasyonu Çalışmaları 29
4.2.2 Kışlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu 43
4.2.3 Kışlık-Yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu doğrulama deneyleri54
4.2.4 Termofilik sıcaklık KKAOF PB optimum ortam optimizasyonu 64
4.3 Ko-Substrat Etkisi Değerlendirmesi 65
4.4 Kuru Fermantasyon Denemeleri 75
4.4.1 KKAOF parçacık boyutu etkisi denemesi 77
4.4.2 Kuru Fermantasyonda KKAOF - YTA Ko-Substrat Etkisi Denemesi 91
4.4.3 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi 101
4.4.4 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi 110
4.4.5 Termofilik sıcaklık KKAOF uygulaması 117
4.4.6 Termofilik Sıcaklık KKAOF Kuru Fermantasyonu İz Metal İlavesi Etkisi129
5. TARTIŞMA 137
6. SONUÇ 149
7. ÖNERİLER 151
KAYNAKLAR DİZİNİ 153
ÖZGEÇMİŞ 158

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1 Kuru fermantasyon reaktör düzeneğinin iç ve dış görünümleri 20
4.1 Yazlık KKAOF’de zamana bağlı kümülatif biyogaz üretimleri..... 30
.4.2 Yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyometan değerleri..... 33
4.3 Design Expert Plackett-Burman analizinde spesifik metan verimleriyle birlikte deney reçetesi 37
4.4 Design Expert Plackett-Burman analizinde dizayn özeti 38
4.5 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimine etkilerinin karşılaştırması..... 38
4.6 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimine etkilerinin karşılaştırması ANOVA testi sonuçları 39
4.7 Design Expert Plackett-Burman analizinde elde edilen gerçek değerlerle program tarafından belirlenen değerler arasındaki ilişki..... 40
4.8 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimi üzerine bireysel etkileri 41
4.9 Design Expert Plackett-Burman analizinde maksimum spesifik metan verimi elde edilebilecek iz metal kombinasyonları 42
4.10 PB metodu Yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz değerleri..... 44
4.11 PB metodu Yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyometan değerleri.. 46
4.12 Design Expert Plackett-Burman analizinde spesifik metan verimleriyle birlikte deney reçetesi 49
4.13 Design Expert Plackett-Burman analizinde dizayn özeti 49
4.14 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimine etkilerinin karşılaştırması..... 50
4.15 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimine etkilerinin karşılaştırması ANOVA testi sonuçları 50

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil **Sayfa**

4.16 Design Expert Plackett-Burman analizinde elde edilen gerçek değerlerle program tarafından belirlenen değerler arasındaki ilişki 51
4.17 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimi üzerine bireysel etkileri..... 52
4.18 Design Expert Plackett-Burman analizinde maksimum spesifik metan verimi elde edilebilecek iz metal kombinasyonları. 53
4.19 Kışlık KKAOF doğrulama deneyleri kümülatif biyogaz üretim değerleri ... 56
4.20 Kışlık KKAOF doğrulama deneyleri üretilen biyogazın metan içeriği değerleri57
4.21 Kışlık KKAOF doğrulama deneyleri günlük metan üretim değerleri 58
4.22 Kışlık KKAOF doğrulama deneyleri spesifik metan verim değerleri 59
4.23 Yazlık KKAOF doğrulama deneyleri kümülatif biyogaz değerleri..... 59
4.24 Yazlık KKAOF doğrulama deneyleri biyogaz metan içerikleri 61
4.25 Yazlık KKAOF doğrulama deneyleri günlük metan üretim değerleri..... 62
4.26 Yazlık KKAOF doğrulama deneyleri spesifik metan verimi değerleri 62
4.27 Termofilik sıcaklık KKAOF PB metodundan elde edilen kümülatif biyogaz değerleri 64
4.28%10 KM içeren örneklerde kümülatif biyogaz değerlerinin zamana bağlı değişimi..... 66
4.29 Karışımlar, YTA ve KKAOF'den elde edilen kümülatif biyogaz değerlerinin karşılaştırılması..... 66
4.30%10 KM içeren örneklerde kümülatif metan değerinin zamana bağlı değişimi68
4.31 Karışım, YTA ve KKAOF spesifik metan verimlerinin karşılaştırılması..... 69
4.32%5 KM içeren örnekler kümülatif biyogaz değerlerinin zamana bağlı değişimi..... 69
4.33 Karışım, YTA ve KKAOF kümülatif biyogaz değerlerin karşılaştırılması .. 70
4.34%5 KM içeren örneklerde kümülatif metan değerinin zamana bağlı değişim 71

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil **Sayfa**

4.35 Karışım, YTA ve KKAOF spesifik metan verimlerinin karşılaştırılması 72
4.36 %1 KM içeren örnekler kümülatif biyogaz değerlerinin zamana bağlı değişimi 72
4.37 Karışım, YTA ve KKAOF kümülatif biyogaz değerlerin karşılaştırılması... 73
4.38%1 KM içeren örneklerde kümülatif metan değerinin zamana bağlı değişimi 74
4.39 Karışım, YTA ve KKAOF spesifik metan verimlerinin karşılaştırılması 75
4.40 Aktifleştirme sürecinde perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri 76
4.41 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında kullanılan KKAOF parçacık boyutları 77
4.42 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında perkolasyon tankından zamana bağlı olarak elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içeriği değerleri 79
4.43 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisininaraştırılmasında işletim öncesi, Reaktör 2'nin görünümü..... 80
4.44 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında sızıntı suyunda pH ve toplam VFA konsantrasyonları değişimi..... 81
4.45 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında sızıntı suyunda VFA kimyasal kompozisyonu 82
4.46 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında sızıntı suyunda KOİ ve amonyum azotu değerleri 83
4.47 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında iki numaralı kuru fermentörden alınan nihai ürün..... 84
4.48 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında ikinci kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz değerleri ve biyogaz metan içerikleri..... 85

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil **Sayfa**

4.49 Sızıntı suyu Fe, Ni ve Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi 86
4.50 Sızıntı suyu Mn, Se ve Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi 87
4.51 Sızıntı suyu Mn, Se ve Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi 88
4.52 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında işletim öncesi, Reaktör 1'in görünümü 89
4.53 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında Reaktör 1'den alınan nihai ürün 90
4.54 Perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründe biyogaz ve metan üretim yüzdeleri;(a) biyogaz, (b) metan..... 91
4.55 Kuru fermantasyonda ko-substrat etkisinin araştırılması perkolasyon tankı günlük, kümülatif biyogaz değerleri ve biyogaz metan içeriği 93
4.56 Kuru fermantasyonda ko-substrat etkisinin araştırılmasında sızıntı suyu pH ve toplam VFA konsantrasyonları 94
4.57 Kuru fermantasyonda ko-substrat etkisinin araştırılmasında sızıntı suyu VFA içerikleri 95
4.58 Kuru fermantasyonda ko-substrat etkisinin araştırılmasında kuru ferentasyon reaktörü günlük, kümülatif biyogaz değerleri ve biyogaz metan içeriği 96
4.59 Sızıntı suyu Fe, Ni ve Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi 97
4.60 Sızıntı suyu Fe, Ni ve Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi 98
4.61 Sızıntı suyu Zn, B ve Al konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi 99
4.62 Perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktörlerinden elde edilen biyogaz ve metanın dağılımı; (a) biyogaz, (b) metan 100
4.63 KKAOF ile kuru fermantasyonda iz metal etkisi perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içeriklerinin zamana bağlı değişimi 102
4.64 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu pH, toplam VFA ve alkalinite değerleri 103

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil **Sayfa**

4.65 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu VFA kompozisyonu 104
4.66 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu KOİ ve amonyum azotu konsantrasyonları 105
4.67 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal etkisi kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içeriklerinin zamana bağlı değişimi 106
4.68 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu Fe, Ni, ve Co metalleri derişimleri 107
4.69 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu Mn, Se, ve Cu metalleri derişimleri 108
4.70 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu Zn, B, ve Al metalleri derişimleri 109
4.71 Perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktörlerinden elde edilen biyogaz ve metanın dağılımı; (a) biyogaz, (b) metan 110
4.72 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyon prosesinde iz metal ilavesi etkisi denemesi perkolasyon tankından elde edilen günlük, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri 112
4.73 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu pH ve toplam VFA değerleri 113
4.74 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu VFA kompozisyonu 114
4.75 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu KOİ ve amonyum azotu konsantrasyonları 115
4.76 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi kuru fermantasyon reaktörü günlük ve kümülatif biyogaz değerleri ile biyogaz metan içerikleri 116

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil **Sayfa**

4.77 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründe biyogaz ve metan üretim yüzdeleri;(a) biyogaz, (b) metan 117
4.78 Termofilik inokulum aktifleştirme sürecinde perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri 118
4.79 KKAOF termofilik sıcaklık kuru fermantasyon prosesi perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri 120
4.80 Sızıntı suyu pH, toplam VFA ve alkalinite değerleri 122
4.81 Sızıntı suyunda bulunan VFA'ların kimyasal kompozisyonu 123
4.82 Sızıntı suyu KOİ ve amonyum azotu konsantrasyonları 124
4.83 Kuru fermantasyon reaktörü günlük, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri 125
4.84 Sızıntı suyu Fe, Ni ve Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi 126
4.85 Sızıntı suyu Mn, Se ve Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi ... 127
4.86 Sızıntı suyu Zn, B ve Al konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi 128
4.87 Perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründe biyogaz ve metan üretim yüzdeleri;(a) biyogaz, (b) metan 129
4.88 Termofilik sıcaklık KKAOF iz metal etkisi denemesi perkolasyon tankı günlük, kümülatif biyogaz ve tepegazı metan içerikleri 130
4.89 Sızıntı suyu pH, toplam VFA ve alkalinite değerlerinin zamana bağlı değişimi 132
4.90 Sızıntı suyu VFA karakterizasyonu 133
4.91 Kuru fermantasyon reaktörü günlük, kümülatif biyogaz değerleri be tepegazı metan ve hidrojen içeriklerinin zamana bağlı değişimi 134
4.92 Perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründe biyogaz ve metan üretim yüzdeleri;(a) biyogaz, (b) metan 135

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1 Kuru ve ıslak AÇ proseslerinin avantaj ve dezavantajları 6
2.2 İz metallerin anaerobik çürütmedeki görevleri ve fonksiyonları 10
3.1 Plackett-Burman deneysel dizaynında kullanılan iz elementler ve maksimum minimum konsantrasyon değerleri 21
3.2 Plackett-Burman tasarımından alınan 12 farklı iz metal kombinasyonu 22
4.1 Yazlık meyve ve sebze atığı içerikleri 25
Çizelge 4.3 Kışlık meyve ve sebze atığı içerikleri 26
4.4 Kışlık meyve ve sebze atığı karakterizasyon sonuçları 28
4.5 YTA karakterizasyon sonuçları 29
4.6 PB metodu yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden 105 gün sonunda elde edilen toplam biyogaz değerleri 31
4.7 PB metodu yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden 105 gün sonunda elde edilen spesifik metan verimi değerleri 34
4.8 BMP reaktörlerinden elde edilen teorik değerler 35
4.9 Design Expert Plackett-Burman analizinde optimum iz metal kombinasyonu42
4.10 PB metodu kışlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden 60 gün sonunda elde edilen toplam biyogaz değerleri 44
4.11 PB metodu yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden 105 gün sonunda elde edilen spesifik metan verimi değerleri 46
4.12 BMP reaktörlerinden elde edilen teorik değerler 48
4.13 Design Expert Plackett-Burman analizinde optimum iz metal kombinasyonu53
4.14 PB istatistiksel analiz metodundan elde edilen optimum ortamlarla kurulan deney düzeneği 54
4.15 PB metodundan yazlık KKAOF ve kışlık KKAOF için elde edilen optimum iz metal kombinasyonları 55
4.16 Yazlık ve Kışlık KKAOF ile gerçekleştirilen doğrulama deneylerinden elde edilen deneysel ve teorik değerlerin karşılaştırılması 63
4.17 Karışım BMP set içerikleri 65

ÇİZELGELER DİZİNİ(devam)

Çizelge **Sayfa**

4.18 Kuru fermantasyon denemelerinin karşılaştırması 136

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
AÇ	Anaerobik Çürütme
CSTR	Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör (Continious Stirred Tank Reactor)
HRT, $t_{hidrolik}$	Hidrolik Alıkonma Zamanı (Hydroulic Retention Time)
KKAOF	Kentsel Katı Atıkların Organik Fraksiyonları
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KM	Kuru Madde
L	Litre
µm	Mikrometre (10^{-6} metre)
OLR	Organik Yükleme Hızı (Organic Loading Rate)
SRT	Katının Alıkonma Süresi (Solid Retention Time)
T	Sıcaklık (^{o}C)
TA	Toplam Alkalinite
TAN	Toplam Amonyum Azotu
TN	Toplam Azot
UKM	Uçucu Katı Madde
UASB	Yukarı Akışlı Anaerobik Reaktör (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
VFA	Uçucu Yağ Asidi (Volatile Fatty Acid)
YTA	Yumurtalık Tavuk Atığı

1. GİRİŞ

Anaerobik çürütme prosesi evrensel olarak kullanılan en önemli ve umut vadedici biyolojik arıtım teknolojilerinden biridir. AÇ prosesi ile çok geniş çeşitlilikte organik atık arıtımı gerçekleştirilebilmektedir. AÇ prosesinin en önemli ürünü potansiyel bir yenilenebilir enerji kaynağı olan biyogazdır. Organik atıkların AÇ prosesi ile biyogaza dönüşümü sürdürülebilir bir atık yönetim sistemi sunarken aynı zamanda yenilenebilir enerji üretimi yapabilmektedir. Enerji güvenliğinin sağlanması ve çevre dostu enerji üretim sistemlerinin geliştirilmesi için evrensel olarak önemli çabalar sarf edilmekte, yeni araştırmalar ve teknolojiler gerçekleştirilmektedir.

AÇ prosesleri kullanılan organik atığın KM içeriğine bağlı olarak, ıslak (<% 10 KM), yarı-kuru (%10-20 KM) ve kuru (>%20 KM) olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Kuru AÇ prosesinin ıslak AÇ prosesine karşı en önemli avantajı daha az ilave su ihtiyacı ile daha yüksek organik yüklemelerin yapılabilmesidir. Bunun yanında, teknik kolaylık, daha küçük reaktör hacimleri ve nihai ürünün kullanımının ve yönetiminin daha kolay olması son yıllarda özellikle kentsel katı atıkların organik fraksiyonlarının ve hayvan gübresinin arıtımında kuru AÇ proseslerinin ticarileşmesine yol açmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında ülkemizde oldukça yüksek miktarlarda üretilen ve organik içeriği yüksek olan yumurtalık tavuk atığı ve kentsel katı atıkların organik fraksiyonları gibi atıkların pilot ölçekli yeni bir kuru fermentasyon sisteminde kullanılabilirliği üzerine çalışılmıştır. Bunun yanısıra, anaerobik çürütme prosesinde oldukça önemli olduğu düşünülen iz metallerin farklı atıklar için optimum konsantrasyonlarının belirlenmesi hedeflenmiş ve bu optimum iz metal içeriklerinin kuru fermentasyon sisteminde kullanılabilirliği ve etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla Plackett Burman istatistiksel analiz yöntemi kullanılarak küçük ölçekli BMP reaktörlerinde mevsimsel olarak yazlık ve kışlık olmak üzere ayrılan atıklar için optimum iz metal kombinasyonları çıkarılmaya çalışılmıştır. Elde edilen optimum ortam kombinasyonları kuru fermentasyon sisteminde denemiş ve

iz metal ilavesinin kuru fermentasyon prosesi üzerine etkileri incelenmiştir. Bunun yanısıra kuru fermentasyonda tavuk atıkları ile kentsel katı atıkların organik fraksiyonları ko-substrat uygulaması ve mezofilik- termofilik sıcaklıklar denenmiş ve proses performansı gözlenmiştir.

1. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Anaerobik Çürütme

Anaerobik çürütme (AÇ) prosesi ile biyogaz üretimi, dünya çapında her geçen gün artam miktarlarda üretilen organik atıkların kullanıldığı çevre dostu bir prosestir. Endüstriyel atıklar, zirai ve kentsel atıklar gibi oldukça geniş çeşitlilikte organik atıklar bu teknoloji ile arıtılabilmektedir. AÇ prosesi diğer atık arıtım proseslerine karşı birtakım avantajlara sahiptir. Bu prosesin ana ürünü yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyogaz ve yan ürünü ise gübre olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olan yüksek nütrient içerikli nihai üründür.

AÇ prosesinin performansı kullanılan organik atığın karakteristik özelliklerine bağlı olduğu kadar prosesin farklı basamaklarında görev alan mikroorganizmaların aktivitelerine de bağlıdır. Organik maddelerin AÇ prosesi ile biyogaza dönüşümü her birinde farklı mikroorganizmaların aktivite gösterdiği dört farklı basamakta gerçekleşmektedir. Bu mikroorganzimalar arasında anaerobik bir besin zinciri vardır ve bir grubun metabolik atığı diğer mikroorganzima grubunun substratıdır. AÇ prosesini performansı bu farklı mikroorganizma grupları arasındaki dengeye bağlıdır.

2.1.1 Biyokimyasal proses

AÇ prosesi ile metan üretimi dört farklı basamakta gerçekleşen kompleks bir prosestir. Bu dört basamak, hidroliz, asidogenesis, asetogenesis/dehidrogenasyon ve metanlaşma olarak sıralanmaktadır. Herbir farklı basamak, aralarında sintropik bir ilişki bulunan vefarklı çevresel koşullara ihtiyaç duyan mikroorganizma konsorsiyumları tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu mikroorganizmalar ise hidrolize ve fermente edici bakteriler, zorunlu hidrojen üreticisi asetojenik bakteriler ve metanojenik mikroorganzimalar olarak üç fonksiyonel gruba bölünebilmektedir. Hidrolitik asidojenik mikroorganizmalar, polimer ve monomerlerin degredasyonunda ilk basamakta aktivite göstermekte ve bu aktivite sonucunda alkoller, H_2, CO_2 ve propiyonik asit ve bütirik asit gibi farklı miktarlarda Uçucu yağ asitlerini (Volatile Fatty Acids- VFA)

oluşturmaktadırlar. Hidrolitik mikroorganizmalar selülaz, sellobiaz, ksilanaz, amilaz, lipaz ve proteaz gibi hidrolitik enzimleri hücre dışına salgılarlar. Organik materyalin hidroliz ve fermentasyonu kompleks bir mikroorganizma konsorsiyumu tarafından gerçekleştirilir. Bu bakterilerin çoğu *Bacteriocides, Clostridia ve Bifidobacteria* gibi katı anaeroblardır. Bunun yanısıra, *Streptococci* ve *Enterobacteriaceae* gibi bazı fakültatif anaeroblar da hidroliz basamağında yer almaktadır.

Yüksek karbonlu VFA'lar zorunlu hidrojen üreticisi asetojenik bakteriler tarafından asetik asit ve hidrojene dönüştürülmektedir. Hidrojen üreticisi asetojenik mikroorganizmaların karakterizasyonu çok iyi yapılamamıştır fakat tipik homoasetojenik bakteriler *Acetobacteriu woodii* va *Clostridium aceticum*'dur. Ayrıca *Syntrophobacter* (propiyonik asit kullanan asetojenler) ve *Syntrophomonas* (bütirik asit kullanan asetojenler) ana grup asetojenleri temsil etmektedir. Ortamda hidrojen birikimi bütirik asit ve propiyonik asit oksidasyonunda görev alan asetojenik bakterileri inhibe edebilmektedir. Asetojenik ve hidrojen üreticisi bakteriler için hidrojen kısmi basıncının oldukça düşük değerlerde tutulması oldukça önemlidir. Bir metanojenik konsorsiyumda varolan metabolik ağın mikrobiyal detayları çok açık olmamasına rağmen, günümüzdeki bilgiler hidrojenin metanojenler için limitleyici bir substrat olduğunu iddia etmektedir. Bu kabul hidrojen üreten mikroorganizmaların doğal biyogaz üreten ikroorganizmalara eklenmesinin günlük biyogaz üretimini artırdığı gerçeğine dayanmaktadır.

Çürütme zincirinin son basamağında, asetik asitten ve karbondioksit ile hidrojenden metan üretimini gerçekleştirmek üzere iki farklı grup metanojen bakteri aktivite göstermektedir.bu bakteriler katı anaeroblardır ve büyümeleri için diğer anaerobik bakterilere göre daha düşük redoks potansiyeline ihtiyaç duymaktadırlar. Bütün metanojenik bakteriler hidrojenden metan üretebilme kabiliyetine sahipken, yalnızca *Methanosarcina barkeri, Metanonococcus mazei ve methanotrix soehngenii* gibi birkaç metanojenik tür asetik asiti metana dönüştürebilmektedir.

Dengeli bir AÇ prosesi bütün basamaklardaki degredasyon hızlarının eşit olmasına bağlıdır. Birinci degredasyon basamağının çok hızlı gerçekleşmesi, asit konsantrasyonunu artırırken, pH değerini 7'nin altına düşürerek metanojen mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon ortaya çıkarmaktadır. İkinci fazın çok hızlı gerçekleşmesi ise, metan üretiminin hidrolitik basamak tarafından limitlenmesine sebep olmaktadır. Dolayısıyla, hız limitleyen basamak, biyogaz üretiminde kullanılan substrat bileşenlerine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Çözünebilir karbonhidratların hidrolizi birkaç saat içerisinde gerçekleşirken, selüloz, proteinler ya da yağlar gibi çözünemeyen bileşenlerin monomerlerine yıkımı yavaşça birkaç gün içinde gerçekleşmektedir. Bu sebeplerden ötürü, proseste bir başarısızlık ortaya çıkmadan tam bir degredasyonun gerçekleştirilebilmesi için proses dizaynı substrat özelliklerine uyum sağlamış olmalıdır.

2.2 Kuru Anaerobik Çürütme Sistemleri

AÇ prosesini etkileyen parametreler; sıcaklık, pH, VFA'lar, alkalinite ve ORP olarak sıralanabilmektedir ve bütün bu parametreler dolaylı ya da direkt olarak kullanılan organik atığın karakteristik özelliklerinden etkilenmektedir. AÇ prosesleri kullanılan organik atığın KM içeriğine bağlı olarak, ıslak (<% 10 KM), yarı-kuru (%10-20 KM) ve kuru (>%20 KM) olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Zhu vd., 2014; Karthikeyan ve Visvanathan, 2013, Guendouz vd., 2012). Çizelge 2.1'de herbir prosesin kendi avantajları ve dezavantajları özetlenmiştir.

Kuru AÇ prosesinin ıslak AÇ prosesine karşı en önemli avantajı daha az ilave su ihtiyacı ile daha yüksek organik yüklemelerin yapılabilmesidir. Bunun yanında, teknik kolaylık, daha küçük reaktör hacimleri ve nihai ürünün kullanımının ve yönetiminin daha kolay olması son yıllarda özellikle kentsel katı atıkların organik fraksiyonlarının ve hayvan gübresinin arıtımında kuru AÇ proseslerinin ticarileşmesine yol açmıştır. Kuru AÇ prosesleri farklı sıcaklıklarda, tek yada çoklu fazlarda ve birçok farklı organik atık ile denenmiş ve toplam organik atıkların %60'dan fazlasının kuru sistemlerde arıtıldığı rapor edilmiştir (Karthikeyan ve Visvanathan, 2013; Li vd., 2011; Yang vd., 2015; Cho vd., 2013).

Çizelge 2.1 Kuru ve ıslak AÇ proseslerinin avantaj ve dezavantajları (Karthikeyan ve Visvanathan, 2013)

Parametre	**Kuru AÇ**	**Islak AÇ**
Kuru Madde(KM)	% 20-40	< %15
Atık Türü	Örn; OFMSW	Örn; atıksu çamuru
Su ihtiyacı	Az bir iktar su ilavesi	KM değerinin sabit tutulabilmesi için yüksek miktarlarda su ilavesi
Uçucu Katı Kaybı	Reaktör içerisindeki kum ve çakıl gibi materyallerden kaynaklanan aşınmaya eğilimli değil	Kum ve çakıla kaşı aşınmaya dayanıklı değil. Nozzlelarda sıklıkla tıkanma ve reaktör dibinde çökme problemleri
Organik Yükleme Hızları	5-12 kg UKM/ m^3 gün	2-5 UKM/ m^3 gün
Maks. Biyogaz Verimi (m^3 CH_4/kg UKM)	0.622 (DRANCO prosesi)	0.417 (WASSA prosesi)
Hacim ve ısıtma ihtyacı	Daha küçük reaktör hacimleri, daha az ısıtma ihtiyacı	Çok daha büyük reaktör hacimleri, yüksek ısıtma ihtiyacı
İçerdiği fazlar	Yalnızca atık	Yüzen ve çöken iki faz
Islak atık arıtımı	Yalız başına arıtılamaz	Yalnız başına arıtılabilir
İşletim problemleri	Daha az hareketli parça	Karıştırıcı ihtiyacı var
Nihai ürün susuzlaştırma	Katı nihai ürün, susuzlaştırmaya ihityaç yok	Seyreltik nihai ürün ve pahalı susuzlaştırma proseslerine ihtiyaç var
Atıksu ve kompost	Daha az atıksu ve daha çok kompost (nihai ürün olarak)	Daha çok atıksu daha az kompost
Nihai ürün karakteristiği ve kalitesi	Islak proseslerden daha stabil	Yüksek UKM değerlerine sahip daha az stabil
Endüstriyel sağlayıcılar	DRANCO, Kompogas, Valorga, Biocel, BRV ve SUBBOR	BTA, KCA, BIOSTAB, WAASA

Brown vd. (2012) 8 farklı lignoselülozik biyokütleyi ıslak ve kuru anaerobik çürütme proseslerinde kulanarak karşılaştırma yapmışlar ve iki sistemden elde edilen metan verimlerinde önemli bir farklılık gözlenmediğini fakat hacimsel biyogaz verimliliğinin kuru fermantasyonla 2 ile 7 kat arasında artırılabileceğini rapor etmişlerdir. Angelonidi ve Smith (2015) ıslak ve kuru sistemleri teknik işletme, enerji dengesi, nihai ürün idaresi ve ekonomik

performanslarına bağlı olarak değerlendirdikleri çalışmalarında, ıslak fermantasyon sistemiyle çalışan tesislerde enerji dengesinin v

Bu bilgilere göre kuru AÇ proseslerinde ortaya çıkan en önemli problemlerden bir tanesi yüksek KM içeriklerinden kaynaklanan, hızlı ve yüksek miktarlarda VFA üretiminin mikroorganizmalar üzerinde inhibe edici etki göstermesi ve bu durumun proses stabilitesini bozarak biyogaz ve biyometan verimlerini düşürmesidir (Di Maria vd., 2012; Pezzolla vd., 2017). Bunun yanısıra kuru fermentörler içerisinde karıştırıcı bulunmaması mikroorganizmaların substrata ulaşmasını zorlaştırmakta ve düşük kütle transferi hızları uzun alıkonma sürelerine sebebiyet vermektedir. Ayrıca inokulasyonda genellikle bir önceki prosesten elde edilen su içeriği düşük yüksek miktarda nihai ürünler kullanılmakta ve bu durum reaktörlerin taze substrat için kullanılan hacmini azaltarak proses verimliliklerini düşürmektedir. Kuru AÇ proseslerinin bu sorunlarının aşılabilmesi için, yeni inokulasyon yaklaşımları geliştirilmekte (Michele vd., 2015), farklı organik atıklar ile ko-substrat çalışmaları gerçekleştirilmekte (Zhu vd., 2014), ya da çeşitli önemli mikronütrientlerin reaktörlere ilavesi yapılmaktadır (Narra vd., 2016).

Geçtiğimiz 20 yılda Avrupa'da kuru anaerobik çürütme sistemlerinde kullanılmak üzere farklı işletim metodları denenmiştir. Özellikle kentsel katı atıkların organik fraksiyonları için kullanılan hem kesikli hem sürekli sistemler mevcut durumda kullanılmaktadır(Li vd., 2011). Sürekli sistemler çoğunlukla düzenli aralıklarla atığın reaktöre beslenmesi ve aynı miktarda ürünün reaktörden alınması şeklinde işletilmektedir. Bu prosesler genellikle çürütücü içeriğinin tam karıştırılmalı olarak karışıtırılmadığı fakat plug olarak reaktör içinde yer değiştirdiği plug-flow sistemleri olarak dizayn edilmektedir. Bu tür reaktörler kuru ve viskoz materyal ile çalışmaya yetecek ağır proses ekipmanları gerektirmektedir. Kesikli sistemlerin avantajları ise nispeten daha basit yapıda olmaları, sistemin devamlılığının sağlanmasının daha kolay olması, daha az enerji girdisi ve hepsinden önemlisi yatırım maliyetlerinin daha az olması olarak sıralanabilir. Geçtiğimiz on yılda kesikli sistemler ve kullanılan reaktörlerin geliştirilmesi ve inovasyonuyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır ve günümüzde kesikli sistemler biyogaz pazarına giriş yapmaktadır. Tipik bir kesikli sistemde

kuru madde içeriği %30-40 arasında olan biyokütle gaz sızdırmaz konteynırlarda veya odalarda çürütülmekte ve biyogaz üretimi gerçekleştirilmektedir times (Li vd., 2011; Zhu vd., 2014). Taze atığın inokülasyounda ise bir önceki kesikli sistemden çıkan nihai ürün kulanılmaktadır.

Kullanılan inokulum miktarının azaltılması amacıyla reaktörlerden sızan sızıntı suları toplanarak aynı substrat üzerine tekrar uygulanmaktadır. Sızıntı sularının çürütme tanklarına geri beslendiği bu sistemlere perkolasyon sistemleri adı verilmektedir. Sızıntı sularının geri beslenmesi, mikrobiyal komünler için dayanıklı bir transport mekanizması sağlayarak çürütücü tankları içerisinde bakterilerin kolonileşmesine olanak sağlamaktadır. Bu sistem taze atığın inokulasyonunda kullanılması gereken nihai ürün miktarının da azaltılmasına olanak sağlamaktadır. Sızıntı suları taze atığın inokule edilmesinde direkt olarak da kullanılabilmektedir, bu durum reaktörlerin hacimsel olarak kullanılabilirliğini arıtrarak işletimsel yararlar sağlayabilmektedir. Son yıllarda özellikle Almanya ve Avrupa'da garaj tipi kuru fermantasyon sistemleri yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Bu tip reaktör sistemleri karışıtırma olmadığından yüsek kuru madde içeriğine sahip ve çeşitli safsızlıklar içeren geniş aralıkta substrat tipleriyle çalışmayı olanaklı kılmaktadır.

Anaerobik çürütücülerde tek tip atığın kullanıldığı sistemlerdense birkaç atığın birlikte kullanıldığı ko-substart sistemleri birçok avantaja sahiptir. Ko-substrat sistemleri nütrient dengesini geliştirmekte, C/N oranını, pH değerini ve diğer koşulları geliştirerek fermantasyon stablitesini ve işletimini geliştirmektedir (Yang vd.,2015). Yang vd. (2015) yaptıkları çalışmada hayvansal atıklar, evsel atıkların organik fraksiyonları ve zirai atıklarla kuru anaerobik fermantasyon işlemi gerçekleştirmişler ve kuru anaerobik ko-substrat prosesini pH stabilitesi, organik giderim hızları ve metan verimleri üzerinden değerlendirmişlerdir. %25 kuru madde içeriğiyle gerçekleştirilen çalışmada ko-substrat kullanımınıyla 256 m^3/ton UKM metan verimi elde edilirken yalnızca zirai atıklar ve evsel atıkların organik fraksiyonlarıyla yapılan kuru fermantasyon sonucunda metan verimlerinin yalnızca sırasıyla 12 ve 93 m^3/ton UKM olarak elde edildiğini rapor etmişlerdir.

2.3 İz Metallerin Anaerobik Çürütmeye Etkileri

Biyogaz teknolojisinin dünya çapındaki yükselişinin, yenilenebilir enerji üretimine olan yoğun yönelim ile birlikte önümüzdeki yıllarda da hızlanarak devam edeceği düşünülmektedir. Döing vd.,(2012), 2012 yılında 9700 olan biyogaz tesisi sayısının 2016 yılında 13500 değerine kadar çıkabileceğini öngörmüştür. Dünya'daki biyogaz tesislerinin çok büyük bir çoğunluğu Avrupa'da bulunmaktadır, Avrupa'da bulunan biyogaz tesislerinin ise yaklaşık %75'i Almanya'dadır. Avrupa'daki bu biyogaz pazarı günümüzde olgunlaşmış fakat AÇ reaktörlerinin fizibilitelerinin geliştirilmesine ve biyogaz verimlerinin artırılmasına olan ihtiyacın yanında farklı kaynaklardan gelen atıkların substrat olarak değerlendirilmek istenmesiyle artık biyogaz sektöründe gerçekleştirilen çalışmalar halihazırda varolan biyogaz tesislerin verimlerinin artırılmasına yönelmiştir (Nordell vd., 2016; Romero Güiza vd., 2016).

Çürütücülerde biyogaz üretiminin artırılması amacıyla birçok farklı yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlar; OLR değerlerinin yükseltilebilmesine olanak veren ko-substrat kullanımı, atığın biyodegredasyonunu geliştiren ve hızlandıran ön işlem metodları, yeni ve farklı reaktör konfigürasyonlarının ve işletme koşullarının geliştirilmesi ve mikrobiyal aktiviteyi stimüle edici ve/veya inhibisyona sebebiyet veren ara ürünlerin konsantrasyonunu düşürmeye yarayan çeşitli katkı maddelerinin kullanımıdır (Romero Güiza vd., 2016).

İnorganik katkı maddeleri; kimyasal ajanları, mineralleri ve zengin mikronütrient içerikli ve biyokütle immobilizasyonunu teşvik eden atıkların kullanımını içermektedir. Biyogaz tesislerinin kapasitelerinin geliştirilmesi ve çürütücü içindeki mikroorganizmalar için daha elverişli ortamların yaratılması amacıyla uygulanabilecek yöntemlerden birisi ortama iz metallerin eklenmesidir.

Biyogaz endüstrisindeki genel perspektife göre hayvan gübresi gibi hammaddelerin, mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu gerekli vitaminleri ve iz elementleri yeterince içerdiği düşünülmektedir (Nordell vd., 2016). Mikro ve makro elementlerin ilavesi özellikle tek tip atığın kullanıldığı tarım sanayi (örn; enerji bitkileri, zirai atıklar ve yemek işletme endüstrisi atıkları) biyogaz

tesislerinde oldukça önemli bir başlık haline gelmiştir. Bu biyogaz tesislerinde gözlenen düşük proses performanslarının ana sebebinin bazı nütrientlerin eksikliği olduğu tespit edilmiştir (Demirel ve Sherer, 2011; Schattauer vd.,2011; Nges vd., 2012). İz metaller potansiyel toksik etkileri ile bilinmelerine rağmen yaşayan bütün organizmalarda yapısal ve katalitik tüm biyokimyasal prosesler için anahtar bileşenlerdir(Paulo vd., 2015; Romero Güiza vd., 2016; Fermoso vd., 2009). Periyodik Çizelgede bulunan 95 doğal elementten en az 25'inin biyolojik fonksiyonlar için elzem oldukları rapor edilmiştir(Franze ve Markert, 2002).

Fe, Mo ve Mn elementleri düşük toksisiteye sahip önemli iz metaller olarak değerlendirilirken, Zn, Ni, Cu, Co ve W mikrobiyal metabolik fonksiyonlarda önemli fakat nispeten daha toksik iz metallerdir (Paulo vd., 2015). Bu iz elementlerin çoğu özellikle metanojenik aktivitede yer alan anaerobik reaksiyonları katalizleyen enzimlerin ko-faktörleri olarak görev almaktadırlar (Fermoso vd., 2009). Çizelge 2.2'de bu iz elementler ve anaerobik metabolizmada ki görevleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 İz metallerin anaerobik çürütmedeki görevleri ve fonksiyonları

Element	Anaeorobik Çürütmedeki Görevi	Fonksiyonları
Fe	Hidrogenaz CODH Format Dehidrogenaz Metan Monooksigenaz NO^- Redüktaz Süperoksit Dismutaz Nitrit ve Nitrat Redüktaz Nitrojenaz	Metanojenik dokularda demir en fazla rastlanan iz elementtir. Öncelikli olarak oldukça yüksek indirgeme potansiyelinden dolayı önemli bir element olmakla birlikte pek çok enzimin aktivasyonunda görev alır. Sitokromlarda elektron alıcısıdır, peroksidaz, katalaz ve asotinaz sentezinde görev almaktadır. Bununla birlikte sülfid çökeltilerinin oluşmasına yardımcı olarak ektraselüler polimer oluşumunda aktif rol alır.
Co	B_{12} enzimleri CODH Metiltransferaz	Kobalt spesifik enzimler ve korinoidlerin yapısında bulunur. Karbon monoksit dehidrojenaz enzimi kobaltı kullanır. Metalik enzimlerde aktivatördür. Karboksilpeptidazları aktive eder. B_{12} vitaminin sentezi için gerekidir, CODH asetojenik (asetat üreten) aktivitede önemli rol oynar. İnhibisyona sebebiyet

		verebilir.
Cu	SODM Hidrogenaz (Fakültatf Anaeroblarda) Nitrit Redüktaz Asetil-CoA Sentaz	Bakır birkaç metanojenik bakteri suşunun yapısında bulunmuştur. Metan üreten bakterilerde, fakültatif anaeroblarda ve clostridiumda süperoksit dismutaz (SODM) ve hidrojenaz komponentidir. Pigmentlerde bulunur. Diğer bileşenlerle şelatlar oluşturarak bu bileşenlerin toksik etki göstermelerini engeller. Metalik enzim aktivatörüdür. Metabolizmayı inhibe edebilir.
Mn	Redoks Reaksiyonları	Mangan bakterilerde bulunan malik enzimleri ve izositrik dehidrogenaz enzimini aktive eder. Magnezyum kinaz reaksiyolarında yer alabilmektedir. Metan üreten bakterilerde metiltransferaz enzimini stabilize eder. Anaerobik respirasyon proseslerinde elektron alıcısı olarak ve çeşitli enzimlerde ko-faktör olarak görev almaktadır.
Mo	FDH Nitrat Redüktaz Nitrogenaz Formil-MF-Dehidrogenaz	Molibden yaygın bir enzim olan format dehidrogenazda (FDH) bulunmaktadır. Sülfat indirgeyici bakterileri inhibe eder. Flavinous enzimlerde ko-faktör olarak bulunur.
Ni	CODH Asetil-CoA Sentaz Metil-CoM Redüktaz Üreaz Hidrogenaz	Nikel, tüm metanojenik yolaklarda metil CoM'i metana indirgeyen metil-CoM redüktaz enziminin içeriğinde bulunan ko-enzim F_{430} yapısında Ni bulunmaktadır. Buna ek olarak CODH bir nikel proteinidir. DNA ve RNA stabilize edicidir. Üreaz enziminde kofaktör olarak bulunmaktadır.
Se	FDH Hidrogenaz Glisin Redüktaz Formil-MF-Dehidrogenaz	Selenyumun büyüme ortamında bulunmasının metanojenik aktiviteyi stimüle edici ve FDH akitivitesini artırıcı etkisi bulunmaktadır. Selenyuma bağlı enzimler nötral pH değerinde oldukça aktiftirler, düşük redoks potansiyeline sahiptirler ve yağ asidi metabolizmasında aktif rol alırlar.
W	FDH Formil-MF-Dehidrogenaz Aldehitoksidoredüktaz	Tungsten FDH komponentidir. Bazı metanojenik bakteriler W ve Mo içeren enzimleri aynı amaç için kullanabilmektedir. Dolayısıyla Mo elementinin antagonistidir. Nikele benzer şekilde CO_2/H_2 dönüşümünde rol alır.
Zn	FDH	Çinko, metalik enzim aktivitörüdür. Karbonik anhidraz ve karboksilpeptidaz aktivitesinde

	SODM Hidrogenaz	görev almaktadır. Hücre büyümesini stimüle eder, RNA ve DNA polimeraz enzimlerinin kofaktörüdür. Diğer metallerin toksik etkilerini güçlendirerek metabolizmanın inhibisyonuna sebebiyet verebilir. Metan üretimi ve sülfat indirgeyen bakterilerde hidrogenaz yapısında, FDH ve SODM yapısında bulunur. Esansiyel metal olduğu henüz tam olarak kanıtlanmamıştır.
B		Enzim yapılarında kofaktör olarak bulunmaktadır.
Al		

İz metaller çürütücü içine genellikle kullanılan substratlarla beslenmektedir bu nedenle substrat türü çürütücü içindeki iz metal konsantrasyonlarını belirleyen birinci etkendir(Schattauer vd., 2011). Anaerobik çürütücülerde gözlenen düşük proses performanslarının ana sebebinin substrat içeriğinde bazı nütrientlerin eksikliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir fakat aynı zamanda bazı makro ve mikro nütrientlerin aşırı yüksek konsantrasyonları AÇ prosesinin inhibisyonuna sebebiyet verebilmektedir. Son yıllarda anaerobik konsorsiyumun ihtiyaç duyduğu iz metaller ve bu iz metallerin optimum konsantrasyonlarıyla ilgili birçok araştırma rapor edilmiştir.

Optimum iz metal konsantrasyonları çalışmadan çalışmaya önemli oranda değişiklik göstermektedir. Bu durumun sebepleri; anaerobik nişin adaptasyon periyodu, yapısı ve miktarı, metallerin pH, redoks potansiyeli ve şelat yapıcı bileşenlerin varlığına bağlı olarak değişen kimyasal formu (şelat oluşturan metaller inert duruma geçerler ve mikroorganizalar tarafından kullanılamamaktadır) ve elementler arasındaki antagonistik ve sinerjistik etkiler olarak verilmiştir (Lettinga, 2014). Bunlara ek olarak, reaktör tipi, substrat, organik yükleme hızları (OLR) ve işletme sıcaklığının da anaerobik çürütme sistemlerinde ihtiyaç duyulan stimüle edici iz metal konsantrasyonlarını etkilediği rapor edilmiştir (Thanh vd., 2016).

Qiang vd. (2013) yaptıkları çalışmada Ni, Co ve Fe miktarının yüksek katı içerikli gıda atıklarının termofilik metan fermantasyonuna etkisini incelenmiş ve

en uygun Fe/KOİ, Co/KOİ, Ni/KOİ değerlerini belirlemişlerdir. Sırasıyla bu değerler 276, 4.96 and 4.43 mg/ kg KOİ giderimi olarak raporlanmıştır. Hongli vd. (2013) yaptıkları bir çalışmada Fe、Co ve Ni elementlerinin mezofilik şartlarda kuru anaerobik fermantasyon üzerine etkisini incelemişler ve Box Behnken dizayn programı ile bu elementlerin optimum konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre optimum konsantrasyonlar 15.0 mg Fe/L, 1.0 mg Co/L, 1.2 mg Ni/L, optimum şartlarda ulaşılan biyogaz değeri ise 7895.28 mL olarak raporlanmıştır. Lo vd. (2012) tarafından yapılan başka bir çalışmada sekiz metalin kentsel katı atıkların organik fraksiyonlarının anaerobik parçalanmasına etkileri araştırılmıştır ve K ve Zn hariç metallerde Cu (728-1461 mg/L), Cr (0.0022-0.0212 mg/L), Ni (0.801-5.362 mg/L), Co (0.148-0.580 mg/L),Mo (0.044-5.924 mg/L), W (0.658-4.039 mg/L) konsantrasyonlarında olması halinde biyogaz verimlerini artırdıkları rapor edilmiştir. Daha yüksek dozların ise inhibe edici etkilerinin oldukları belirtilmiştir. Mısır silajının anaerobik degradasyonunda biyogaz üretimine Ni ve Co etkisi yarı sürekli reaktör konfigürasyonlarında incelenmiştir. 2.6 g/L gün organik yükleme için Ni konsantrasyonunun 0.006 mg/kg, Co konsantrasyonunun 0.05 mg/kg civarında optimum oldukları gözlenmiştir (Pobeheim vd., 2011). Brüle vd. (2013) tarafından enerji bitkilerinden metan oluşturma potansiyellerinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada sıvı fazda, katı fazda ve kil üzerine tutundurma yöntemi ile nütrient eklenmesinin etkileri karşılaştırılmış ve verime etkileri açısından fark gözlenmediği görülmüştür Buğday silajından biyogaz üretimi üzerine yapılan başka bir çalışmada ise Co, Ni ve Fe için optimum konsantrasyonlar; 0.5 mg/L, 0.2 mg/L ve 0.5 g/L günlük besleme şeklinde belirlenmiştir.

Lağım çamuruyla yapılan bir çalışmada çözünmüş Ni konsantrasyonunun 1 g/m^3 ‘den fazla olması metanogenezi inhibe etmiştir (Ashley vd., 1982). Metan fermantasyonunun mineral ihtiyacı ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada kesikli kültür için optimum Ni ihtiyacı 12 mg/m^3 ile 5 g/m^3 arasında bulunmuştur (Takashima vd., 1990). Mısır silajına yapılan Fe, Co ve Ni ilavesi biyogaz üretimini %35 artırmıştır ve kesikli kültür metanogenez için optimum Co konsantrasyonu 5.9 – 120 mg/m^3 arası iken Se ve Mo için optimum değerler sırasıyla 79-790 mg/m^3 ve 48 mg/m^3 bulunmuştur (Hinken vd., 2008). Kentsel katı

atıkların organik fraksiyonlarıyla yapılan bir diğer çalışmada makro nütrientlere ek olarak Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Se, W, ve Zn kullanılmış ve pilot ölçekte termofilik şartlarda çürütme gerçekleştirilmiş, çalışma sonucunda nütrient eklemesinin gaz üretim hızını %30 yükselttiği ve proses stabilitesinin arttığı belirtilmiştir (Cho and Park, 1995). Bu sonuçların makro (N, K, P ve S) ve mikro (iz metaller) nütrientler birlikte kullanıldığında elde edildiği dikkate alınmalıdır. Ayrıca araştırmacı iz metallerin uyarıcı miktarlarıyla ilgili bir literatür araştırması yapmış ve sonucunda Co, Fe, Mo, Ni ve Se içinbu değerleri sırasıyla 0.05-0.19, 0-0.39, 0.16-0.3, 0.11-0.25 ve 0.062 mg/kg olarak rapor etmiştir. Schmidt vd., (2014), mezofilik koşullarda beş farklı CSTR reaktörde buğday suyuyla yaptıkları çalışmada Fe, Ni, Co, Mo ve W elementlerinin AÇ prosesi üzerine bireysel olarak etkilerini gözlemlemeyi ve bu elementler için AÇ prosesinde ihtiyaç duyulan minimum konsantrasyonları belirlemeyi hedeflemişlerdir. Çalışma sonucunda Fe ve Ni eksikliği olan reaktörlerde VFA konsantrasyonlarında hızlı bir birikim gözlenirken, Co ve W eksikliği olan reaktörlerde bu elementlerin eksiklklerinden kaynaklanan sorunların ortaya çıkmasının daha uzun sürdüğünü rapor etmişlerdir. Buna ek olarak Fe, Ni, Co ve W için gerekli konsantrasyonları sırasıyla 1233, 6.1, 2.5 ve 0.5 mg /kg YA olarak rapor etmişler ve Fe eksikliğinin yalnızca metanojen mikroorganizmaları değil propiyonik asit oksidize eden bakteriler üzerinde de etkili olduğunu göstermişlerdir.

Literatürde birçok çalışmada nütrient ilavesinin çürütücü içinde VFA birikimini engelleyerek yada uygun alkaliniteyi sağlayarak pH değerinin optimum değerlerde kalmasını sağladığı ve bu sayede hem AÇ prosesinin stabilitesinin gelişmesini hem de metan üretimini stimüle ettiği rapor edilmiştir (Nges ve Björsson, 2012). Proses stabilitesi standart olarak sürdürülemediğinde metan üretiminde istikrarsız sonuçlar elde edilmekte, uzun süre devam eden kararsızlık durumları prosesin tamamen başarısızlığıyla sonuçlanabilmektedir. Dolayısıyla ticari büyük ölçekli AÇ tesislerinin en önemli problemi proses stabilitesinin korunmasıdır. Bu nedenle AÇ proseslerinde ki kararsızlığın sebeplerini anlamaya ve çözmeye yönelik birçok çalışma yapılmaktadır. Nges ve Björnsson (2012), enerji bitkileri karışımı (şeker pancarı, mısır ve tritikale) ile yaptıkları AÇ prosesinde makronütrient olarak N, P ve S, mikronütrient olarak ise Fe, Co, Ni ve Mo elementlerinden oluşan bir karışım ilavesiyle daha kısa alıkonma sürelerinde

(30-40 gün) daha yüksek metan verimleri elde edilebileceğini rapor etmişlerdir. Seçili nütrientlerin ilavesinin, gübre gibi zengin nütrient içerikli substrat eklemesiyle aynı stabilize edici etkiye sahip olduğunu ve bu nütrientlerin ilavesiyle enerji bitkileriyle yapılan AÇ prosesinde uzun alıkonma süreleri kullanma zorunluluğunun ortadan kaldırılarak, kısa alıkonma sürelerinde de yüksek metan verimleri elde edilebileceğini rapor etmişlerdir. Pobeheim vd. (2011) mısır silajı ile mezofilik koşullarda yarı sürekli besleme modunda gerçekleştirdikleri çalışmada düşük Ni ve Co konsantrasyonlarının proses stabilitesi ve biyogaz üretimi üzerinde negatif etkisi olduğunu rapor etmişlerdir. Özellikle 2.6 g UKM/L gün üzerindeki OLR değerlerinde, 0.1 mg Ni/ kg YA değerlerinin altındaki Ni konsantrasyonları ve 0.02 mg Co/ kg YA altındaki Co konsantrasyonlarının oldukça düşük pH değerleriyle sonuçlanan yüksek miktarda VFA birikimlerine sebep olduğu ve bu durumun metanojenik aktivitede düşüşle sonuçlandığını rapor etmişlerdir. Ni ve Co değerlerinin sırasıyla 0.6 ve 0.05 mg/kg YA değerlerine yükseltilmesiyle 4.3 g UKM/ L gün gibi oldukça yüksek OLR değerlerinde stabil bir fermantasyon işlemi gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir. Ayrıca bu değerlerden daha yüksek Ni ve Co konsantrasyonlarının biyogaz üretimini daha fazla zenginleştirmediğini rapor etmişlerdir.

Wei vd. (2014) yaptıkları çalışmada laboratuvar ölçekli, yarı sürekli beslemeli bir anaerobik çürütücüde yemek atıklarında iz elementlerin (Fe,Co ve Ni) etkisini araştırmışlar ve mezofilik koşullarda 460 gün boyunca 1-5 gr UKM/ L gün arasında değişen organik yükleme hızları kullanmışlardır. Çalışmanın sonucunda iz metal eklenmeyen denemelerde 4 gr UKM/ L gün organik yükleme hızlarında 30.000 mg/ L değerlerine çıkan uçucu VFA konsantrasyonlarının metanojenik aktivite üzerinde inhibisyon etkisi ortaya çıkardığını ve iz metal karışımlarının eklenmesiyle VFA birikiminden kaynaklanan bu inhibiyon etkisinin yavaş yavaş ortadan kalktığını metan üretimlerinin 0.13-0.44 L/g $UKM_{tüketilen}$ değerlerine kadar yükseldiğini rapor etmişlerdir. Aynı zamanda Fe elementinin çürütücü stabilitesinin sağlanmasında gerekli en önemli metallerden biri olduğunu ve iz element ilavesinin biyokütle verimini üç kat artırdığını göstermişlerdir.

Gustavsson vd. (2013) etanol üretiminin atıksuyuyla yaptıkları çalışmada sülfür içeriği zengin substratların anaerobik çürütmesinde Fe, Co ve Ni ilavesinin biyogaz üretim prosesi performansını geliştirebilme kapasitesine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Yapılan çalışmada Co ve Ni elementlerinin sülfitle presipitasyon oluşturma potansiyellerinin yüksek olmasına karşın, Co ve Ni ilavesi proses performansında stimüle edici bir etki göstermiş ve 4 gr/L substrat OLR değerlerinde proses stabilitesinin sürdürülebilmesi için sırasıyla 0.1 mg/ L 0.3 mg/ L Co ve Ni ilavesinin gerekli olduğunu gösterilmiştir. Zhang vd. (2015) laboratuvar ölçekli yarı-sürekli anaerobik çürütücülerde mezofilik koşullarda yemek atıklarıyla yaptıkları çalışmada iz elementlerin AÇ prosesi üzerine etkilerini göstermek amacıyla içeriğinde 5.0 mg/L Fe, 1.0 mg/ L Co, 1.0 mg/ L Ni ve 0.2 mg/ L Se bulunan bir iz element karışımı kullanmışlardır. Yaklaşık 400 gün süren işletme boyunca 1.0-5.5 gVS/ L arasında değişen OLR değerleri kullanılmış ve iz metal ilavesi olmayan reaktörde 4.0 gVS/ L OLR değerinde 30.000 mg/L' lik VFA konsantrasyonlarından kaynaklanan inhibisyonlar ortaya çıkarken iz element ilavesi yapılan reaktörde oldukça stabil bir performans gözlenmiş ve herhangi bir VFA birikimi gözlenilmediği rapor edilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalardan da görüleceği üzere anaerobik çürütücüler içerisindeki iz metal konsantrasyonlarının düşük olmasına rağmen esansiyel iz metallerin eksikliğinin, metabolizmanın ihtiyaç duyduğu enzimlerin ve ko-enzimlerin uygun bir şekilde sentezlenememesine sebep olduğu görülmektedir. Bu durum ise mikroorganizmaların büyümelerini limitleyerek proses verimi ve stabilitesi üzerinde oldukça önemli düşüşlere yol açmaktadır. Bu iz metallerin anaerobik çürütücüler içerisine anaerobik konsorsiyumun ihtiyaç duyduğu optimum konsantrasyonlarda dozlanabilmesi oldukça önemli ve optimize edilmesi gereken bir parametredir. Uygun dozlarda ki iz metal kombinasyonlarının özellikle yüksek OLR ve düşük HRT değerlerinde ortaya çıkan VFA inhibisyonları ve düşük biyogaz ve metan verim değerleri gibi proses sorunlarının üstesinden gelebilmek amacıyla kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu açıktır ve üzerinde oldukça detaylı ve farklı konfigürasyonlarda çalışmalar yapılmalıdır. Labaratuvar ölçekli yapılan optimum iz metal konsantarasyonları ve iz metal kombinasyonu çalışmaları büyük ölçekli reaktörlerde de denenmeli ve proses verimleri üzerine etkileri değerlendirilmelidir.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1 Teorik Data Analizi

BMP reaktörlerinden elde edilebilecek teorik maksimum metan verimlerinin hesaplanmasında modifiye Gompertz denklemi kullanılmıştır. Denklem kesikli modda bakteri büyümesini tanımlamak amacıyla geliştirilmiştir.

$$Y_{(t)} = Y \times \left\{- exp\left[\frac{Rm \times e}{Y}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (1)$$

Denklemde, Y(t) t zamanında kümülatif metan verimi (mL CH_4/g UKM) t zamanında; e exp(1)=2.71828; Rm maksimum spesifik metan üretim hızı (mL CH4/g UKM gün); Y teorik metan üretim potansiyeli (mL/g UKM), ve λ lag faz süresini (gün) ifade etmektedir. Denklemdeki parametreler STATISTICA programında hesaplanmıştır.

3.2 Analitik Yöntemler

3.2.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Analizin gerçekleştirileceği tüpler girişim yapabilecek kirlilikleri gidermek amacıyla öncelikle %20‘lik H_2SO_4 çözeltisi ile yıkanır. Tüm örnekler için spektrofotometrik yöntemle KOİ ölçümlerinin yapılabilmesi için öncelikle standartlarla kalibrasyon eğrisi hazırlanmalıdır. Her yeni çözelti sistemi için yeni kalibrasyon eğrisi hazırlanmaktadır. Kalibrasyon eğrisi için 0, 20, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 mg O_2/mg L konsantrasyonlarında KHP çözeltileri hazırlanır ve KOİ ölçümleri için lineer bir denklem elde edilir (APHA; AWWA, 2001).

Reaksiyon çözeltileri ve örnek metoda uygun hacimlerde tüplere eklenir ve WTW marka termoreaktörde 148°C’de 2 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulan örneklere spektrofotometre de 600 nm’de absorbans değerleri okunarak kalibrasyondan elde edilen denklem kullanılarak KOİ değeri hesaplanır.

3.2.2 Toplam azot tayini

Merck hazır kitleri ile organik ve inorganik bileşiklerin Koroleff metoduna göre nitrata dönüşümünü baz alan fotometrik bir metodla gerçekleştirilmektedir.

3.2.3 Amonyun azotu tayini

Merck hazır kitleri ile standart metodlara(APHA 4500-NH3 F) göre gerçekleştirilmektedir.

3.2.4 Toplam gaz ve gaz yüzdeleri

BMP testlerinde toplam üretilen gaz miktarları cam şırınga ölçülmekte ve tepe gazı metan içeriğine ise gaz kromatografisi (GC) ile bakılmaktadır. Islak ve kuru fermentörlerde ise üretilen toplam biyogaz miktarları Ritter marka gazmetrelerde bakılmakta ve periyodik olarak reaktörlerin tepe gazından alınan temsili örneklerde biyogaz metan içeriği GC ile bakılmaktadır. Denemelerde üretilen toplam gazın içeriğini oluşturan gazların tespiti için GC (6890N Agilent Technologies Network GC System) Termal Kondüktivite Detektörü (TCD) ve Hayesep D 80/100 dolgulu kolon (ALLTECH), gaz ölçümü için kullanılan GC metodunda, inlet (enjektör), detektör ve kolon sıcaklıkları sırası ile 150°C, 150°C ve 35°C'dir. Argon 40 ml/dak akım debisi ile taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır. Yüksek saflıkta hidrojen, metan ve karbondioksit (% 30 H_2, % 30 CH_4 ve % 30 CO_2) içeren gaz karışımı GC'de gaz kalibrasyonu için kullanılmıştır.

3.2.5 Gaz kromatografisi ile VFA analizi

Asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit, izobütirik asit, izovalerik asit, valerik asit, kapriyonik asit, izokapriyonik asit ve heptanoik asit gibi VFA'ların tayini için GC (6890N Agilent Technologies Network GC System) Flame Ionization Detektörü (FID) ve HP-FFAP 30mx0.25 mm kapiller kolon (J&W Scientific) kullanılmaktadır. VFA analizi için örnekler 10000 RPM'de 15 dakika santrifüj edilir ve süpernatanttan alınan örnek 0.20 µm por çapına sahip şırınga filtrelerinde viallere süzülür. Kolon başlangıç sıcaklığı olan 40 °C'de 3 dakika

bekledikten sonra 20 °C /dak. artışlarla, 60 °C'ye çıkarılır ve 3 dakika bu sıcaklıkta beklemedikten sonra, 30 °C /dak artışlarla 120 °C'ye çıkarak 4 dakika da bu sıcaklıkta bekletilir ve son sıcaklık noktası olan 240 °C'ye 30 °C /dak artışlarla ulaşılır ve 240 °C'de 6 dakika bekletilir. İnlet (enjektör) ve detektör sıcaklıkları, 240 °C olarak ayarlanır ve Helyum sabit 103 kPa'da taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Kalibrasyon için yüksek saflıkta GC standart çözeltileri (DR. Ehrenstorfer GmbH) kullanılmıştır.

3.2.6 Alkalinite tayini

Alkalinite tayini analizleri APHA 2320 B standart metoduna göre gerçekleştirilmiştir.

3.2.7 İz metal tayini

İz element analizleri İZSU akredite laboratuvarında hizmet alımı karşılığı gerçekleştirilmiştir. Kullanılan standart metod APHA 3125 ICP-MS metodudur. İz metal analizi için 10 mL örnek, 35 mL distile su ve 5 mL konsantre HNO3 ile karıştırılır ve mikrodalga yakma fırınında yakılmaktadır. Mikrodalga yakma fırını ilk 15 dakika da 170°C'ye çıkmakta ve 10 dakika bu sıcaklıkta kalmaktadır sonra ki 5 dakika da soğutma yapılmaktadır. Mikrodalga yakma işleminden sonra yakılan örnekler kaba filtrelerden süzülür ve ICP-MS cihazında analizler gerçekleştirilir.

3.3 Kuru Fermantasyon Reaktör Düzenekleri

Kuru fermantasyon reaktörleri pilot tesis şeması Şekil 3.1'de görülmektedir. Kuru fermantasyon reaktör sistemi 7*4*3 m ebatlarında kontainer içinde, çalışmada kullanılmak üzere özel olarak yaptırılmış olan her biri 100 L hacme sahip 4 adet ısıtmalı hücre(kuru fermantasyon reaktörleri) ve 1 adet 200 L'lik perkolasyon tankından (ana aşı tankı) oluşmaktadır. Bu deneysel sistemde kesikli beslemeli hücrelere (perkolasyon yataklı) 30-50 L mertebesinde katı atık yerleştirilebilecektir. Her bir reaktör gaz sızdırmaz hale getirilmiştir. Perkolasyon tankında bulunan anaerobik inokulum kuru fermantasyon reaktörlerine günde bir

kere 30 saniye olmak üzere, çalışılan atık (kentsel katı atık, tavuk dışkısı ya da karışımı) üzerine spreylenmiştir. Kuru fermantasyon reaktörleri içinde bulunan sepet sistemleri ile substratın katı ve sıvı fazları, sıvı fazın yukardan aşağı katı kısmı yıkayarak akması ile ayrılmış ve sıvı kısım perkolasyon tankına geri devir ettirilmiştir. Katı kısım ise çürütmenin sonunsa sistemden uzaklaştırılmış ve ziraii uygulamalarda kullanım potansiyeli tespit edilmek üzere farklı analizlere tabii tutulmuştur.

Şekil 3.1 Kuru fermantasyon reaktör düzeneğinin iç ve dış görünümleri

3.4 Plackett Burman İstatistiksel Analiz Yöntemi

Projenin bu basamağında Plackett-Burman deneysel dizaynı farklı substratlar kullanılarak gerçekleştirilecek anaerobik çürütme proseslerinde ihtiyaç duyulan optimum bazal ortam bileşimini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla literatür taraması yapılarak anaerobik konsorsiyumun ihtiyaç duyduğu 11

adet iz element türü ve bu iz elementler için maksimum ve minimum konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Çizelge 3.1'de bu elementler ve bu elementlerin maksimum ve minimum konsantrasyon değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 Plackett-Burman deneysel dizaynında kullanılan iz elementler ve maksimum minimum konsantrasyon değerleri

	Birim	Maksimum Değer (+1)	Minimum Değer (-1)
Fe	mg/L	40	4
Co	mg/L	20	2
Cu	mg/L	50	0.5
Mn	mg/L	50	0.5
Mo	mg/L	30	0.3
Ni	mg/L	30	0.3
Se	mg/L	50	0.5
W	mg/L	40	0.4
Zn	mg/L	80	0.8
B	mg/L	20	0.2
Al	mg/L	9.8	0.098

Çizelge 3.1'de verilen 11 farklı elementle Plackett-Burman tasarımından 12 farklı iz metal kombinasyonu alınmıştır. Çizelge 3.2'de bu 12 farklı kombinasyon ve kombinasyonlar içerisindeki iz metal konsantrasyonları verilmiştir. Çizelge 3.2'de görülen (+) değerler maksimum, (-) değerler minimum konsantrasyonları ifade etmektedir. Programdan alınan bu 12 farklı kombinasyonla herbiri iki tekrarlı olmak üzere BMP reaktörleri hazırlanmıştır. Plackett-Burman tasarımından elde edilen reçeteye uygun olarak hazırlanan setin yanında karşılaştırma yapmak amacıyla farklı içeriklere sahip BMP reaktörleri de hazırlanmıştır. "Kontrol" içeriğinde yalnızca makro ve mikroelement karışımı ve inokulum, "Atık" içeriğinde yalnızca atık ve makroelementler, "Atık+Aşı" içeriğinde makroelementler, KKAOF ve inokulum bulunmaktadır.

Çizelge 3.2 Plackett-Burman tasarımından alınan 12 farklı iz metal kombinasyonu

Reaktör(BMP)	Fe	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Se	W	Zn	B	Al
1	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+
2	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+
5	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+
6	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-
7	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+
8	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-
9	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-
10	+	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-
11	-	-	+	+	-	-	-	+	-	+	+
12	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-

Çizelge 3.2'de verilen dizayn mezofilik sıcaklıkta substrat olarak yazlık KKAOF, kışlık KKAOF ve YTA, termofilik sıcaklıkta ise yalnızca kışlık KKAOF ile çalışılmıştır. Proses çıktısı olarak BMP reaktörlerinden elde edilen ve AÇ prosesinde proses veriminin en önemli ölçütü olan spesifik metan verimi kullanılmıştır. Plackett- Burman istatistiksel analiz metodu kullanılarak Çizelge 3.1'de gösterilen 11 farklı iz elementin farklı substratlarda ve sıcaklıklarda spesifik metan verimi üzerine bireysel olarak etkileri incelenmiştir. Bundan sonraki basamakta ise herbir farklı substrat ve sıcaklık için maksimum spesifik metan verimini sağlayabilecek optimum bazal ortam formülasyonunun elde edilebilmesi amacıyla aynı programda optimizasyon çalışması yapılmıştır.

3.5 Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Deney Prosedürü

BMP metodu, Owen vd. (1979) tarafından tanımlandığı şekilde, 100 mL çalışma hacmine sahip amber şişelerde 70 mL çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. BMP reaktörleri içerisine çalışmada belirlenen % kuru madde değerlerini sağlayan miktarlarda substrat, 7 mL anaerobik inokulum (çalışma

hacminin %10'u), uygun konsantrasyonlarda makro ve mikro elementler içeren bazal ortam eklenmiş ve saf su ile hacim 70 mL'ye tamamlanmıştır.

BMP reaktörleri tüm çalışmalarda her bir içerik kombinasyonu iki tekrarlı olacak şekilde hazırlanmış ve her çalışmada kullanılan anaerobik inokulumun içsel solunum ile üreteceği gaz miktarını tespit etmek amacıyla içeriğinde yalnızca su ve bazal ortam bulunan kontrol grubu, inokulasyonun etkisinin gözlenebilmesi amacıyla içeriğinde yalnızca atık, makroelementler ve su bulunan atık grubu ve eklenen mikroelementlerin etkisinin gözlenebilmesi amacıyla içerisinde yalnızca atık, aşı, makroelementler ve su bulunan Atık+Aşı grubu reaktörleri her çalışmada ayrıca incelenmiştir. Bir örnekten elde edilen net günlük biyogaz değerleri, tekrarlardan alınan günlük değerlerin ortalamasının alınması ve bu ortalama değerden kontrol reaktörlerinden elde edilen ortalama biyogaz değerinin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. İki tekrar arasındaki standart sapma değeri günlük standart sapma değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Reaktör içerikleri hazırlandıktan sonra reaktörlerin ağzı kauçuk tıpalarla ve alüminyum kapaklarla sıkıca kapatılmıştır. Tepe gazındaki oksijeni uzaklaştırmak ve anaerobik ortamı sağlamak amacıyla tepe gazı argon gazıyla yıkanmıştır. Daha sonra şişeler ters olarak uygun sıcaklıklarda (mezofilik 37 °C, termofilik 55°C) çalkalayıcı yardımıyla 150 rpm'de sürekli olarak karıştırılmıştır. Çalışma boyunca günlük olarak toplam gaz miktarları cam şırınga ile ölçülmüş ve toplam gaz metan içerikleri Agilent Technologies 6890n markalı gaz kromatografisi (GC) termal iletkenlik dedektörü (TCD) ile belirlenmiştir.

Plackett Burman metodundan elde edilen optimum bazal ortam kombinasyonlarının karşılaştırılması için yapılan çalışmalarda(doğrulama çalışmaları) literatürde sıklıkla kullanılan ve Speece (1996) tarafından rapor edilen bazal ortam kombinasyonu kullanılmıştır. Bu bazal ortam içeriği (parantez içinde verilen değerlerin birimi mg/L'dir): NH_4Cl (1200), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (400), KCl (400), $Na_2S \cdot 9H_2O$ (300), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (50), $(NH_4)2HPO_4$ (80), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (40), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (10), KI (10), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.5), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.5), $ZnCl_2$ (0.5), $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.5), $NaMoO_4 \cdot 2H_2O$ (0.5), H_3BO_3 (0.5), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.5), $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ (0.5), Na_2SeO_3 (0.5), Cystein (10) and $NaHCO_3$ (6000) şeklindedir.

4. BULGULAR

4.1 Hammadde Karakterizasyonu

Kullanılan hammaddenin karakteri AÇ prosesinin performansını ve dizaynını önemli ölçüde etkilemektedir. Hammadde olarak kullanılan organik atığın fiziksel ve kimyasal özellikleri biyogaz üretimi ve proses stabilitesini etkilediğinden anaerobik çürütücülerin işletmesi ve dizaynında göz önünde bulundurulması gereken parametrelerdendir. Hammaddenin sahip olduğu karakteristik özellikler, kuru madde içeriği, uçucu kuru madde (UKM) içeriği, partikül boyutu,nütrient özellikleri ve biyobozunurluğu olarak sıralanabilir. Bir hammaddenin biyobozunurluğu biyogaz yada metan verimlerine göre ve AÇ prosesi boyunca giderilen katı madde miktarıyla ölçülebilmektedir. Bu çalışmada yazlık KKAOF, kışlık KKAOF ve YTA olmak üzere üç farklı organik atık ile karakterizasyon çalışması yapılmış ve sonuçlar aşşağıda verilmiştir. Çalışmada kullanılan KKAOF İzmir büyükşehir belediyesi meyve ve sebze halinden alınmaktadır ve ana olarak mevsimsel meyve ve sebzelerden oluşmaktadır. Bu nedenle karakterizasyon çalışması yapılırken bu atıklar kışlık ve yazlık olarak sınıflandırılmış ve Mayıs- Ekim ayları arasında kullanılan atıklar yazlık, Ekim-Nisan ayları arasında kullanılan atıklar kışlık olarak sınıflandırılmıştır. Çalışmada kullanılan yumurtalık tavuk atıkları İzmir'de bulunan yerel bir işletmeden alınmıştır.

4.1.1 Yazlık KKAOF

Yazlık meyve ve sebzelerin içerikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yazlık meyve ve sebzeler halden teslim alındıktan sonra analizler yapılmak üzere herbir meyve ve sebzeden homojen bir şekilde alınmasına dikkat edilerek, temsili örnekler alınarak parçalanmakta ve karakterizasyon çalışmalarına tabii tutulmaktadır. Yazlık meyve ve sebze atıkları ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarının sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Yazlık meyve ve sebze atığı içerikleri

Meyve	Sebze
Kavun	Kabak
Karpuz	Maydonoz
Muz	Dereotu
Elma	Salatalık
Nar	Semizotu
Portakal	Marul
Çilek	Taze Fasulye
Şeftali	Patates
Kayısı	Patlıcan
Erik	Domates
	Roka
	Limon
	Kırmızı-Yeşil Biber
	Börülce
	Turp
	Şalgam
	Soğan
	Brokoli
	Havuç
	Limon

Çizelge 4.2 Yazlık KKAOF karakterizasyon sonuçları

Parametre	Birim	Ortalama Değer (Standart Sapma)
pH	-	4.5±0.2
KM	%YA	12.3±0.9
UKM	%YA	11.1±1
KOİ	g/L	101±5
NH_4^+-N	g/L	100±50
Toplam N	g/L	3.6±0.4
Fe	mg/L	11±6.1
Co	mg/L	0.02±0.04
Cu	mg/L	0.5±0.6
Mn	mg/L	1.04±0.9
Ni	mg/L	0.15±0.04
Se	mg/L	0.008±0.002
Zn	mg/L	1±0.6
B^*	mg/L	1.7±0.4
Na	mg/L	104.4±5
Al	mg/L	17±5
Toplam VFA	mg/L	3064±30

Çizelge'de görüldüğü üzere yazlık meyve ve sebze atıklarından oluşan KKAOF pH değerleri asidik karakter göstemektedir. Bu durum içinde çözünmüş olarak bulunan 3064 mg/L değerlerine çıkan yüksek VFA konsantrasyonlarından kaynaklanmaktadır. Yazlık KKAOF yaş atık içerisindeki KM ve UKM değerleri %12.3 ve %11.1 olarak tespit edilmiştir. KOİ değerleri yaklaşık 100 g/L gibi değerlerde iken toplam azot konsantrasyonları 3.6 g/L değerindedir. İz metal içeriklerinin genel olarak oldukça düşük konsnatrasyonlarda olduğu görülmektedir. Al ve Fe içerikleri diğer iz metallerle karşılaştırıldığında nispeten daha yüksektir.

4.1.2 Kışlık KKAOF

Kışlık meyve ve sebzelerin içerikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Kışlık meyve ve sebze atığı içerikleri

Meyve	Sebze
Mandalina	Kabak
Armut	Maydonoz
Muz	Dereotu
Elma	Salatalık
Nar	Semizotu
Portakal	Marul
Greyfurt	Taze Fasulye
	Patates
	Patlıcan
	Domates
	Roka
	Limon
	Kırmızı-Yeşil Biber
	Lahana
	Karnabahar

Kışlık meyve ve sebze atıkları ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarının sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelge'de görüldüğü üzere kışlık meyve ve sebze atıkları da yazlık meyve ve sebze atıkları gibi asidik pH karakterindedir. Yazlık meyve ve sebze atıklarıyla genel olarak aynı karaktere sahip olan kışlık atıkların KM ve UKM değerleri göz önüne alındığında kışlık KKAOF'nin daha düşük organik içeriğe sahip olduğu söylenebilir. İz metal konsantrasyonları oldukça düşük olan kışlık KKAOF içeriğinde en yüksek konsantrasyonlara sahip iz metaller yazlık KKAOF'de olduğu gibi Fe ve Al'dur.

Çizelge 4.4 Kışlık meyve ve sebze atığı karakterizasyon sonuçları

Parametre	Birim	Ortalama Değer (Standart Sapma)
pH	-	4.63±0.14
KM	%YA	10.5±0.71
UKM	%YA	8±1.35
KOİ	g/L	84.13±19.98
NH_4^+-N	mg/L	100±84.85
Toplam N	g/L	3.31±0.4
Fe	mg/L	17.05±6.1
Co	mg/L	0.05±0.04
Cu	mg/L	1.19±0.62
Mn	mg/L	1.93±0.88
Ni	mg/L	0.19±0.05
Se	mg/L	0.009±0.004
Zn	mg/L	2.40±0.55
B^*	mg/L	1.78±0.39
Na	mg/L	193.37±50.64
Al	mg/L	9.39±4.53
Toplam VFA	mg/L	3440

4.1.3 YTA

Yumurtalık tavuk atıklarıyla gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları sonuçları Çizelge 4.5'de verilmiştir. YTA genel olarak nötral ve yüksek pH değerleriyle karakterizedir. KM ve UKM değerleri sırasıyla %27 ve %18 ham atık olarak gözlenmiştir yani organik içerikleri oldukça yüksektir. KOİ değerleri 185 g/L olarak elde edilen YTA'nın amonyum azotu içeriği 1410 mg/L gibi yüksek değerlerde karakterize edilmektedir. Toplam azot değerleri ise 3.54 g/L'dir. YTA iz metal konsantrasyonları oldukça yüksek elde edilmiştir. Özellikle Fe, Mn,Zn ve Al değerleri oldukça yüksektir.

Çizelge 4.5 YTA karakterizasyon sonuçları

Parametre	Birim	Ortalama Değer (Standart Sapma)
pH	-	7.4±0.14
KM	%YA	27±0.71
UKM	%YA	18.11±1.35
KOİ	g/L	185.8±19.98
NH_4^+-N	mg/L	1410±84.85
Toplam N	g/L	3.54±0.4
Fe	mg/L	95.76±60.93
Co	mg/L	0.74±0.41
Cu	mg/L	13.82±0.44
Mn	mg/L	111.62±9.36
Ni	mg/L	026±0.59
Se	mg/L	0.3±0.13
Zn	mg/L	88.9±25.32
B^*	mg/L	4.88±0.69
Na	mg/L	634.9±74.18
Al	mg/L	34.41±19.61
Toplam VFA	mg/L	2260

4.2 Bazal Ortam Optimizasyonu Çalışmaları

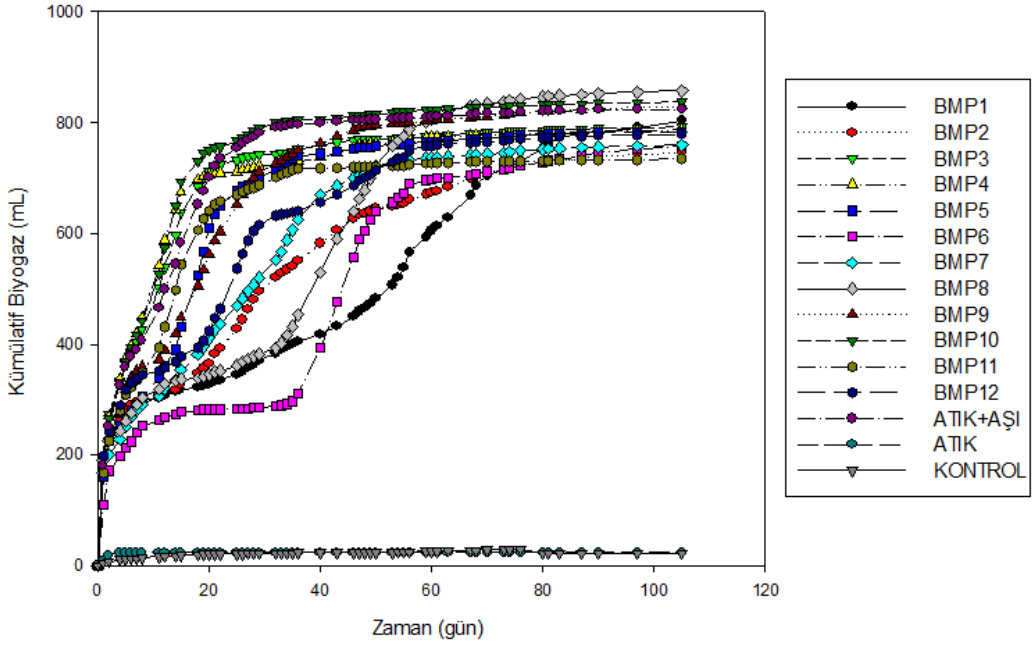
Tez projesinin bu basamağında amaç ileri istatistiksel analiz metodlarının kullanımı ile farklı substratlar ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AÇ proseslerinde kullanılabilecek optimum iz metal konsantrasyonlarını sağlayan bir bazal ortam reçetesi çıkarabilmektir. Bu amaçla 11 farklı element ile Plackett Burman istatistiksel analiz metodu uygulanmış ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 3.2'de verilen Plackett-Burman tasarımından elde edilen 12 farklı iz metal kombinasyonu ile mezofilik sıcaklıkta substrat olarak yazlık KKAOF, kışlık KKAOF ve YTA, termofilik sıcaklıkta ise yalnızca kışlık KKAOF ile BMP reaktörlerinde çalışılmıştır. Herbir çalışmadan alınan sonuçlar ve optimum bazal ortam formülasyonları aşağıda sırasıyla verilmiştir.

4.2.1 Yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu çalışmaları

➢ *BMP Reaktörlerinden Elde Edilen Toplam Biyogaz ve Metan Değerleri*

Yazlık KKAOF kullanılarak geçekleştirilen BMP testleri 105 gün sürmüş ve tüm örneklerdeki gaz üretimi durduğunda sonlandırılmıştır. Şekil 4.1 BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz üretim değerlerini göstermektedir. Çizelge 4.6'da ise bu reaktörlerden elde edilen toplam biyogaz değerleri standart sapmalarıyla birlikte verilmiştir.



Şekil 4.1 Yazlık KKAOF'de zamana bağlı kümülatif biyogaz üretimleri

Çizelge ve şekillerde de görüldüğü ve beklendiği üzere en düşük biyogaz değerleri aşı ilavesi olmayan yalnızca atık reaktöründen elde edilmiştir. Elde edilen biyogaz değerleri yüksek biyogaz üretim değerlerine ulaşabilmek için

anaerobik inokulum kullanımının gerekli olduğunu göstermektedir. Kontrol içeriğinde ise yalnızca makro ve mikro elementler bulunduğundan düşük biyogaz değerlerinin elde edilmiş olması beklenen bir durumdur. Aşı ve iz element etkisi ile üretilebilecek biyogazın net miktarını belirleyebilmek için, kullanılan aşının içsel solunum ile üreteceği gaz miktarları (kontrol grubuna ait gaz değerleri) hesaba katılmaktadır.

Çizelge 4.6 PB metodu yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden 105 gün sonunda elde edilen toplam biyogaz değerleri

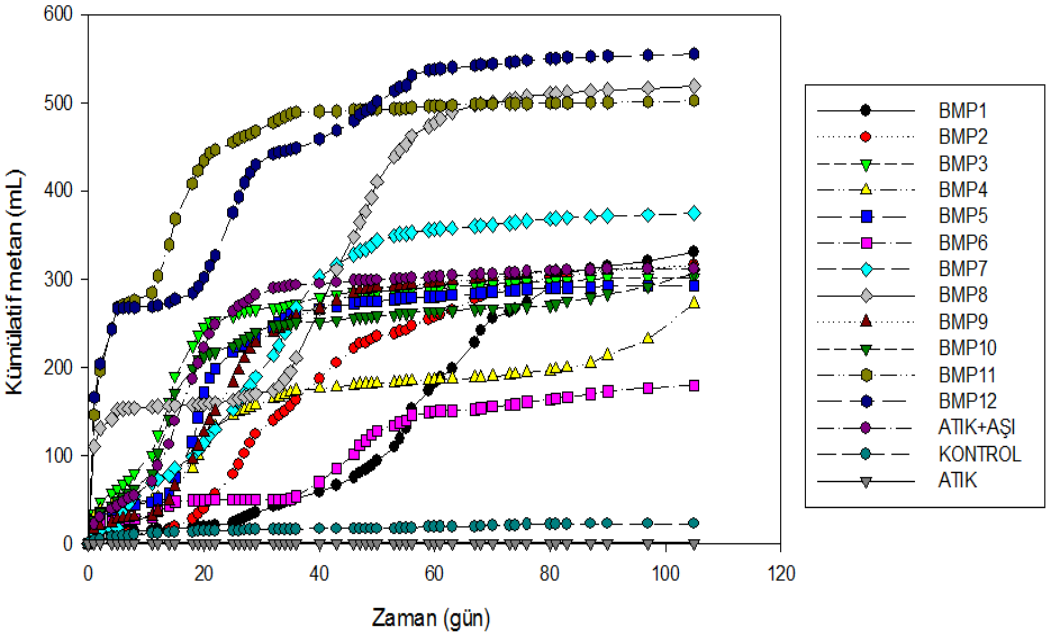
Reaktör	Toplam Biyogaz (mL)
Kontrol	22 ± 5
Atık	23 ± 3
Atık+Aşı	823 ± 20
BMP 1	803 ± 116
BMP 2	746 ± 10
BMP 3	792 ± 15
BMP 4	787 ± 9
BMP 5	708 ± 62
BMP 6	547 ± 298
BMP 7	759 ± 59
BMP 8	857 ± 8
BMP 9	829 ± 59
BMP 10	838 ± 24
BMP 11	735 ± 19
BMP 12	779 ± 29

En yüksek biyogaz üretim değeri BMP 8’den yaklaşık 857 mL olarak elde edilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde BMP 8’de başlangıçta diğer örneklerin çoğundan daha düşük ve yavaş biyogaz üretimi olduğu görülmektedir. İlk on günden sonra 30. güne kadar düşük biyogaz üretimiyle bir bekleme fazına girmiş 30.günden sonra 70.güne kadar yüksek biyogaz üretimi gerçekleşmiş ve

70.günden sonra durgun faza geçmiştir. Tekrarlardan elde edilen günlük biyogaz değerleri arasındaki yüzde standart sapma değeri diğer reaktörlerle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür ve bu durum 105 günlük anaerobik çürütme sürecinin iki tekrar için de aynı ve stabil şekilde ilerlemiş olduğunu göstermektedir. BMP 11'de 735 mL toplam biyogaz üretimi gözlenmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde bu reaktörde hızlı bir üretim gerçekleştiği ve 25-30 gün içerisinde durgun faza ulaşıldığı görülmektedir. Toplam biyogazın 700 mL'si ilk 30 gün içerisinde üretilmiştir ve tekrarlar arasındaki standart sapma değeri en düşük olan reaktörlerden biridir. Toplam biyogaz değeri düşük olsa da anaerobik çürütme stabil şekilde ilerlemiş ve tekrarlardaki biyogaz üretim süreci birbirine çok benzer şekilde gerçekleşmiştir. BMP 1, BMP 2, BMP 7 ve BMP 12'de başlangıçta diğer örneklerle aynı grafik gözlense de bu dört örneğin log fazları oldukça uzun sürmüştür. BMP 1, 86; BMP 2, 76; BMP 12, 60 ve BMP 7 ise 55 gün sonunda durgun faza ulaşmışlardır. Toplamda bu örneklerden elde edilen biyogaz miktarları fazla olsa da özellikle BMP 1 ve BMP 7'de tekrarlar arasındaki standart sapma değerleri diğerlerine kıyasla yüksektir. BMP 9, BMP 10 ve "Atık+Aşı"dan 830, 838 ve 825 mL biyogaz elde edilmiştir. Toplam biyogaz değerleri birbirine çok yakındır fakat BMP 9'un durgun faza ulaşması diğer iki örnekten daha uzun sürmüştür. BMP 10 ve "Atık+Aşı"da süreç birbirine çok yakın ilerlemiş, ikisi de hızlı bir log fazdan sonra 30 gün içerisinde durgun faza ulaşmıştır. Tekrarlar arasındaki standart sapma değerleri de bu örneklerde nispeten düşüktür.

Durağan faza en hızlı ulaşan örnekler BMP 3 ve BMP 4'tür. Bu iki örnekten sırasıyla 792 ve 787 mL toplam biyogaz elde edilmiştir. BMP 3'ün durağan faza ulaşması 25 gün sürerken BMP 4 ilk 18 gün içerisinde 700 mL toplam biyogaz değerine ulaşmıştır. Bu iki örnekte de anaerobik çürütme süreci stabil şekilde ilerlemiş tekrarlar arasındaki yüzde standart sapma değeri oldukça düşük değerlerde kalmıştır. 35.günde durgun faza giren BMP 5 reaktöründe ise 80.günden sonra tekrar artan bir grafik gözlenmiştir. Bu durumun sebebi tekrarların birinde 80.günden sonra artan bir biyogaz üretimi gözlenmiş olmasıdır. BMP 6 reaktörü BMP 8'e benzer bir grafik sergilemiştir. Başlangıçta en düşük gaz değerleri bu reaktörlerden alınmış on gün sonunda bir lag faz gözlenmiş ve 35.güne kadar lag fazda kalmıştır. 35.gün ile 60.gün arasında

yüksek biyogaz üretimi gerçekleşmiş 60.günden sonra durgun faza geçmiştir. Tekrarlar arasındaki standart sapma değerinin en yüksek değerlerde elde edildiği reaktör bu reaktördür ve standart sapma değeri diğer örneklerle karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Bu durumun sebebi ise 35-60 gün arasında tekrarlardan birinde yüksek biyogaz değerleri elde edilirken diğer tekrarın oldukça geride kalmasıdır. En düşük toplam biyogaz değeri de bu örnekten 547 mL olarak elde edilmiştir. Şekil 4.2'de BMP reaktörlerinden elde edilen kümülatif metan değerleri verilmiştir.



Şekil 4.2 Yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyometan değerleri

Tüm örneklerden alınan toplam biyogaz değerleri birbirine yakınken kümülatif metan değerleri ve spesifik metan verimleri karşılaştırıldığında örnekler arasında önemli farklılıklar ortaya çıkmıştır. Diğer örneklerde birbirine paralel sonuçlar alınırken özellikle BMP 12, BMP 8 ve BMP 11'de başlangıçtaki ilk beş gün içinde oldukça yüksek değerlerde metan oluşumu gözlenmiştir. Çizelge 4.7'de her bir reaktörden elde edilen spesifik metan verimleri verilmiştir.

Çizelge 4.7 PB metodu yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden 105 gün sonunda elde edilen spesifik metan verimi değerleri

Reaktör	Spesifik Metan Verimi (mL CH_4/g UKM'dir)
Atık+Aşı	282 ± 19
BMP 1	299 ± 57
BMP 2	285 ± 30
BMP 3	273 ± 22
BMP 4	276 ± 18
BMP 5	246± 26
BMP 6	162 ± 123
BMP 7	339 ± 44
BMP 8	469 ± 10
BMP 9	285± 37
BMP 10	277 ± 50
BMP 11	454 ± 15
BMP 12	502 ± 35

Çizelge 4.7'de görüldüğü üzere BMP 12, BMP 8 ve BMP 11 reaktörlerinden elde edilen spesifik metan verim değerleri sırasıyla 502, 469 ve 454 mL CH4/ g UKM'dir. Elde edilen metan içeriği sonuçları incelendiğinde diğer örneklerde sürecin normal olarak başlangıçta düşük metan yüzdeleriyle başlayıp sonrasına arttığı görülmüştür. Fakat bu üç örnekten ilk beş gün içinde alınan metan içeriği değerleri oldukça yüksektir ve metan verimleri arasındaki fark temel olarak bundan kaynaklanmaktadır. BMP12'de ilk beş gün içerisinde metan içeriği %83 civarındayken 5.günden sonra bu değer %7'ye düşmüş sonraki süreç olağan şekilde ilerlemiş ve metan içeriği değeri zamanla artarak tekrar %85'e kadar çıkmıştır. Fakat ilk beş gün içerisindeki yüksek biyogaz üretimleriyle birlikte ortaya çıkan yüksek metan yüzdeleri sayesinde bu örnekten

toplamda elde edilen 555 mL metanın 265 mL'si ilk beş günde elde edilmiştir. Bu durum BMP 11 ve BMP 8 içinde aynı şekilde gerçekleşmiş bu örneklerde de ilk beş gün içindeki metan içeriği değerleri sırasıyla %86 ve %57 olarak elde edilmiştir. Sonrasında değerler BMP 8'de %5, BMP 11'de %20'ye düşmüştür ve yine süreç olağan şekilde metan içeriğinin zamanla artmasıyla devam etmiştir. Diğer reaktörlerde kümülatif metan grafikleri beklendiği gibi kümülatif biyogaz grafikleriyle paralel şekilde ilerlemiştir. Metan içerikleri tüm reaktörlerde benzer şekilde ilk günlerde %5 değeriyle başlayarak 25-30.günden itibaren %50'lere çıkmış ve süreç boyunca %60-85 arasında gözlenmiştir. Yalnızca BMP 6'da metan içeriği artışı diğerlerinden farklı olarak daha geç gerçekleşmiş, metan içeriği 40.güne kadar %40'ın altında kalmıştır ve sonrasında da en fazla %60'a kadar çıkmıştır. BMP 7 log fazı diğer örneklere göre çok daha uzun sürdüğü ve bu süreçteki metan içeriği de %80'lere kadar çıktığından yüksek metan verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak en yüksek metan verimi 503 mL CH4/g UKM olarak BMP 12'den en düşük değer 162 mL CH4/g UKM olarak BMP 6'dan elde edilmiştir.

- *BMP Reaktörlerinden Elde Edilen Teorik Sonuçlar*

Teorik metan verimleri değerlerine ulaşabilmek amacıyla biyogaz üretiminin mikrobiyal aktivite ile orantılı olduğu kabul edilerek Gompertz denklemi (1) kullanılmıştır. Bu çalışmada Gompertz matematiksel modeli STATISTICA programında kullanılmış ve herbir reaktör için teorik maksimum spesifik metan verimleri, lag faz süresi, hız sabiti ve regresyon katsayısı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 BMP reaktörlerinden elde edilen teorik değerler

Reaktör	***Y(t)* (mL CH_4/g UKM)**	***Y* (mL CH_4/g UKM)**	**R_m(mL CH_4/g UKM gün)**	**λ (gün)**	**R^2**
Atık	0.3	0.3	0.5	0.4	0.9999
Atık+Aşı	281	277	36	4.7	0.9947
BMP 1	298	366	15	31	0.9917

BMP 2	285	281	17	13	0.9981
BMP 3	273	-	-	-	-
BMP 4	275	-	-	-	-
BMP 5	246	-	-	-	-
BMP 6	162	-	-	-	-
BMP 7	338	346	23	7	0.9961
BMP 8	469	-	-	-	-
BMP 9	284	-	-	-	-
BMP 10	277	242	29	1	0.9898
BMP 11	454	452	43	0	0.9913
BMP 12	502	-	-	-	-

BMP3, BMP4, BMP 5, BMP 6, BMP8, BMP 9 ve BMP12 için deneylerden elde edilen değerler ile Gompertz modeli uygulanamamış ve Çizelgedaki değerler hesaplanamamıştır. Atık, Atık+Aşı, BMP 2, BMP 7, BMP 10 ve BMP 11 reaktörleri için deneysel ve teorik metan verimi değerleri birbirine çok yakındır. Maksimum metan üretim hızı değeri BMP 11 de görülmektedir ve bu hızlı metanlaşmadan dolayı lag faz süresi bu reaktörde negatif değerlerde görülmektedir. Bu reaktörden sonraki en kısa lag faz süresi BMP 10, en hızlı maksimum metan üretim hızı ise Atık+Aşı reaktöründe görülmektedir. Teorik ve deneysel spesifik metan verimleri değerlendirildiğinde en iyi sonuçlar BMP 1, BMP 7 ve BMP 11'den elde edilmiştir fakat BMP 1 teorik spesifik metan verimi deneysel değerden oldukça yüksek, lag faz süresi diğer reaktörlerle karşılaştırıldığında çok uzun ve spesifik hız sabiti nispeten düşük görülmektedir.

- *İstatistiksel analiz sonuçları*

Plackett-Burman deneysel dizaynı yazlık KKAOF ile anaerobik çürütme prosesinde ihtiyaç duyulan optimum bazal ortam bileşimini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla literatür taraması yapılarak anaerobik konsorsiyumun ihtiyaç duyduğu 11 adet iz element türü ve bu iz elementler için maksimum ve minimum konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Çizelge 3.1'de bu elementler ve maksimum minimum konsantrasyon değerleri verilmiştir. Çizelge 3.1'de verilen

11 farklı element ve maksimum minimum konsantrasyon değerleriyle Design Expert 7.0 deneme sürümünde deneme deseni oluşturulmuştur ve 12 farklı içerik kombinasyonu alınmıştır. Çizelge 3.2'de Plackett-Burman deneysel tasarımından alınan farklı kombinasyonlar ve bu kombinasyonlar içerisindeki iz metal konsantrasyonları verilmiştir. Programdan alınan bu kombinasyonlara bağlı olarak herbir içerikle iki tekrarlı BMP testleri yapılmıştır.

Optimum bazal ortam değerlendirmesi BMP testleri sonucu elde edilen spesifik metan verimleri değerleri üzerinden yürütülmüştür. BMP testlerinden alınan sonuçlar Plackett-Burman deneysel dizaynında değerlendirilerek herbir iz elementin spesifik metan verimi üzerine bireysel ve ortak etkileri belirlenmiş ve en yüksek spesifik metan verimini sağlayan optimum bazal ortam içeriğine ulaşılmaya çalışılmıştır. Çizelge 4.7'de verilen spesifik metan verimleri değerleri Plackett-Burman istatistiksel analizinde "response" olarak değerlendirilmiş ve Design Expert 7.0 dizaynında ilgili bölüme girilmiştir (Şekil 4.3), dizayn özeti ise Şekil 4.4'de verilmiştir.

Run	Block	Factor 1 A:Fe	Factor 2 B:Co	Factor 3 C:Cu	Factor 4 D:Mn	Factor 5 E:Mo	Factor 6 F:Ni	Factor 7 G:Se	Factor 8 H:W	Factor 9 J:Zn	Factor 10 K:B	Factor 11 L:Al	Response 1 Spesifik Metan Verimi mL CH4/gr UKM
1	Block 1	4.00	2.00	0.50	50.00	0.30	30.00	50.00	0.40	80.00	20.00	9.80	298
2	Block 1	4.00	20.00	50.00	0.50	30.00	30.00	50.00	0.40	0.80	0.20	9.80	285
3	Block 1	4.00	2.00	0.50	0.50	0.30	0.30	0.50	0.40	0.80	0.20	0.10	273
4	Block 1	40.00	2.00	0.50	0.50	30.00	0.30	50.00	40.00	0.80	20.00	9.80	275
5	Block 1	40.00	20.00	0.50	0.50	0.30	30.00	0.50	40.00	80.00	0.20	9.80	246
6	Block 1	4.00	2.00	50.00	0.50	30.00	30.00	0.50	40.00	80.00	20.00	0.10	162
7	Block 1	40.00	2.00	50.00	50.00	30.00	0.30	0.50	0.40	80.00	0.20	9.80	338
8	Block 1	40.00	20.00	50.00	0.50	0.30	0.30	50.00	0.40	80.00	20.00	0.10	469
9	Block 1	40.00	2.00	50.00	50.00	0.30	30.00	50.00	40.00	0.80	0.20	0.10	284
10	Block 1	40.00	20.00	0.50	50.00	30.00	30.00	0.50	0.40	0.80	20.00	0.10	277
11	Block 1	4.00	20.00	50.00	50.00	0.30	0.30	0.50	40.00	0.80	20.00	9.80	454
12	Block 1	4.00	20.00	0.50	50.00	30.00	0.30	50.00	40.00	80.00	0.20	0.10	502

Şekil 4.3 Design Expert Plackett-Burman analizinde spesifik metan verimleriyle birlikte deney reçetesi

Design Summary

Study Type	Factorial	**Runs**	12
Initial Design	Plackett Burman	**Blocks**	No Blocks
Center Points	0		
Design Model	Main effects		

Factor	Name	Units	Type	Low Actual	High Actual	Low Coded	High Coded	Mean	Std. Dev.
A	Fe		Numeric	4.00	140.00	-1.000	1.000	22.000	18.000
B	Co		Numeric	2.00	20.00	-1.000	1.000	11.000	9.000
C	Cu		Numeric	0.50	50.00	-1.000	1.000	25.250	24.750
D	Mn		Numeric	0.50	50.00	-1.000	1.000	25.250	24.750
E	Mo		Numeric	0.30	30.00	-1.000	1.000	15.150	14.850
F	Ni		Numeric	0.30	30.00	-1.000	1.000	15.150	14.850
G	Se		Numeric	0.50	50.00	-1.000	1.000	25.250	24.750
H	W		Numeric	0.40	40.00	-1.000	1.000	20.200	19.800
J	Zn		Numeric	0.80	80.00	-1.000	1.000	40.400	39.600
K	B		Numeric	0.20	20.00	-1.000	1.000	10.100	9.900
L	Al		Numeric	0.098	9.80	-1.000	1.000	4.949	4.851

Response	Name	Units	Obs	Analysis	Minimum	Maximum	Mean	Std. Dev.	Ratio	Trans	Model
Y1	Spesifik Metan \ mL CH4/gr UKM		12	Factorial	162.000	502.000	321.917	97.078	3.099	None	RMain effects

Şekil 4.4 Design Expert Plackett-Burman analizinde dizayn özeti

Şekil 4.5'de herbir elementin spesifik metan verimi üzerine etkisi "% Contribution" olarak görülmektedir.

Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
Intercept			
A-Fe	-53.52	602.08	0.53
B-Co	379.67	30300.75	26.79
C-Cu	76.19	1220.08	1.08
D-Mn	278.93	16354.08	14.46
E-Mo	-116.48	2852.08	2.52
F-Ni	-477.89	48006.75	42.45
G-Se	228.56	10980.75	9.71
H-W	-10.70	24.08	0.021
J-Zn	105.15	2324.08	2.06
K-B	4.41	4.08	3.611E-003
L-Al	-44.70	420.08	0.37

Şekil 4.5 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimine etkilerinin karşılaştırması

Etki listesinde en düşük % contribution değerlerine sahip B ve W elementleri dışındaki elementler ile gerçekleştirilen analiz sonucu model "significant" olarak belirlenmiştir. Bu analize göre Fe, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, Zn ve Al p değerleri 0.05'ten düşük çıktığı için %95 güven aralığında R^2= 0.9998 değeri ile model için

“significant” iz elementler olarak belirlenmiştir. Şekil 4.6’da ANOVA testi sonucu verilmiştir.

Transform | Effects | ANOVA | Diagnostics | Model Graphs

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

Response 1 Spesifik Metan Verimi

ANOVA for selected factorial model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1.131E+005	9	12562.31	892.00	0.0011	significant
A-Fe	*602.08*	*1*	*602.08*	*42.75*	*0.0226*	
B-Co	*30300.75*	*1*	*30300.75*	*2151.53*	*0.0005*	
C-Cu	*1220.08*	*1*	*1220.08*	*86.63*	*0.0113*	
D-Mn	*16354.08*	*1*	*16354.08*	*1161.24*	*0.0009*	
E-Mo	*2852.08*	*1*	*2852.08*	*202.51*	*0.0049*	
F-Ni	*48006.75*	*1*	*48006.75*	*3408.76*	*0.0003*	
G-Se	*10980.75*	*1*	*10980.75*	*779.70*	*0.0013*	
J-Zn	*2324.08*	*1*	*2324.08*	*165.02*	*0.0060*	
L-Al	*420.08*	*1*	*420.08*	*29.83*	*0.0319*	
Residual	28.17	2	14.08			
Cor Total	1.131E+005	11				

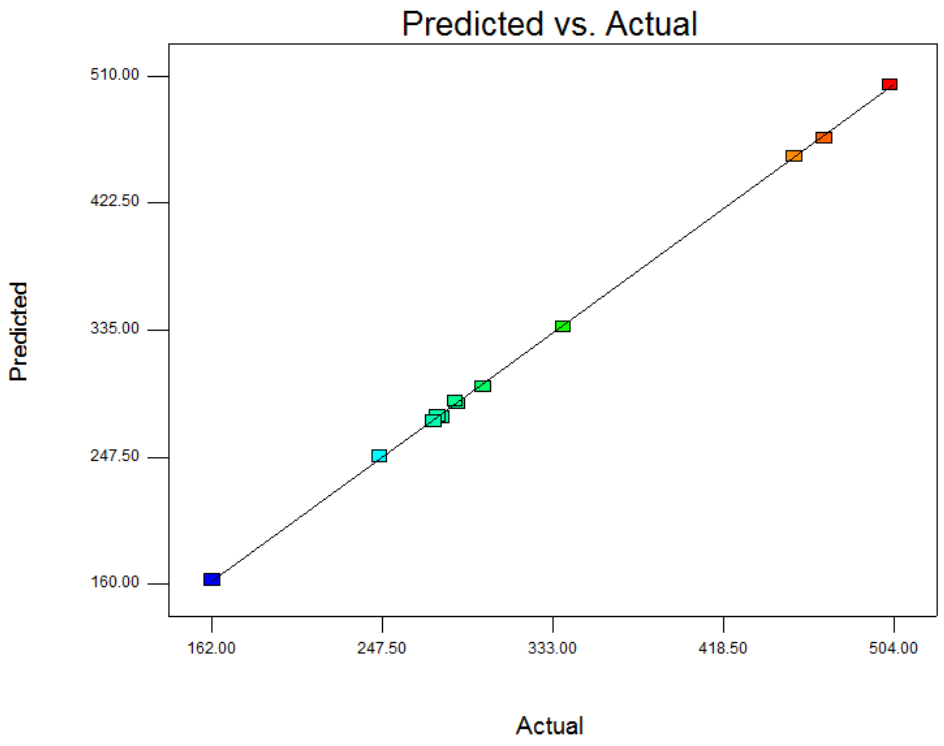
Şekil 4.6 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimine etkilerinin karşılaştırması ANOVA testi sonuçları

ANOVA testi sonucunda programdan aşağıda verilen denklem alınmıştır ve bu denklem spesifik metan verimini seçilen dokuz iz metal konsantrasyonuna bağlı olarak vermektedir.

Spesifik Metan Verimi = +262.44108 - 0.39352 * Fe + 5.58333 * Co + 0.40741 * Cu + 1.49158 * Mn - 1.03816 * Mo - 4.25926 * Ni + 1.22222 * Se + 0.35143 * Zn - 1.21968 * Al

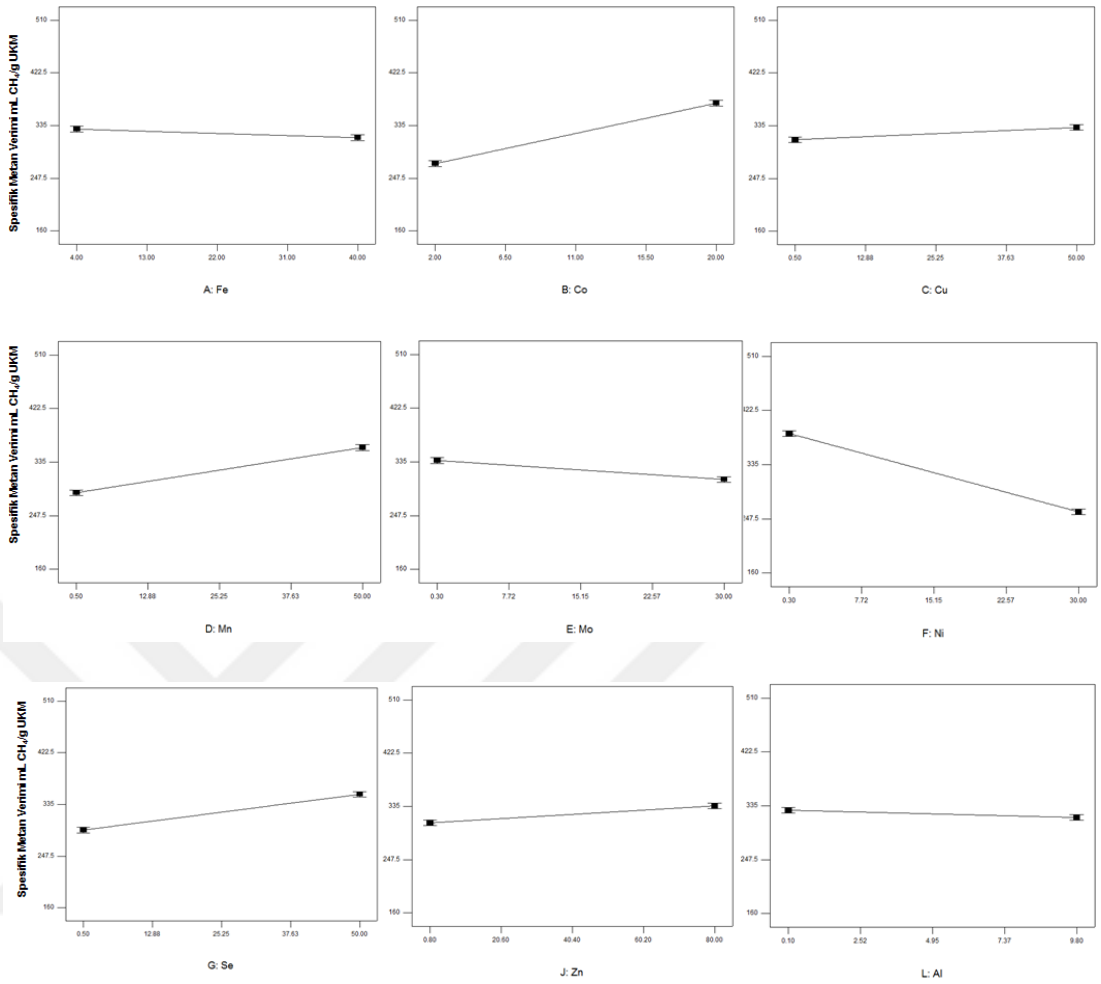
Programdan alınan regresyon katsayısı değeri 0.9998’dir. Bu değerin 1’e yakın olması verilen denklemden alınan sonuçlarla yani beklenen sonuçlarla deneyler sonucunda gözlenen sonuçların birbirine çok yakın olduğunu göstermektedir. Denklem bu dokuz iz metal konsantrasyonuna bağlı olarak sistemin spesifik metan verimi davranışını başarılı bir şekilde

tanımlayabilmektedir.Plackett-Burman analizi sonucunda elde edilen değerlerle program sonucu yapılan analiz tarafından öngörülen değerler arasındaki ilişki aynı zamanda Şekil 4.7'de de verilmiştir.



Şekil 4.7 Design Expert Plackett-Burman analizinde elde edilen gerçek değerlerle program tarafından belirlenen değerler arasındaki ilişki

Şekil 4.7’de verilen grafiğe göre elde edilen değerlerle program tarafından öngörülen değerler arasında doğrusal bir ilişki vardır. Deneyler sonucunda programın öngördüğü değerlere çok yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir. İz elementlerin spesifik metan verimi üzerine bireysel etkileri ise Şekil 4.8’de grafiklerde verilmiştir.



Şekil 4.8 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimi üzerine bireysel etkileri

Şekil 4.8‘de verilen grafiklerde, Design Expert programından elde edilen ve diğer elementlerin konsantrasyon değerleri sabit tutulurken tek bir elementin minimum ve maksimum konsantrasyon değerlerinden elde edilebilecek spesifik metan verimleri görülmektedir. Bu grafiklerden her bir elementin düşük ve yüksek konsantrasyonlarının spesifik metan verimi üzerine stimüle veya inhibe edici etkilerini görebilmek mümkündür. Grafikler değerlendirildiğinde, ortamda bulunan Al ve Fe elementlerinin spesifik metan verimi üzerine ciddi bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu iz metallerin düşük ve yüksek konsantrasyon değerlerinde elde edilebilecek spesfik metan verimlerinde büyük oranda bir değişim görülmezken yüksek Fe ve Al konsantrasyonlarının spesifik metan verimi üzerinde nispeten inhibe edici etkisi olduğu görülmektedir.

Yazlık içerikli KKAOF'den elde edilebilecek spesifik metan verimleri üzerine en çok etkisi olan iz metaller Co ve Ni olarak gözlenmiştir. Co elementinin konsantrasyonunun artışı spesifik metan verim değerlerini artırırken Ni elementi için bu durumun tam tersi ve artan Ni konsantrasyonlarının spesifik metan verim değerlerini ciddi oranda düşürebileceği görülmektedir. Mn ve Se elementlerinin, Co ve Ni'den sonra spesifik metan verimi üzerinde en etkili iz metaller olduğu görülmektedir. Bu iki iz metalin artan konsatrasyonlarının spesifik metan verimini artırabileceği görülmektedir. Bu iz metalleri Cu, Mo ve Zn takip etmektedir. Cu ve Zn metallerinin artan konsantrasyonları spesifik metan verimini artırıcı etki gösterirken, Mo metalinin artan konsantrasyonları spesifik metan verimi üzerine inhibe edici etki gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda spesifik metan verimini maksimize edecek bir optimum iz metal kombinasyonu elde edebilmek amacıyla Design Expert programında optimizasyon yapılmış ve "desirability" değeri 1.00 olan 7 farklı iz metal kombinasyonu elde edilmiştir ve bu kombinasyonlar Şekil 4.9'da verilmiştir.

Fe	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Se	W*	Zn	B*	Al	spesifik metar	Desirability
19.88	19.14	41.31	49.33	2.77	1.44	31.19	11.92	71.18	12.79	2.71	502.725	1.000
21.31	14.38	35.84	49.58	0.36	0.35	49.79	20.02	79.66	0.29	6.42	502.056	1.000
9.99	19.44	47.43	49.98	1.71	0.35	17.84	1.05	73.86	1.31	1.62	503.456	1.000
23.48	18.42	10.08	49.53	15.15	0.37	49.50	1.75	75.51	7.42	0.33	503.363	1.000
26.51	19.52	43.08	46.44	8.21	0.92	45.85	14.78	41.42	16.41	1.91	503.672	1.000
12.25	19.88	41.12	48.78	7.37	1.42	37.11	13.25	66.35	0.33	7.18	504.331	1.000
28.59	19.99	49.43	47.60	1.73	2.83	46.72	2.45	52.65	0.88	9.71	503.837	1.000

Şekil 4.9 Design Expert Plackett-Burman analizinde maksimum spesifik metan verimi elde edilebilecek iz metal kombinasyonları

Bu kombinasyonlar arasından yazlık KKAOF'da kullanılabilecek optimum iz metal kombinasyonu en yüksek 513 mL CH4/ gr UKM spesifik metan verim değerini verebileceği öngörülen Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Design Expert Plackett-Burman analizinde optimum iz metal kombinasyonu

	Birim	**Optimum Konsantrasyon**
Fe	mg/L	16
Co	mg/L	20

Cu	mg/L	29
Mn	mg/L	48
Mo	mg/L	7
Ni	mg/L	1.5
Se	mg/L	49
W*	mg/L	20
Zn	mg/L	61
B*	mg/L	17
Al	mg/L	3

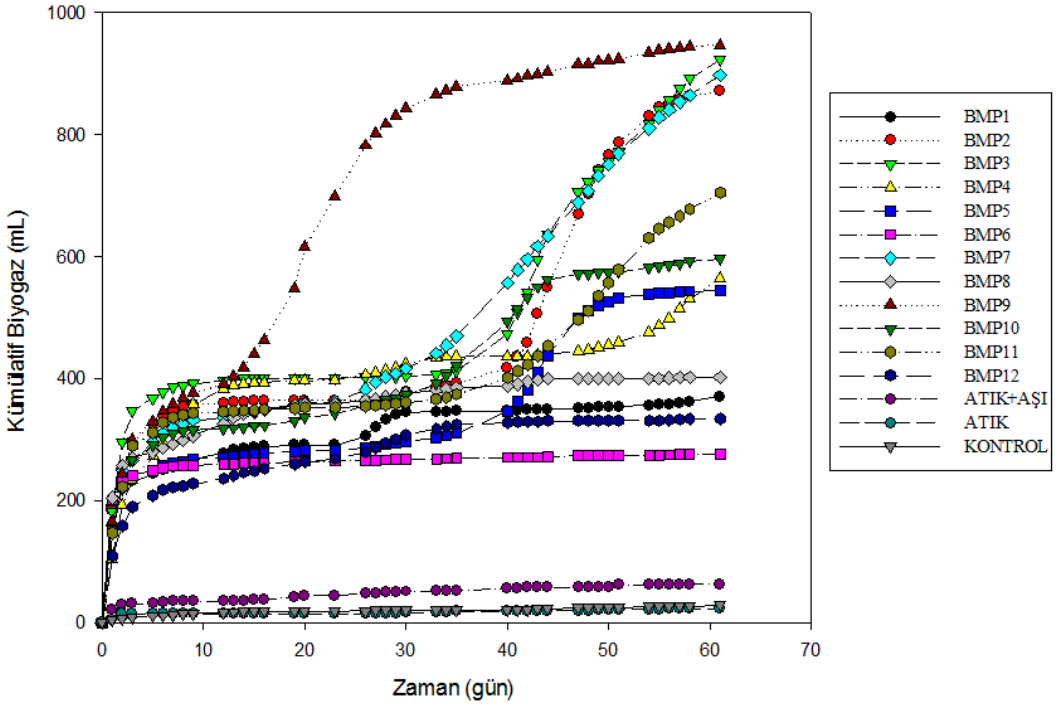
*ANOVA analizine dahil edilmeyen iz metaller

Çizelge 4.9'da görüleceği üzere program yüksek konsantrasyonlarının inhibisyona sebebiyet verdiği Ni ve Mo metalleri için düşük konsantrasyonlar verirken, yüksek konsantrasyonları stimüle edici etki gösteren Co metali için kullanılan maksimum değere (20 mg/L) yakın bir değer belirlemiştir.

4.2.2 Kışlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu

- *BMP reaktörlerinden elde edilen toplam biyogaz ve biyometan değerleri*

Kışlık KKAOF kullanılarak geçekleştirilen BMP testleri 60 gün sürmüş ve tüm örneklerdeki gaz üretimi durduğunda sonlandırılmıştır. Şekil 4.10 BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz üretim değerlerini göstermektedir. Çizelge 4.10'da ise bu reaktörlerden elde edilen toplam biyogaz değerleri standart sapmalarıyla birlikte verilmiştir.



Şekil 4.10 PB metodu Yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyogaz değerleri

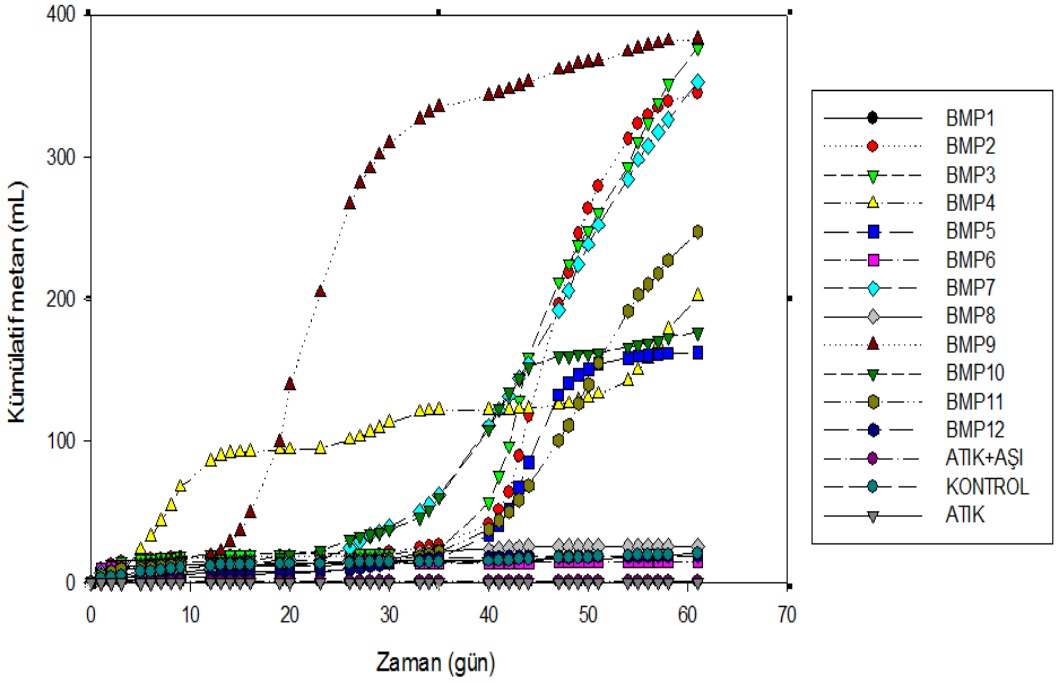
Çizelge 4.10 PB metodu kışlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden 60 gün sonunda elde edilen toplam biyogaz değerleri

Reaktör	Toplam Biyogaz (mL)
Kontrol	28 ± 6
Atık	23 ± 4
Atık+Aşı	63 ± 0.4
BMP 1	371 ± 54
BMP 2	872 ± 6
BMP 3	922 ± 9
BMP 4	565 ± 25
BMP 5	545 ± 33
BMP 6	276 ± 53
BMP 7	898 ± 42
BMP 8	402 ± 10
BMP 9	947 ± 36
BMP 10	597 ± 11
BMP 11	704 ± 12
BMP 12	334 ± 28

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.10’da görüldüğü ve beklendiği üzere en düşük biyogaz değerleri aşı ilavesi olmayan yalnızca kışlık KKAOF içeren ”Atık”

reaktörü ve “kontrol” reaktöründen elde edilmiştir. Aşı ilavesi ve iz element ilavesinin olumlu etkisi sonuçlara yansımaktadır. Yazlık KKAOF ile gerçekleştirilen BMP testleriyle paralel şekilde yüksek biyogaz değerlerine ulaşabilmek için anaerobik inokulum kullanımı gerekliliği burada da görülmektedir. Kontrol içeriğinde yalnızca makro ve mikro elementler bulunması nedeniyle düşük biyogaz değerleri elde edilmiştir. Aşı ve iz element etkisi ile üretilebilecek biyogazın net miktarını belirleyebilmek için, kullanılan aşının içsel solunum ile üreteceği gaz miktarları (kontrol grubuna ait gaz değerleri) hesaba katılmaktadır. En yüksek biyogaz üretim değeri BMP 9’dan yaklaşık 947 mL biyogaz olarak elde edilmiştir. Şekil 28 incelendiğinde BMP 9’un başlangıçta diğer örneklerle aynı miktar ve hızda biyogaz üretimi gerçekleştirdiği görülmektedir fakat diğer reaktörülerin hepsinde ilk birkaç günden sonra uzun durgun fazlar görülürken BMP 9 ‘da biyogaz üretimi 10. ve 15. günler arasında biraz yavaşlasa da 15. günden sonra hızla devam etmiştir. 15. günden 54. güne kadar yüksek biyogaz üretimi gerçekleşmiş, 54. günden itibaren durgun faza geçmiştir. BMP 2, BMP 3 ve BMP 7 biyogaz üretiminin yüksek olduğu reaktörlerdir. Ancak lag fazından log fazına geçiş 33. günün sonunda olmuştur. Organik atık içerisinde hidrolitik parçalanmanın 33 günün sonunda tamamlanmasının ardından biyogaz üretiminde hızlı bir artış olduğu görülmüştür. Diğer üretimlere benzer şekilde BMP 4, BMP 5, BMP 10 ve BMP 11 reaktörlerinde de çok uzun bir bekleme süresi olduğu görülmüştür. 40. günden sonda biyogaz üretimi artmış ancak yüksek bir üretim miktarına ulaşılamamıştır. Özellikle BMP 5, BMP 10 ve BMP 11 reaktörlerinde iki ayrı tekrar arasındaki standart sapma değerleri oldukça yüksektir. Bu durum iki tekrarlı reaktörlerde AÇ proses sürecinin birbirinden oldukça farklı şekilde ilerlediğini göstermektedir. BMP 1, BMP 6, BMP 8 ve BMP 12 ise en düşük biyogaz üretiminin gözlendiği reaktörlerdir. Başlangıçta ilk 10 gün içerisinde diğer reaktörler ile aynı hızda biyogaz üretimi başlamış fakat hızlıca durgun faza geçilmiş gaz üretimi sonlanmıştır. 60 günlük işletim süreci boyunca bu reaktörlerden elde edilen biyogaz içeriğindeki metan yüzdeleri oldukça düşük değerlerde kalmıştır. Bu durum iz metal ilavesinin metanojen mikroorganizmalar üzerine inhibe edici etkileri olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.11'de BMP reaktörlerinden elde edilen kümülatif metan değerleri verilmiştir. Tüm örneklerden alınan toplam biyogaz değerleri doğrultusunda kümülatif metan değerleri ve spesifik metan verimlerinde de benzer sonuçlar ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.11 PB metodu Yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden zamana bağlı olarak elde edilen kümülatif biyometan değerleri

BMP 9 da çok kısa bir sürenin ardından metan oluşumu gözlenmeye başlanmıştır. Yine en yüksek kümülatif metan değerleri bu reaktörden elde edilmiştir. BMP 4'te 5. günün ardından hızla metan oluşumu gözlense de 13. günün ardından oluşan metan miktarında azalma olmuştur. Bu durum paralel setlerden birinin üretimin 3. gününde zarar görerek oksijenle temas etmesinden kaynaklanmıştır. Oluşan oksijen şoku anaerobik konsorsiyumu metan üretimine teşvik etmiştir. Çizelge 4.11'de her bir reaktörden elde edilen spesifik metan verimleri verilmiştir.

Çizelge 4.11 PB metodu yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu BMP reaktörlerinden 105 gün sonunda elde edilen spesifik metan verimi değerleri

Reaktör	Spesifik Metan Verimi (mL CH_4/g UKM)

Atık+Aşı	0.74 ± 0.2
BMP 1	30 ± 8
BMP 2	492 ± 3
BMP 3	538 ± 16
BMP 4	288 ± 17
BMP 5	232± 28
BMP 6	21 ± 4
BMP 7	504 ± 64
BMP 8	36 ± 3
BMP 9	547± 21
BMP 10	252 ± 66
BMP 11	353 ± 10
BMP 12	26 ± 2

Çizelge 4.11'da görüldüğü üzere BMP 9, BMP 3 ve BMP 7 reaktörlerinden elde edilen spesifik metan verim değerleri sırasıyla 547, 538 ve 504 mL CH4/g UKM'dir. BMP 9 reaktöründe ilk 12 gün yüksek metan üretimi gözlenmezken 12. günden itibaren elde edilen biyügaz içeriğindeki metan yüzdesi %23 ten %75'e kadar ulaşmıştır. BMP 3'te ise kümülatif metan ve kümülatif biyogaz grafiklerinde paralel sonuçlar elde edilmiş ve üretilen biyogazın metan içeriği 35. günden itibaren artışa geçerek %38'den %82'ye ulaşmıştır. BMP 7 de ise 25.güne kadar %12 nin altında kalan metan yüzdeleri, 26.günden itibaren içeriğindeki metan yüzdesinin %41'den %79'a kadar artışıyla yüksek biyogaz ve metan değerlerine ulaşılmıştır. BMP 2, BMP 5, BMP 10 ve BMP 11 de benzer şekilde 40.günden itibaren metan oluşumunda artış gözlenmiştir. Ancak diğerlerinden farklı olarak BMP 2 hızlı metan üretimiyle 492 mL CH4/g UKM değerine ulaşmıştır. Sonuç olarak PB tasarımıyla elde edilen bazal ortamlardan en yüksek metan verimi 547 mL CH4/g UKM olarak BMP 9'dan en düşük değer 21 mL CH4/g UKM olarak BMP 6'dan elde edilmiştir.

- *BMP reaktörlerinden elde edilen teorik sonuçlar*

BMP 5, BMP 6, BMP 8, BMP 10 ve BMP 11 reaktörleri dışında diğer reaktörlerden elde edilen deneysel verilerin modifiye Gompertz denklemine (1) uygun sonuçlar verdiği görülmektedir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12 BMP reaktörlerinden elde edilen teorik değerler

Reaktör	*Y(t)* (mL CH_4/g UKM)	*Y* (mL CH_4/g UKM)	R_m(mL CH_4/g UKM gün)	λ (gün)	R^2
Atık	0.34	0.33	0.04	26	0.9921
Atık+Aşı	0.74	2	0.04	-13	0.9826
BMP 1	29	29	1.46	-5.05	0.9784
BMP 2	492	517	104	39	0.9928
BMP 3	537	619	71	36	0.9926
BMP 4	287	224	14	-5.8	0.9319
BMP 5	231	-	-	-	-
BMP 6	20	-	-	-	-
BMP 7	503	1020	49	31	0.9975
BMP 8	36	-	-	-	-
BMP 9	546	527	88	13	0.9982
BMP 10	251	-	-	-	-
BMP 11	352	-	-	-	-
BMP 12	26	28	2.15	5.89	0.9894

➢ *İstatistiksel Analiz Sonuçları*

Plackett-Burman deneysel dizaynı yazlık KKAOF ile anaerobik çürütme prosesinde ihtiyaç duyulan optimum bazal ortam bileşimini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla literatür taraması yapılarak anaerobik konsorsiyumun ihtiyaç duyduğu 11 adet iz element türü ve bu iz elementler için maksimum ve minimum konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Çizelge 3.1'de bu elementler ve maksimum minimum konsantrasyon değerleri verilmiştir. Çizelge 3.1'de verilen 11 farklı element ve maksimum minimum konsantrasyon değerleriyle Design Expert 7.0 deneme sürümünde deneme deseni oluşturulmuştur ve 12 farklı içerik kombinasyonu alınmıştır. Çizelge 3.2'de Plackett-Burman deneysel tasarımından alınan farklı kombinasyonlar ve bu kombinasyonlar içerisindeki iz metal konsantrasyonları verilmiştir. Programdan alınan bu kombinasyonlara bağlı olarak herbir içerikle iki tekrarlı BMP testleri yapılmıştır.

Çizelge 4.10'da verilen spesifik metan verimleri değerleri Plackett-Burman istatistiksel analizinde "response" olarak değerlendirilmiş ve Design Expert 7.0 dizaynında ilgili bölüme girilmiştir (Şekil 4.12), dizayn özeti ise Şekil 4.13'te verilmiştir.

Std	Run	Block	Factor 1 A:Fe	Factor 2 B:Co	Factor 3 C:Cu	Factor 4 D:Mn	Factor 5 E:Mo	Factor 6 F:Ni	Factor 7 G:Se	Factor 8 H:W	Factor 9 J:Zn	Factor 10 K:B	Factor 11 L:Al	Response 1 spesifik metan verimi mL CH4/gr UKM
6	1	Block 1	4.00	2.00	0.50	50.00	0.30	30.00	50.00	0.40	80.00	20.00	9.80	29
2	2	Block 1	4.00	20.00	50.00	0.50	30.00	30.00	50.00	0.40	0.80	0.20	9.80	492
12	3	Block 1	4.00	2.00	0.50	0.50	0.30	0.30	0.50	0.40	0.80	0.20	0.10	537
7	4	Block 1	40.00	2.00	0.50	0.50	30.00	0.30	50.00	40.00	0.80	20.00	9.80	287
8	5	Block 1	40.00	20.00	0.50	0.50	0.30	30.00	0.50	40.00	80.00	0.20	9.80	231
5	6	Block 1	4.00	2.00	50.00	0.50	30.00	30.00	0.50	40.00	80.00	20.00	0.10	20
11	7	Block 1	40.00	2.00	50.00	50.00	30.00	0.30	0.50	0.40	80.00	0.20	9.80	503
9	8	Block 1	40.00	20.00	50.00	0.50	0.30	0.30	50.00	0.40	80.00	20.00	0.10	36
3	9	Block 1	40.00	2.00	50.00	50.00	0.30	30.00	50.00	40.00	0.80	0.20	0.10	546
1	10	Block 1	40.00	20.00	0.50	50.00	30.00	30.00	0.50	0.40	0.80	20.00	0.10	251
10	11	Block 1	4.00	20.00	50.00	50.00	0.30	0.30	0.50	40.00	0.80	20.00	9.80	352
4	12	Block 1	4.00	20.00	0.50	50.00	30.00	0.30	50.00	40.00	80.00	0.20	0.10	26

Şekil 4.12 Design Expert Plackett-Burman analizinde spesifik metan verimleriyle birlikte deney reçetesi

Design Summary

Study Type	Factorial	**Runs**	12
Initial Design	Plackett Burman	**Blocks**	No Blocks
Center Points	0		
Design Model	Main effects		

Factor	Name	Units	Type	Low Actual	High Actual	Low Coded	High Coded	Mean	Std. Dev.
A	Fe		Numeric	4.00	40.00	-1.000	1.000	22.000	18.000
B	Co		Numeric	2.00	20.00	-1.000	1.000	11.000	9.000
C	Cu		Numeric	0.50	50.00	-1.000	1.000	25.250	24.750
D	Mn		Numeric	0.50	50.00	-1.000	1.000	25.250	24.750
E	Mo		Numeric	0.30	30.00	-1.000	1.000	15.150	14.850
F	Ni		Numeric	0.30	30.00	-1.000	1.000	15.150	14.850
G	Se		Numeric	0.50	50.00	-1.000	1.000	25.250	24.750
H	W		Numeric	0.40	40.00	-1.000	1.000	20.200	19.800
J	Zn		Numeric	0.80	80.00	-1.000	1.000	40.400	39.600
K	B		Numeric	0.20	20.00	-1.000	1.000	10.100	9.900
L	Al		Numeric	0.098	9.80	-1.000	1.000	4.949	4.851

Response	Name	Units	Obs	Analysis	Minimum	Maximum	Mean	Std. Dev.	Ratio	Trans	Model
Y1	spesifik metan v mL CH4/gr UKM		12	Factorial	20.000	546.000	275.833	202.977	27.300	None	RMain effects

Şekil 4.13 Design Expert Plackett-Burman analizinde dizayn özeti

Elde edilen spesifik metan verimi değerlerine bağlı olarak yapılan analiz sonucunda spesfiki metan verimi üzerine etkisi en düşük olan (Şekil 4.14, % contribution) Mo ve Mn dışındaki değerlerin manuel olarak analize katılması sonucu model “significant” olarak belirlenmiştir.

Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
Intercept			
A-Fe	66.33	13200.33	2.67
B-Co	-89.00	23763.00	4.81
C-Cu	98.00	28812.00	5.83
D-Mn	17.33	901.33	0.18
E-Mo	-25.33	1925.33	0.39
F-Ni	-28.67	2465.33	0.50
G-Se	-79.67	19040.33	3.85
H-W	-64.33	12416.33	2.51
J-Zn	-270.00	2.187E+005	44.24
K-B	-226.67	1.541E+005	31.18
L-Al	79.67	19040.33	3.85

Şekil 4.14 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimine etkilerinin karşılaştırması

Bu analize göre Fe, Co, Cu, Ni, Se, W, Zn, B ve Al p değerleri 0.05'ten düşük çıktığı için %95 güven aralığında R2= 0.9942 değeri ile “significant” iz elementler olarak belirlenmiştir. Şekil 4.15’de ANOVA testi sonucu verilmiştir.

Transform | Effects | ANOVA | Diagnostics | Model Graphs

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

Response 1 spesifik metan verimi

ANOVA for selected factorial model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

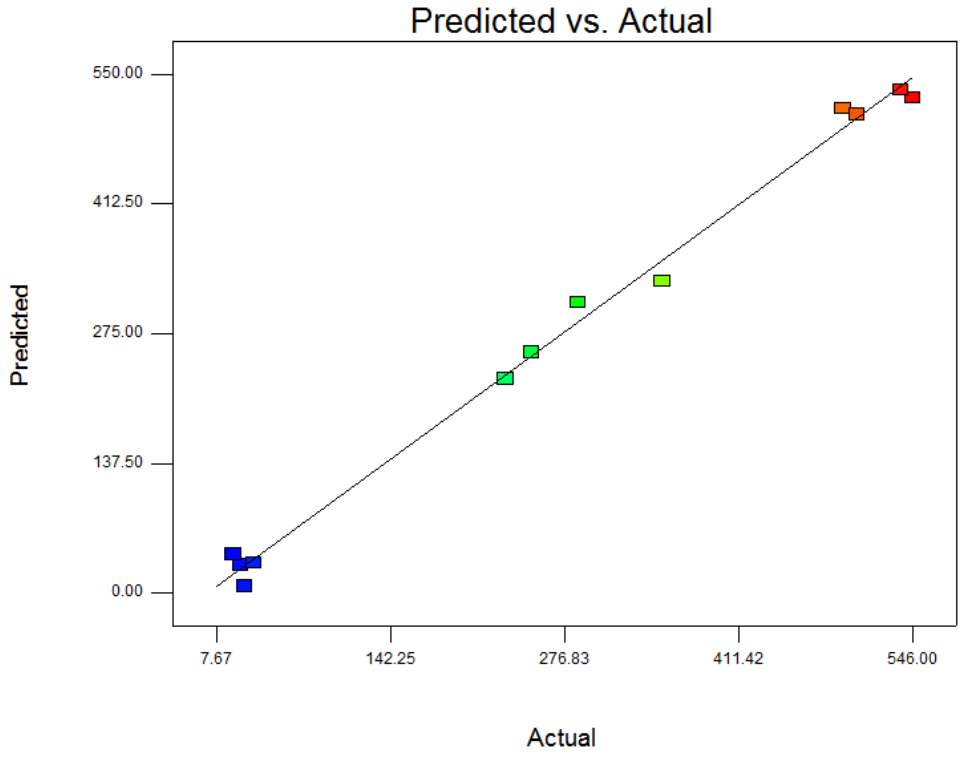
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	4.916E+005	9	54619.00	38.65	0.0255	significant
A-Fe	*13200.33*	*1*	*13200.33*	*9.34*	*0.0925*	
B-Co	*23763.00*	*1*	*23763.00*	*16.81*	*0.0546*	
C-Cu	*28812.00*	*1*	*28812.00*	*20.39*	*0.0457*	
F-Ni	*2465.33*	*1*	*2465.33*	*1.74*	*0.3175*	
G-Se	*19040.33*	*1*	*19040.33*	*13.47*	*0.0669*	
H-W	*12416.33*	*1*	*12416.33*	*8.79*	*0.0975*	
J-Zn	*2.187E+005*	*1*	*2.187E+005*	*154.74*	*0.0064*	
K-B	*1.541E+005*	*1*	*1.541E+005*	*109.06*	*0.0090*	
L-Al	*19040.33*	*1*	*19040.33*	*13.47*	*0.0669*	
Residual	2826.67	2	1413.33			
Cor Total	4.944E+005	11				

Şekil 4.15 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimine etkilerinin karşılaştırması ANOVA testi sonuçları

ANOVA testi sonucunda program tarafından seçilen dokuz iz metal konsantrasyonuna bağlı olarak spesifik metan verimi hesaplama formülü aşağıda verilen denklem şeklindedir.

Spesifik metan verimi = +540.48485 + 1.84259 * Fe - 4.94444 * Co + 1.97980 * Cu - 0.96521 * Ni - 1.60943 * Se - 1.62458 * W - 3.40909 * Zn - 11.44781 * B + 8.21137 * Al

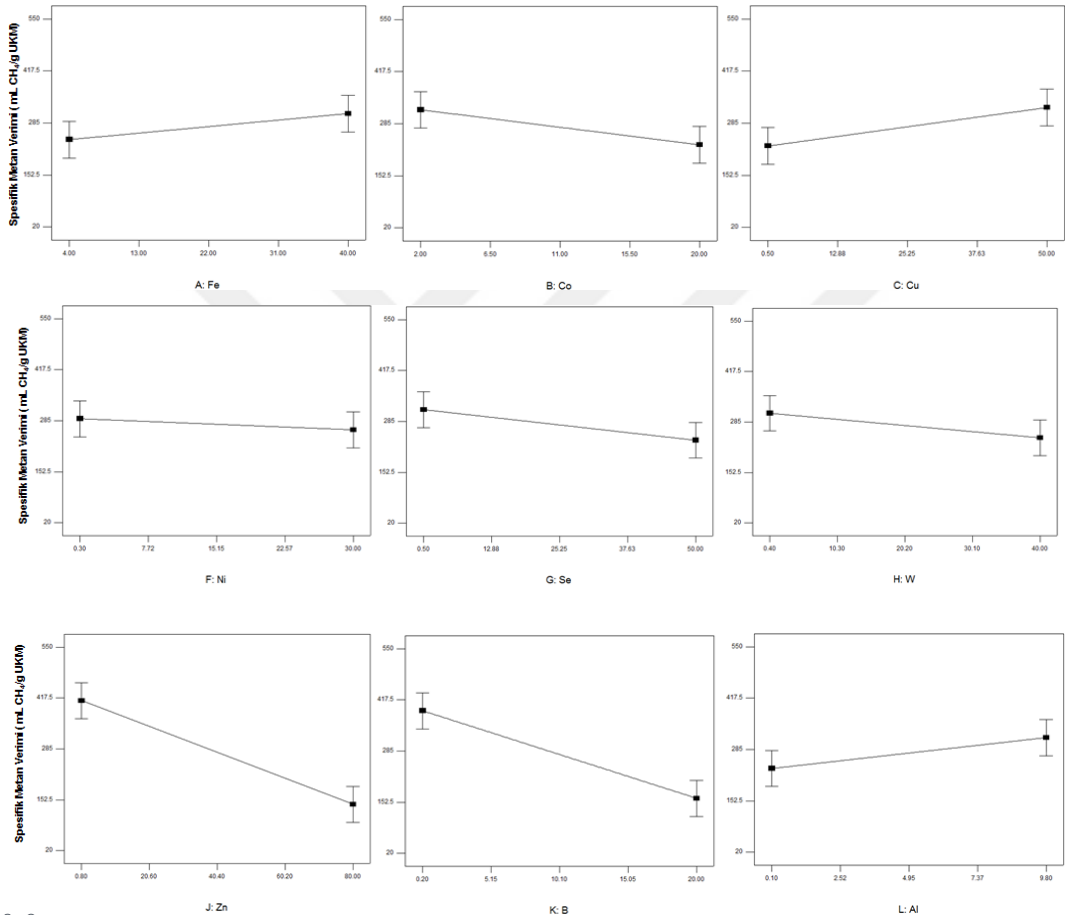
Programdan alınan regresyon katsayısı değeri de 0.9942'dir. Bu değerin 1'e yakın olması, verilen denklemden alınan sonuçlarla yani beklenen sonuçlarla deneysel olarak gözlenen sonuçların birbirine çok yakın olduğunu göstermektedir. Regrasyon katsayısı, verilen denklemin bu dokuz iz metal konsantrasyonuna bağlı olarak sistemin spesifik metan verimi davranışını başarılı bir şekilde tanımlayabileceğin göstermektedir. PB analizi sonucunda elde edilen değerlerle program tarafından öngörülen değerler arasındaki ilişki aynı zamanda Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16 Design Expert Plackett-Burman analizinde elde edilen gerçek değerlerle program tarafından belirlenen değerler arasındaki ilişki

Şekil 4.16'da verilen grafiğe göre elde edilen değerlerle öngörülen değerler arasında nispeten doğrusal bir ilişki vardır. Deneysel sonuçlar ile programın öngördüğü değerlerin birbirine oldukça yakın olduğu söylenebilir.

Şekil 4.17'de ki grafiklerde diğer elementlerin konsantrasyon değerleri sabit tutulurken tek bir elementin minimum ve maksimum konsantrasyon değerlerinden elde edilen spesifik metan verimleri görülmektedir.



Şekil 4.17 Design Expert Plackett-Burman analizinde iz elementlerin spesifik metan verimi üzerine bireysel etkileri

Bu grafiklerden spesifik metan verimi üzerinde bireysel olarak en etkili iz elementlerin Zn ve B olduğu görülmektedir. İki iz metal içinde yüksek konsantrasyonların spesifik metan verimi üzerine ciddi bir inhibisyon etkisi olduğu görülmektedir. Al, Fe, Co, Cu, Se ve W metallerinin spesifik metan verimi üzerine etkileri hemen hemen aynıdır fakat etki mekanizmaları birbirinden farklıdır. Al, Cu ve Fe metallerinin artan konsantrasyonları spesifik metan

verimini stimüle edici etki gösterirken bunların dışındaki Co, Se ve W metallerinin artan konsantrasyonları spesifik metan verimi üzerine inhibe edici etki göstermiştir.

Spesifik metan verimi üzerinde en az etkisi olan iz metal ise Ni olarak görülmektedir. Artan Ni konsantarsyolarının ise spesifik metan üzerine düşükte olsa inhibe edici etkisi olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda kışlık KKAOF için spesifik metan verimini maksimize edecek bir optimum iz metal kombinasyonu elde edebilmek amacıyla Design Expert programında optimizasyon yapılmış ve "desirability" değeri 1.00 olan 25 farklı iz metal kombinasyonu elde edilmiştir ve bu kombinasyonlar Şekil 4.18'de verilmiştir.

Fe	Co	Cu	Mn*	Mo*	Ni	Se	W	Zn	B	Al	spesifik metar	Desirability
20.92	6.82	45.56	31.87	29.27	23.30	37.56	1.24	3.88	0.26	2.09	551.528	1.000
20.41	2.63	33.64	41.90	6.06	12.34	33.62	4.35	4.70	5.96	9.36	551.288	1.000
28.01	4.24	43.39	17.51	9.49	17.76	33.51	21.44	3.88	2.15	7.29	573.112	1.000
25.74	12.54	8.52	5.75	13.84	23.95	1.02	9.85	1.36	1.31	9.46	560.176	1.000
39.21	3.02	47.22	43.52	14.28	21.54	12.39	13.00	39.31	0.48	9.48	567.751	1.000
11.13	2.02	33.10	42.41	0.35	26.63	0.59	19.70	1.19	2.32	2.70	549.5	1.000
38.23	2.50	47.71	49.93	1.57	22.29	0.74	1.23	16.42	8.99	5.25	552.592	1.000
34.95	10.37	44.28	6.88	28.88	15.07	23.66	3.92	1.52	4.94	6.27	571.934	1.000
29.06	4.85	46.08	14.66	11.01	2.03	48.70	15.57	1.77	0.23	0.58	551.755	1.000
31.23	10.72	36.60	21.41	3.18	6.24	48.02	1.01	5.23	0.74	5.35	550.165	1.000
39.81	13.19	49.68	0.67	2.32	2.29	30.41	22.98	9.42	0.21	2.94	548.108	1.000
26.89	12.96	45.62	7.22	28.24	2.20	6.78	38.27	19.94	0.26	9.63	549.227	1.000
8.80	6.17	36.61	22.77	21.88	15.47	5.30	20.47	3.37	1.71	5.48	555.929	1.000
29.04	12.57	42.03	37.38	18.94	8.06	0.57	34.47	3.44	4.50	7.31	547.103	1.000
28.81	2.77	15.80	32.58	9.13	2.70	9.90	8.80	27.49	0.59	9.32	554.476	1.000
15.66	2.36	42.14	6.52	20.09	11.60	2.44	16.33	17.70	1.85	9.65	597.216	1.000
27.18	14.40	45.56	6.31	29.92	14.17	5.17	17.45	2.33	6.90	8.98	546.023	1.000
28.87	2.43	47.38	16.26	12.59	10.49	6.09	5.19	8.19	4.96	3.18	588.431	1.000
38.74	2.84	17.90	2.84	0.52	0.54	6.86	32.53	16.97	2.24	7.41	546.169	1.000
25.95	12.02	46.30	8.09	5.60	16.03	26.60	8.18	3.69	0.21	3.85	565.659	1.000
9.81	10.80	15.04	15.72	7.42	6.34	5.21	9.99	2.61	0.63	7.33	548.344	1.000
31.89	3.09	48.11	47.09	26.95	19.68	4.34	3.24	17.47	6.26	3.88	548.59	1.000
36.31	3.37	26.85	49.64	21.48	11.53	0.73	17.67	28.17	0.26	7.42	564.842	1.000
36.41	7.68	33.62	24.97	26.85	5.81	14.06	7.27	20.05	0.90	5.45	562.274	1.000

Şekil 4.18 Design Expert Plackett-Burman analizinde maksimum spesifik metan verimi elde edilebilecek iz metal kombinasyonları.

Plackett-Burman analizine göre 584 mL CH4/ g UKM maksimum spesifik metan verimini veren optimum reçete Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13 Design Expert Plackett-Burman analizinde optimum iz metal kombinasyonu

	Birim	Optimum Konsantrasyon
Fe	mg/L	39.57
Co	mg/L	2.02
Cu	mg/L	24.66
Mn	mg/L	24.37
Mo	mg/L	15.29
Ni	mg/L	14.22

Se	mg/L	7.06
W*	mg/L	1.62
Zn	mg/L	1.04
B*	mg/L	3.62
Al	mg/L	0.50

Çizelge 4.13'de görüleceği üzere program yüksek konsantrasyonlarının inhibisyona sebebiyet verdiği Zn, B, Se ve W metalleri için düşük konsantrasyonlar verirken, yüksek konsantrasyonları stimüle edici etki gösteren Fe ve Cu metalleri için kullanılan maksimum değerlere yakın konsantrasyon değerleri belirlemiştir.

4.2.3 Kışlık-Yazlık KKAOF'de bazal ortam optimizasyonu doğrulama deneyleri

Plackett Burman istatistiksel analiz metodu kullanımıyla yazlık ve kışlık KKAOF ile gerçekleştirilen bazal ortam optimizasyonu çalışmalarından elde edilen optimum ortam kombinasyonlarının AÇ'de etkisini gözlemleyebilmek amacıyla Çizelge 4.14'te verilen deney düzeneğine uygun olarak doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.14 PB istatistiksel analiz metodundan elde edilen optimum ortamlarla kurulan deney düzeneği

Reaktör	İçerik
	Yazlık
Atık+Aşı	Yalnızca yazlık atık+ makroelement karışımı+ inokulum
PB Opt. Ort. 1	Yazlık atık+ PB opt.ort. 1 kombinasyonu+ makroelementler+ inokulum
PB Opt. Ort. 2	Yazlık atık+ PB opt.ort. 2 kombinasyonu+ makroelementler+ inokulum
VM Opt. Ort.	Yazlık atık+ Speece opt.ort. 1 kombinasyonu+ makroelementler+ inokulum
	Kışlık
Atık+Aşı	Yalnızca kışlık atık+ makroelement karışımı+ inokulum
PB Opt. Ort. 1	Kışlık atık+ PB opt.ort. 1 kombinasyonu+ makroelementler+ inokulum
PB Opt. Ort. 2	Kışlık atık+ PB opt.ort. 2 kombinasyonu+ makroelementler+ inokulum
VM Opt. Ort.	Kışlık atık+ Speece opt.ort. 1 kombinasyonu+ makroelementler+ inokulum

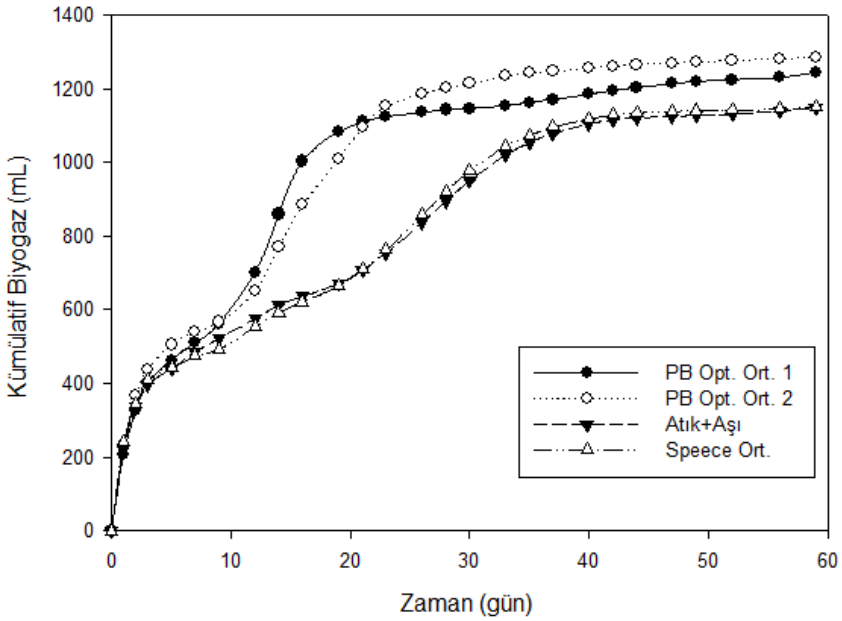
Doğrulama deneylerinde yazlık ve kışlık KKAOF için PB istatistiksel analiz metodundan elde edilen ve en yüksek spesifik metan verimlerini sağlayan ilk iki optimum ortam kombinasyonu denenmiştir. Bu kombinasyonların iz metal içerikleri ve bu kombinasyonlarla elde edilebilecek maksimum spesifik metan verimleri Çizelge 4.15'de verilmektedir. Elde edilen optimum ortam kombinasyonlarının AÇ prosesi üzerine etkilerini karşılaştırmak amacıyla Speece (1996) tarafından önerilen ve literatürde sıklıkla kullanılan iz metal kombinasyonları da deney düzeneğine eklenmiştir. Reaktörlerin hepsinde kullanılan makroelement karışımı ise yine Speece(1996) tarafından önerilen makroelement karışımıdır bu bazal ortam içeriği (parantez içinde verilen değerlerin birimi mg/L'dir): NH_4Cl (1200), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (400), KCl (400), $Na_2S \cdot 9H_2O$ (300), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (50), $(NH_4)2HPO_4$ (80), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (40), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (10), KI (10), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.5), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.5), $ZnCl_2$ (0.5), $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.5), $NaMoO_4 \cdot 2H_2O$ (0.5), H_3BO_3 (0.5), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.5), $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ (0.5), Na_2SeO_3 (0.5), Cystein (10) and $NaHCO_3$ (6000) şeklindedir.

Çizelge 4.15 PB metodundan yazlık KKAOF ve kışlık KKAOF için elde edilen optimum iz metal kombinasyonları

Element	Yazlık PB Opt. Ort. 1	Yazlık PB Opt. Ort. 2	Kışlık PB Opt. Ort. 1	Kışlık PB Opt. Ort. 2
Fe (mg/L)	16.34	5.09	39.57	39.67
Co (mg/L)	19.61	19.78	2.02	5.24
Cu (mg/L)	28.46	45.74	24.66	34.33
Mn (mg/L)	47.74	28.19	24.37	7.35
Mo (mg/L)	6.65	0.54	15.29	28.33
Ni (mg/L)	1.51	0.54	14.22	10.83
Se (mg/L)	49.25	41	7.06	8.09
W (mg/L)	20	5.99	1.62	25.77
Zn (mg/L)	61.41	79.26	1.04	4.27
B (mg/L)	17.19	11.29	3.62	0.89
Al (mg/L)	3.19	1.09	0.50	1.07
Öngörülen spesifik metan verimi (mL CH_4/ g UKM)	512	505	584	575

- *Kışlık KKAOF doğrulama deneyleri sonuçları*

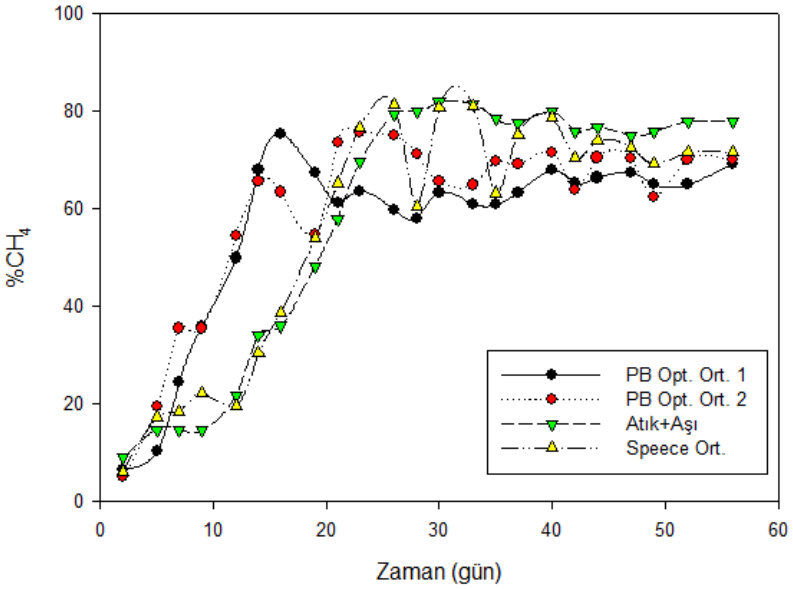
Çizelge 4.13'te verilen içeriklere uygun şekilde hazırlanan BMP reaktörleri ile mezofilik koşullarda 60 günlük AÇ prosesi gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerden elde edilen kümülatif biyogaz değerleri Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19 Kışlık KKAOF doğrulama deneyleri kümülatif biyogaz üretim değerleri

Şekil 4.19'da görüldüğü üzere zamana bağlı kümülatif biyogaz üretimleri, Plackett Burman istatistiksel analiz metoduyla elde edilen optium ortam kompoziyonlarının bazal ortam olarak kullanıldığı reaktörlerde atık+aşı ve VM ortamının kullanıldığı reaktörlere göre daha hızlı ilerlemiştir. Proses başlangıcında ilk 3 gün biyogaz üretim hızları tüm reaktörlerde aynı iken sürecin devamında Atık+ aşı ve VM ortamının kullanıldığı reaktörlerde biyogaz üretim hızları düşmüştür. Bu reaktörlerde anaerobik çürütme süreci biyogaz üretimi açısından birbirine paralel şekilde ilerlemiş VM ortamının biyogaz üretim verimini artırıcı bir etkisi gözlenmemiştir. Her iki reaktörde de anaerobik çürütme prosesinin 3. günü ile 40. günü arasında yaklaşık 37 gün süren oldukça uzun bir logaritmik faz gözlenmiştir. Plackett Burman istatistiksel analiz metodalrından alınan optimum ortam kompozisyonlarıyla hazırlanan iki reaktörde ise biyogaz üretimi çok daha hızlı şekilde ilerlemiş ve 1. optimum ortam kompozisyonunun kullanıldığı reaktörde toplamda üretilen biyogazın çok büyük bir kısmı sürecin ilk 20 gün içinde hızlı bir şekilde üretilmiş ve stabil faza geçilmiştir. 2. optimum ortam kompozisyonuyla hazırlanan reaktörde ise stabil faza geçme süreci birinci

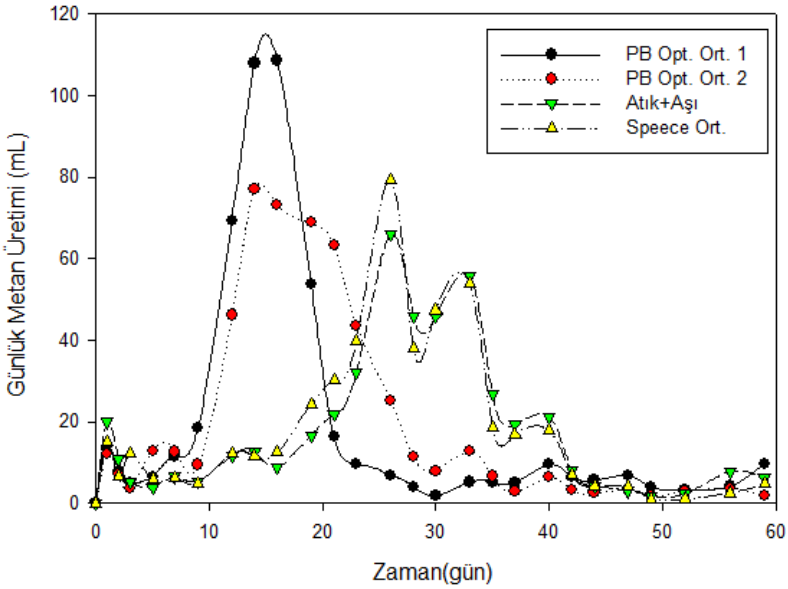
reaktörden birkaç gün daha uzun sürmüştür fakat 60 günlük anaerobik çürütme süreci sonunda en yüksek biyogaz değeri 2. optimum ortam kompozisyonunun kullanıldığı reaktörde gerçekleşmiştir. Atık+aşı, VM, PB 1. optimum ortam ve PB 2. optimum ortam kompozisyonlarının kullnaıldığı reaktörlerden sırasıyla 1149, 1152, 1245 ve 1284 mL biyogaz elde edilmiştir. Bu sonuçlar, PB ortamının kullanılmasıyla biyogaz verimlerinin %12'ye kadar yükseltilebileceğini göstemektedir. Şekil 4.20'de reaktörlerden elde edilen biyogazın metan içeriği verilmiştir.



Şekil 4.20 Kışlık KKAOF doğrulama deneyleri üretilen biyogazın metan içeriği değerleri

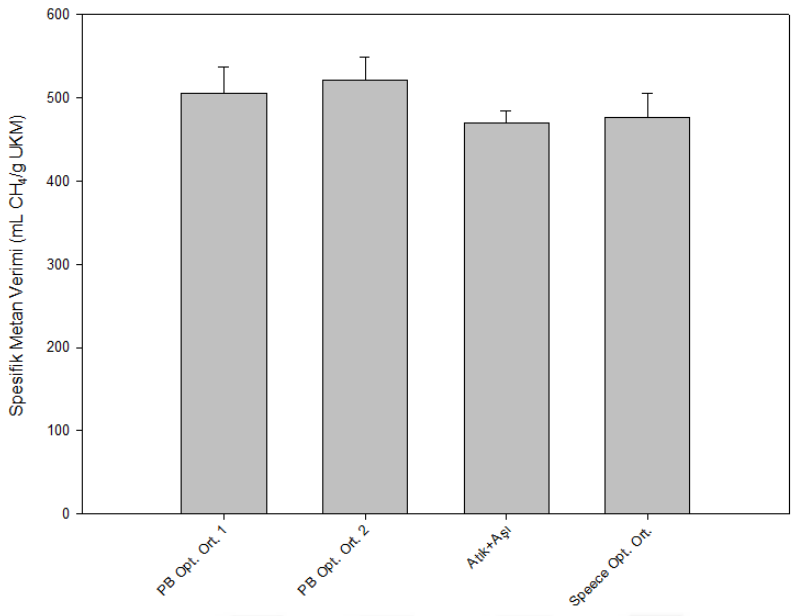
Şekil 4.20'de de görüldüğü üzere PB 1 ve PB 2 reaktörlerinde üretilen biyogazın metan içeriği ilk 15 gün içinde %80 gibi yüksek değerlere çıkarken atık+aşı ve VM reaktörlerinde üretilen biyogazın metan içeriklerinin % 80 değerlerine çıkması yaklaşık 25 gün sürmüştür. Biyogaz metan içeriği değerleri reaktörlerin hiçbirinde stabil şekilde bir değerde kalmamaış ve süreç boyunca sıklıkla yaklaşık %20'lik iniş ve çıkışlar gözlenmiştir. PB 1 reaktöründe nispeten daha stabil değerler gözlenirken özellikle VM ortamının kullanıldığı reaktörde metan yüzdelerinde keskin iniş ve çıkışlar gözlenmiştir. Biyogaz metan içeriği en stabil Atık+aşı reaktöründe gözlenmiş fakat bu reaktörde de biyogaz metan yüzdelerinin %80 değerlerine yükselmesi 30 gün sürmüştür. Bu sonuçlar iz metal ilevesinin anaerobik çürütme prosesinin stabilitesinin sürdürülmesine pozitif bir

etkisinin olmadığını ve hatta stabilizasyonu bozduğunu fakat ciddi oranda metanlaşmayı artırıcı etkisi olduğunu göstermektedir. Bu durum Şekil 4.21'de verilen günlük metan üretim değerlerinden de açıkça görülebilmektedir.



Şekil 4.21 Kışlık KKAOF doğrulama deneyleri günlük metan üretim değerleri

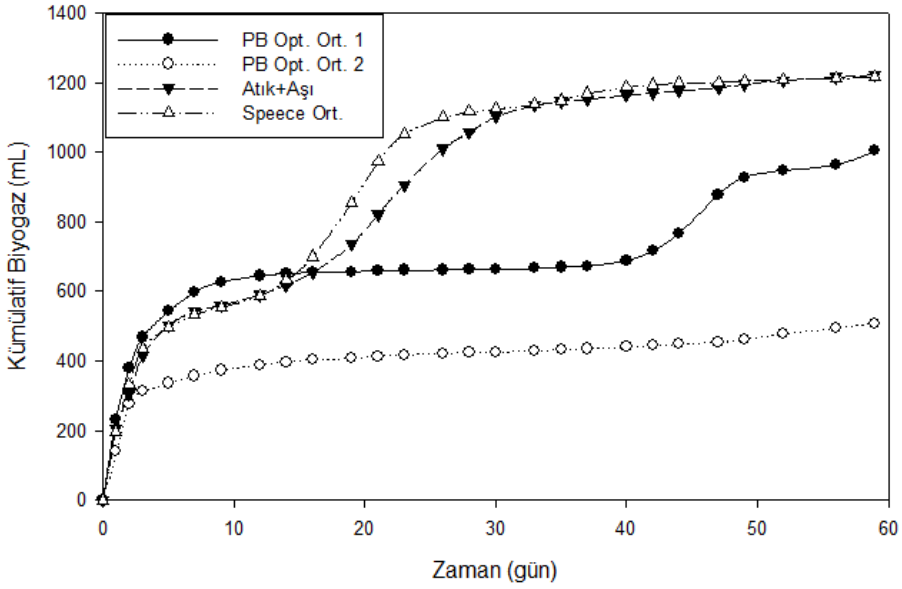
PB 1 reaktöründe 10. ve 20. günler arasında en yüksek günlük metan üretim değerlerine ulaşıldığı görülmektedir (Şekil 4.21). PB 1 reaktöründen sonra PB 2 reaktöründe de aynı günler arasında en yüksek üretimler görülmüş fakat hiçbir reaktörde PB 1 reaktöründen elde edilen günlük metan üretim değerlerine ulaşılamamıştır. Atık+aşı ve VM ortamı kullanılan reaktörlerde en yüksek günlük metan üretim değerleri 25. günde gözlenmiştir. Bu sonuçlarda PB optimum iz metal kombinasyonlarının metanlaşmayı ciddi oranda hızlandırdığını kanıtlamaktadır. Şekil 4.22'de dört reaktörden elde edilen spesifik metan verim değerleri görülmektedir. Atık+aşı, VM, PB1 ve PB2 reaktörlerin elde edilen spesifik metan verimi değerleri sırasıyla 470, 476, 506 ve 521 mL CH_4 /g UKM'dir. Bu sonuçlar PB optimum bazal ortam kombinasyonlarının kullanımının spesifik metan verim değerlerini %11 oranında zenginleştirebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.22 Kışlık KKAOF doğrulama deneyleri spesifik metan verim değerleri

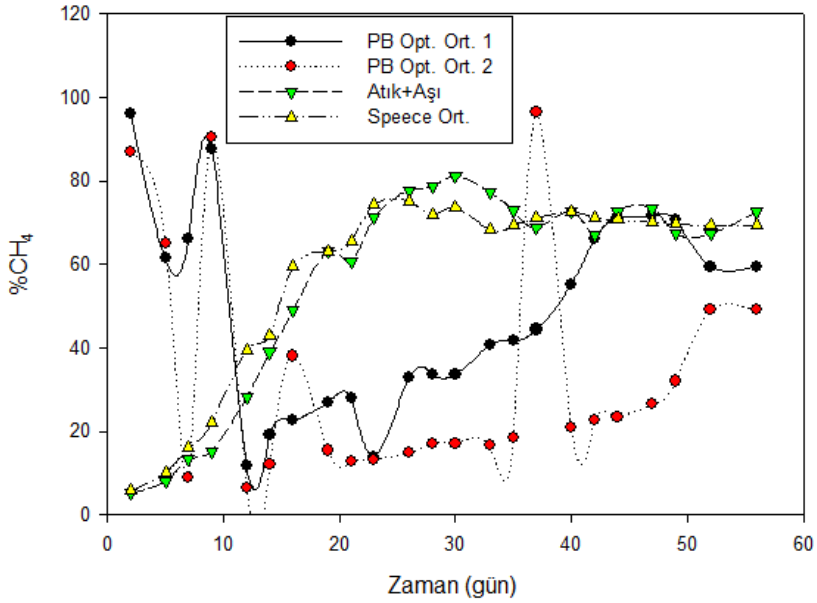
➢ *Yazlık KKAOF doğrulama deneyleri sonuçları*

Çizelge 4.13'te verilen içeriklere uygun şekilde hazırlanan BMP reaktörleri ile mezofilik koşullarda 60 günlük AÇ prosesi gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerden elde edilen kümülatif biyogaz değerleri Şekil 4. 23'de verilmiştir.



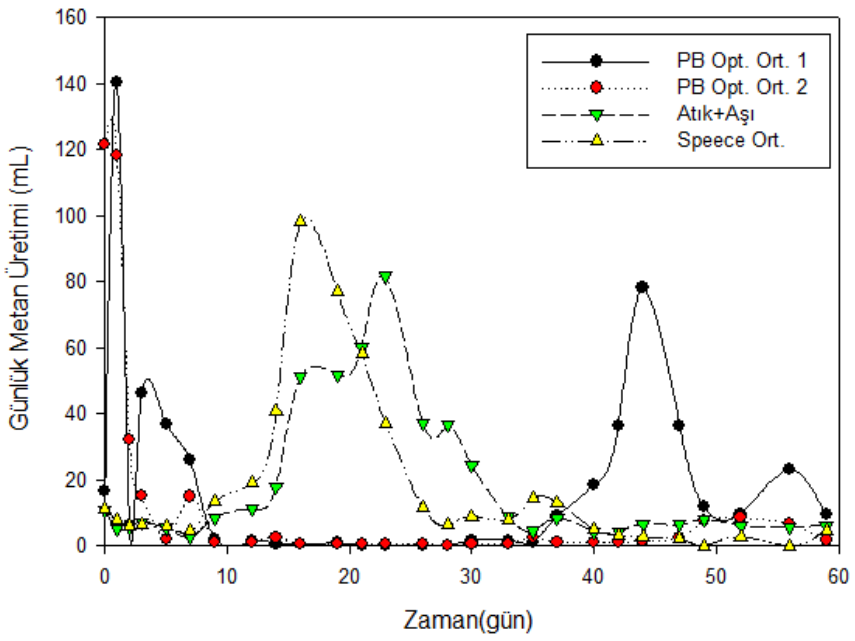
Şekil 4.23 Yazlık KKAOF doğrulama deneyleri kümülatif biyogaz değerleri

Yazlık KKAOF ile gerçekleştirilen doğrulama deneylerinde PB istatistiksel analiz metodundan elde edilen iz metal kombinasyonlarıyla hazırlanan reaktörlerde anaerobik çürütme süreci, VM ve atık+aşı reaktörlerine göre oldukça düşük ve karasız şekilde gerçekleşmiştir. PB 2 kombinasyonuyla hazırlanan reaktörde biyogaz üretimi ilk hafta içerisinde logaritmik fazını tamamlamış, biyogaz üretim değerleri 14 gün içerisinde oldukça düşmüş ve stabil faza geçilmiştir. Benzer şekilde PB 1 optimum bazal ortam kombinasyonuyla hazırlanan reaktörde de logaritmik faz 12 gün sürmüş sonrasında biyogaz üretimi stabil faza geçmiş fakat 40. günden sonra tekrar hızlı bir biyogaz üretimi gözlenmiştir. Bu durumun sebebi iki tekrarlı kurulan BMP reaktörlerinden birinde hızlı ve yüksek biyogaz üretimi gözlenmiş olmasıdır. İki tekrardan elde edilen biyogaz değerlerinin standart sapması da oldukça yüksektir. Bu durum iki tekrar arasında önemi bir farklılık olduğunu ve iz metal kombnasyonlarının stabilizasyonu bozan sonuçlar ortaya çıkardığı, sürecin iki tekrar için farklı şekilde ve hızlarda gerçekleştirği görülmektedir. Atık+aşı ve VM ortamıyla hazırlanan reaktörlerde anaerobik çürütme süreci neredeyse paralel şekilde gözlenmiş ve iz metal ilavesi hiçbir reaktörde biyogaz üretimini artırıcı etki ortaya çıkarmamıştır. 60 günlük işletim süreci sonunda en yüksek biyogaz üretimi Atık+aşı reaktöründe 1224 mL biyogaz olarak gerçekleşmiştir. PB 1, PB 2 ve VM ortamlarıyla hazırlanan reaktörlerde ise 60 günlük süreç sonunda üretilen toplam biyogaz miktarları sırasıyla 508, 1004 ve 1215 mL biyogaz olarak elde edilmiştir. Şekil 4.24’te BMP reaktörlerinden elde edilen biyogaz metan içerikleri verilmiştir.



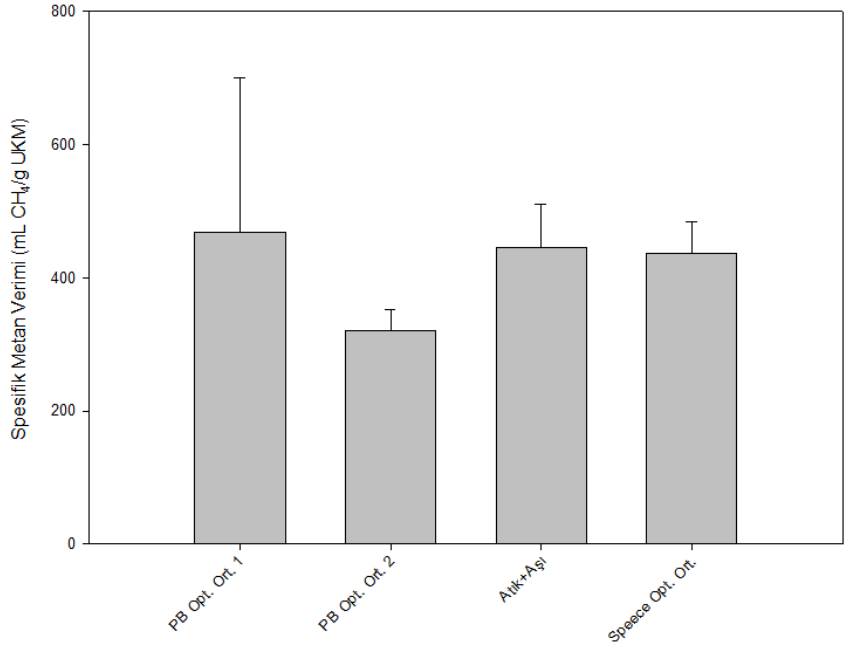
Şekil 4.24 Yazlık KKAOF doğrulama deneyleri biyogaz metan içerikleri

Atık+aşı ve VM içerikleriyle hazırlanan BMP reaktörlerinde gözlenen biyogaz metan içerikleri oldukça stabildir. Şekil 4.24'te görüldüğü üzere anaerobik çürütme prosesinin başında % 5 değerlerinde olan biyogaz metan içerikleri sürecin ilerlemesiyle artmış ve 25-30 gün arasında %80 değerlerine kadar yükelmiştir. PB 1 ve PB 2 kombinasyonlarının kullanıladığı BMP reaktörlerinden elde edilen biyogaz metan içerikleri ise oldukça kararsız ve anlamsızdır. PB 1 reaktöründe anaerobik çürtümenin başında değerler %90 ‘a kadar çıkarken sonrasında %10 değerlerine kadar inmiş ve sürecin bundan sonraki kısmında nispeten daha stabil bir ilerleme gözlenmiştir. Fakat PB 2 ortamıyla hazırlanan reaktörlerde keskin iniş ve çıkışlar gözlenmiş stabilite sağlanamamış ve sürecin oldukça uzun bir kısmında biyogaz metan içeriği %20’nin altında kalmıştır. Şekil 4.25‘de verilen günlük metan üretim değerlerinden de bu durum görülebilmektedir.



Şekil 4.25 Yazlık KKAOF doğrulama deneyleri günlük metan üretim değerleri

Atık+aşı ve VM ortamıyla hazırlanan reaktörlerde süreç yavaş olsa da stabildir. PB 1 ve PB 2 içerikleriyle hazırlanan reaktörlerinde metan üretim değerlerinde ciddi kararsızlıklar ortaya çıkmış, PB 2 içeriğiyle hazırlanan BMP reaktöründe günlük metan üretim değerleri çok düşük kalmıştır. PB 1, PB 2, Atık+aşı ve VM içerikletriyle hazırlanan reaktörlerden elde edilen spesifik metan verim değerleri sırasıyla 470, 320, 446 ve 428 mL CH_4/mL dir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26 Yazlık KKAOF doğrulama deneyleri spesifik metan verimi değerleri

➢ *Deneysel ve teorik sonuçlar*

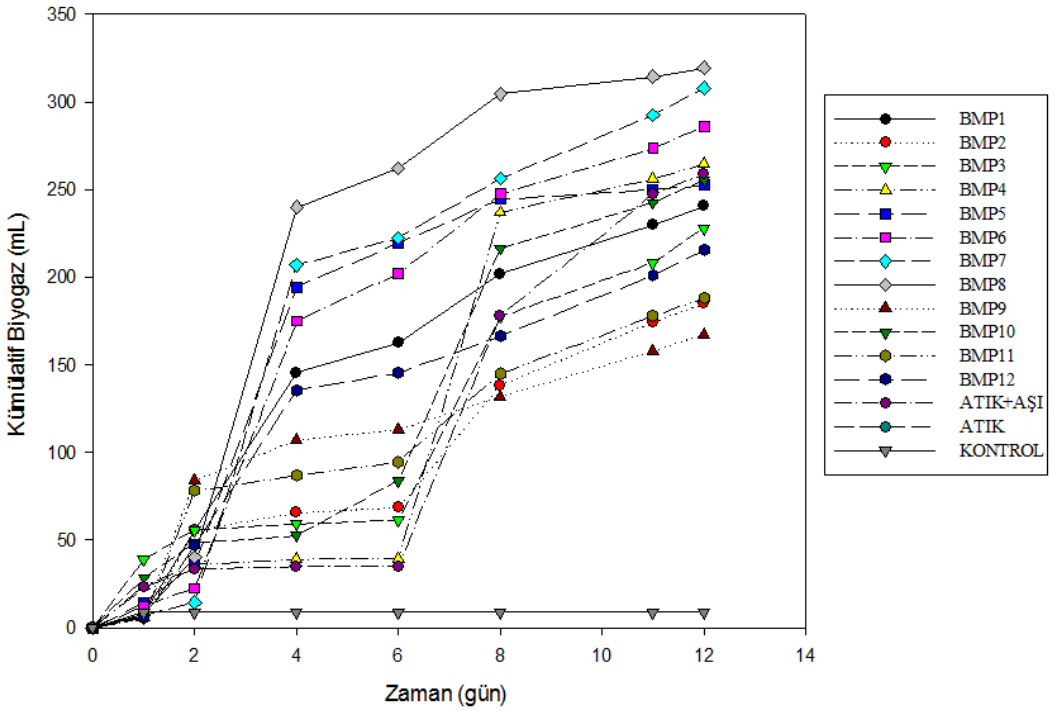
Doğrulama deneylerinden elde edilen deneysel değerler ile modifiye Gompertz(1) denklemi uygulanmış ve doğrulama deneylerinden alınan sonuçların spesifik metan verimleri açısından matematiksel modele uyup uymadığı test edilmiştir. Deneysel souçlardan da görüldüğü üzere (Çizelge 4.16) yazlık KKAOF ile yapılan PB deneylerinden elde edilen optimum iz metal ortam kombinasyonları anaeoribk çürütme stabilitesini bozmuş ve biyogaz üretimi ve spesifik metan verim dğerlerini artırıcı bir etki göstermemiştir. Bu durum teorik sonuçlardan da açıkça görülmektedir. Fakat kışlık KKAOF ile yapılan uygulamalardan elde edilen sonuçlar, kullanılan PB içeriklerinin ikisinde de yüksek regresyon katsayısı değerleri ile deneysel olarak gerçekleşen anaerobik çürütme sürecinin matematiksel modele oldukça iyi bir şekilde fit olduğu ve teorik değerlerle deneysel değerlerin birbirine oldukça yakın oldukları görülmektedir. Teorik sonuçlar Kışlık KKAOF'den alınan PB ortamlarıyla geçekleştirilen anaerobik çürütme prosesinin lag fazı iz metal kullanılmayan Atık+Aşı reaktörüne göre 5 gün düşürebileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.16 Yazlık ve Kışlık KKAOF ile gerçekleştirilen doğrulama deneylerinden elde edilen deneysel ve teorik değerlerin karşılaştırılması

Reaktör	*Y(t)* (mL CH_4/g UKM)	*Y* (mL CH_4/g UKM)	R_m(mL CH_4/g UKM gün);	λ (gün)	R^2
		Yazlık			
Atık+Aşı	446	438	64	13	0.9961
PB Opt. Ort. 1	469	-	-	-	-
PB Opt. Ort. 2	320	291	298	-0.07	0.9578
Speece 1996 Opt. Ort.	429	423	74	11	0.9956
		Kışlık			
Atık+Aşı	470	500	48	12	0.9902
PB Opt. Ort. 1	506	473	106	7	0.9937
PB Opt. Ort. 2	522	515	84	7	0.9980
Speece 1996 Opt. Ort.	476	499	54	12	0.9922

4.2.4 Termofilik sıcaklık KKAOF PB optimum ortam optimizasyonu

Termofilik sıcaklıklarda anaerobik onsorsiyumun ihtiyaç duyduğu optimum iz metal kombinasyonlarının farklı olması sebebiyle ve bu farklılıkların gözlenebilmesi amacıyla KKAOF PB uygulaması termofilik sıcaklıklarda da uygulanmış ve termofilik sıcaklıklarda KKAOF ile gerçekleştirilecek AÇ prosesinde kulanılabilecek bir optimum iz metal kombinasyonu elde edilmeye çalışılmıştır. BMP reaktörülerinde kışlık KKAOF kullanılarak termofilik sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemelerden elde edilen biyogaz değerleri Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.27 Termofilik sıcaklık KKAOF PB metodundan elde edilen kümülatif biyogaz değerleri

Termofilik sıcaklıklarda gerçekleştirilen PB optimum bazal ortam çalışmaları yalnızca 12 gün sürmüştür. Reaktörlerde biyogaz üretimi gözlenmiş olmasına rağmen hiçbir reaktörde metan üretimi gerçekleşmemiştir. Reaktörlerde ki biyogaz üretimi de 12 gün çerisinde oldukça yavaşlamıştır. Termofilik sıcaklık ve iz metallerin BMP reaktörlerine birlikte eklenmesi reaktörler içerisinde metanojenik konsorsiyum üzerinde inhibisyon ortaya çıkardığı düşünülmektedir. Kullanılan termofilik inokulum kaynakları değiştirilerek PB istatistiksel analiz metodu ile termofilik BMP denemeleri tekrar denenmiştir. İlk denemede

termofilik inokulum kaynağı olarak kuru fermantasyon sisteminde bulunan perkolasyon tankından alınan inokulum kullanılırken, ikinci denemde KKAOF ile beslenen ve termofilik koşullarda işletilen tam karıştırmalı sürekli reaktörden alınan inokulum kullanılmış fakat her iki denemede de metan üretimi gözlenememiştir.

4.3 Ko-Substrat Etkisi Değerlendirmesi

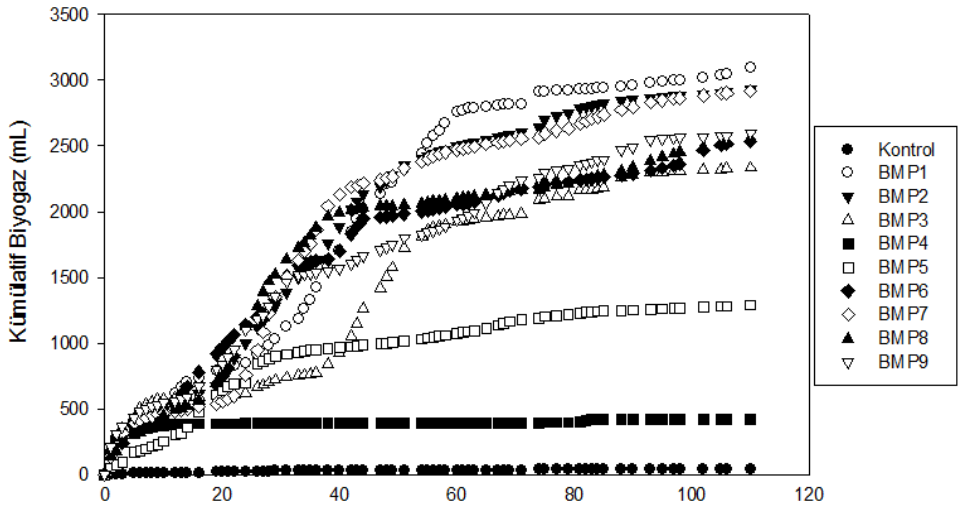
Anaerobik çürütmeyle biyogaz üretiminde kullanılan substratların karışımlarının ve karışım oranlarının elde edilen biyogaz miktarı ve metan verimi üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla yumurtalık tavuk atığı (YTA), etlik tavuk atığı (ETA) ve kentsel katı atıkların organik fraksiyonları (KKAOF) belirli oranlarda karıştırılarak ve yalnız başlarına BMP testlerine tabi tutulmuştur. 110 gün süreyle bu örneklerden elde edilen biyogaz miktarları ve bu biyogazın metan içeriği takip edilmiştir. Deney setleri içerisindeki YTA, ETA ve KKAOF içerikleri aşağıdaki Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17 Karışım BMP set içerikleri

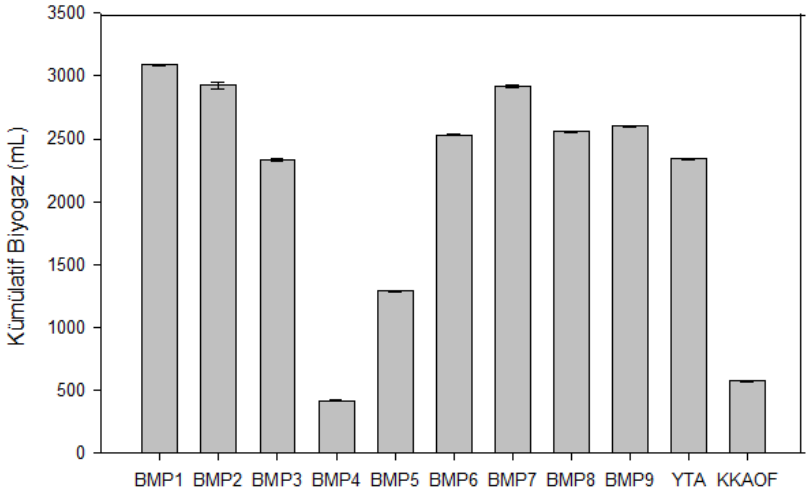
Örnek Numarası	İçerik
BMP-1	%50 KKAOF+ %50 YTA
BMP-2	%25 KKAOF + %75 YTA
BMP-3	%75 KKAOF + %25 YTA
BMP-4	%50 KKAOF + %50 ETA
BMP-5	%25 KKAOF + %75 ETA
BMP-6	%75 KKAOF + %25 ETA
BMP-7	%50 KKAOF + %25 YTA + %25 ETA
BMP-8	%25 KKAOF + %37,5 YTA + %37,5 ETA
BMP-9	%75 KKAOF + %12,5 YTA + 12,5 ETA

BMP setleri dokuz farklı içerik iki replikasyonlu olacak şekilde hazırlanmış ve 110 gün boyunca toplam gaz ve metan içeriği takip edilmiştir. Substrat karışım oranları etkisinin yanısıra kuru madde konsantrasyonunun biyogaz verimi üzerine etkisini de incelemek amacıyla setler üç ayrı toplam kuru

madde (KM) içeriğine sahip olacak şekilde (%10, %5, %1) hazırlanmıştır. Yukarıdaki Çizelgeda gösterilen dokuz farklı içerik herbir kuru madde oranı için ayrı ayrı hazırlanmış ve incelenmiştir. Şekil 4.28'te ki grafikte %10 toplam KM içeriğine sahip örneklerden elde edilen kümülatif biyogaz değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi verilmiştir ve Şekil 4.29'da ise örneklerden elde edilen toplam biyogaz miktarlarının karşılaştırılması yapılmıştır.



Şekil 4.28 %10 KM içeren örneklerde kümülatif biyogaz değerlerinin zamana bağlı değişimi



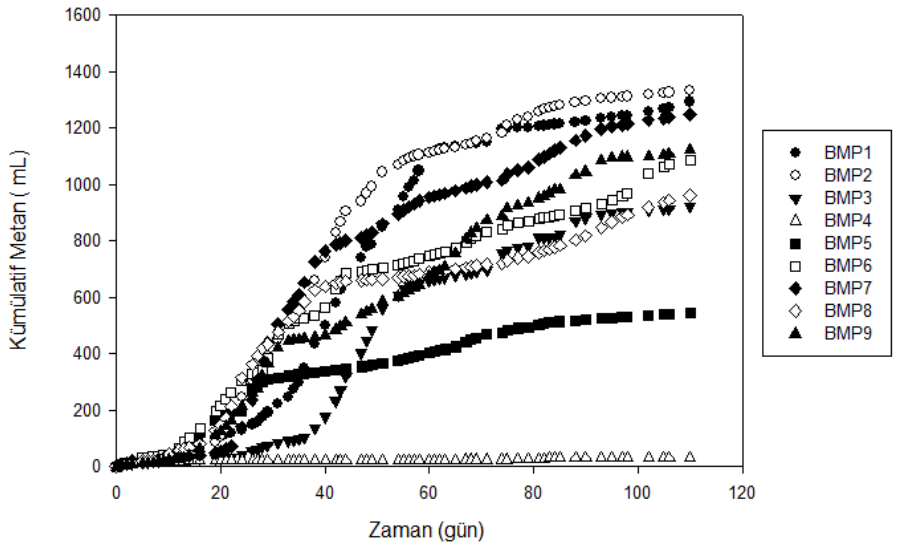
Şekil 4.29 Karışımlar, YTA ve KKAOF'den elde edilen kümülatif biyogaz değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.28'de görüldüğü üzere en düşük üretim hızları 4 ve 5. örneklerde gözlenmektedir. 4. örnekte biyogaz üretimi 15 gün sonunda bitmiş metan içerikleri ise % 35 üzerine çıkamamıştır. En düşük üretim hızı 5. örnekte gözlenmiştir ve bu örnekte günlük üretilen biyogaz değerleri 20. günden itibaren

azalmış, durağan faza diğer örneklerden çok daha kısa sürede ulaşılmıştır. 4 ve 5. örneklerin içeriklerinde yüksek oranlarda ETA bulunmaktadır. Etlik tavuk üretim çiftliklerinde yüksek selüloz içeriğine sahip çeltik maddesi altlık olarak kullanılmaktadır ve bu çeltik çiftliklerden alınan tavuk atıklarına karışmaktadır. Selülozik içeriğinden dolayı çeltik anaerobik konsorsiyum tarafından parçalanamamaktadır. Bu nedenle ETA kullanılan örneklerden alınan biyogaz değerlerin düşük olduğu düşünülmektedir. İçeriğinde yalnızca ETA ve KKAOF bulunan diğer örnek 6'ya bakıldığında 4 ve 5. örneklere göre çok daha hızlı bir biyogaz üretimi gözlenmektedir, biyogaz üretimi 40. güne kadar hızla devam etmiştir. Bu örnek içerisinde ETA KKAOF karışım oranı sırasıyla %25-%75 'tir. Bu sonuçlardan ETA-KKAOF karışımlarında artan KKAOF içeriğinin biyogaz miktarını da artırdığı söylenebilir.

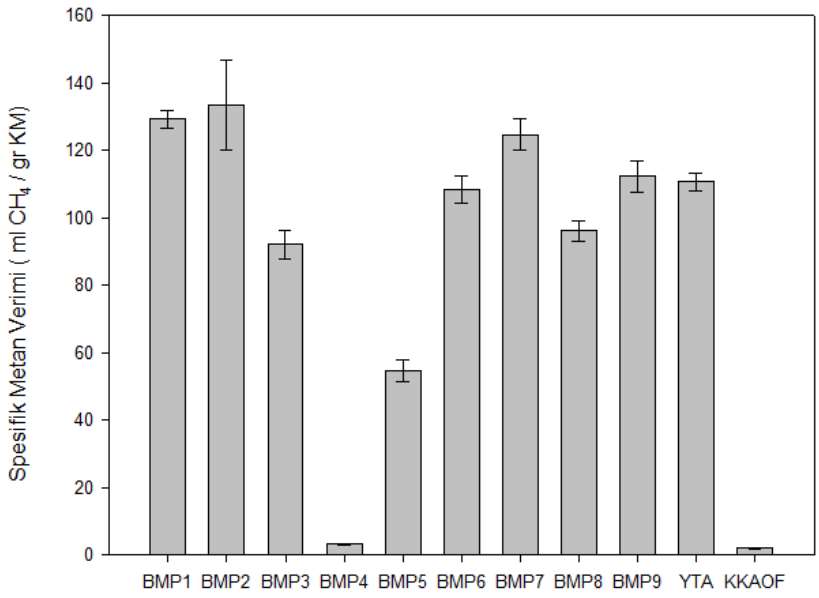
Şekil 4.29'da substrat karışımları ve YTA ile KKAOF nin tek substrat olarak kullanıldığı çalışmalar sonucunda elde edilen toplam biyogaz değerleri karşılaştırılmıştır. Bu şekilde görüldüğü üzere 5 ve 6. örneklerde yalnızca KKAOF kullanılan örnekten daha fazla biyogaz elde edilmiştir. Fakat %10'luk KKAOF kullanılarak yapılan çalışmada örneklerde biyogaz üretimi 15 gün içerisinde bitmiş, metan içeriği ise 20. günde %60 değerlerine çıkıp bundan sonraki üç gün içerisinde %20 'ye düşmüştür. Bu örnekten tutarlı bir sonuç elde edilememesinin sebebi kullanılan atıkların homojen karışımının yapılamaması yada deney süresince fiziksel koşullarda ortaya çıkan bir problem olabilir. Substrat karışımları ve YTA ile KKAOF nin tek substrat olarak kullanıldığı çalışmalar karılaştırıldığında YTA'ya eklenen KKAOF ve ETA'nın elde edilen biyogaz değerlerinde artışa sebep olduğu söylenebilir. Diğer örneklere bakıldığında ise en yüksek üretim hızına ve toplam biyogaz değerine sahip örnek KKAOF ve YTA karışımlarının kullanıldığı 1. örnektir. Bunu 2. ve 7. örnekler takip etmektedir. Tüm örneklerde genel olarak YTA ve KKAOF içeriklerinin yüksek olduğu örneklerden daha yüksek biyogaz elde edildiği görülmektedir. Üç substratın belli oranlarda karıştırıldığı 7, 8 ve 9. örneklerde daha yüksek KKAOF içeriğine sahip örneklerde kümülatif biyogaz değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

Şekil 4.30'da bu örneklerden elde edilen kümülatif metan değerlerinin zamana bağlı değişimi verilmektedir. Biyogaz değerleriyle paralel olarak yine en düşük değerler 4 ve 5. örneklerden elde edilmiştir. Fakat biyogaz değerlerinden farklı olarak metan değerlerinde 2. örnek 1. örnekten daha yükek bir üretim hızına sahiptir. İkinci örnekte metan içerikleri 20. günde % 40 lara çıkarken 1. örnekte metan içeriklerinin bu değerlere çıkması otuz günü bulmuştur. Diğer örneklerde ise metan değerleri biyogaz değerleriyle paralel olarak değişmektedir.



Şekil 4.30 %10 KM içeren örneklerde kümülatif metan değerinin zamana bağlı değişimi

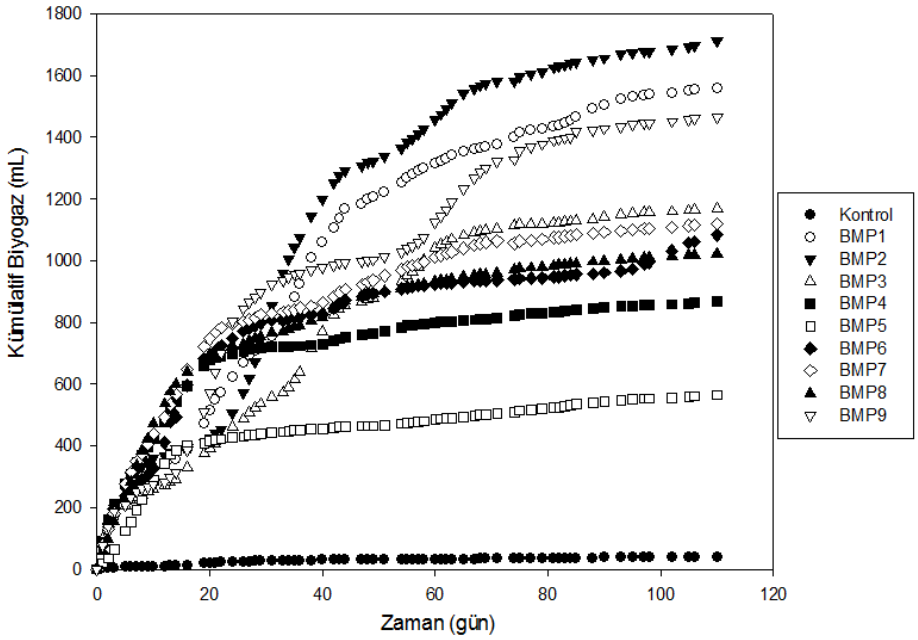
Şekil 4.31'de %10 KM'ye sahip örneklerden elde edilen spesifik metan verimleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.31 Karışım, YTA ve KKAOF spesifik metan verimlerinin karşılaştırılması

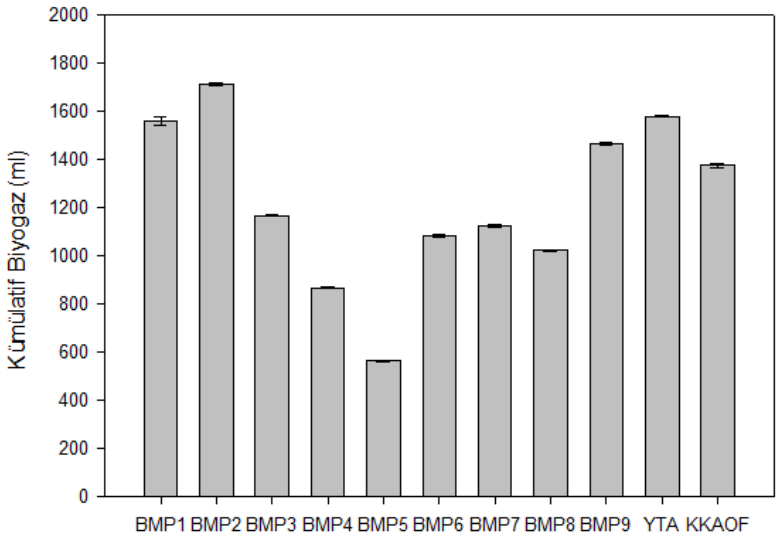
En yüksek metan verimi YTA ve KKAOF'nin sırayla %75 ve %25 oranlarda kullanıldığı ikinci örnekten 133 ml CH_4/gr KM olarak elde edilmiştir.

%5 Kuru madde içeren reaktörlerden elde edilen kümülatif biyogaz değerleri Şekili 4.32'de veirlmiştir.



Şekil 4.32 %5 KM içeren örnekler kümülatif biyogaz değerlerinin zamana bağlı değişimi

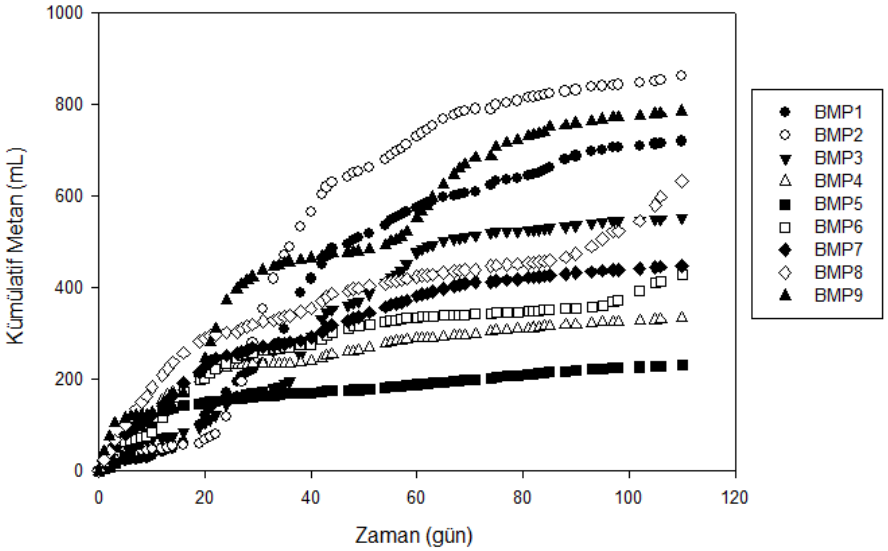
Şekil 4.33'te %5 kuru madde içeren örneklerden elde edilen toplam biyogaz değerleri gösterilmiştir. En yüksek değerler bir önceki setin sonuçlarıyla paralel şekilde yine 1 ve 2. örneklerden elde edilmiştir. %10 KM sonuçlarından farklı olarak içeriğinde sırasıyla %75 KKAOF, %12,5 ETA ve %12,5 YTA bulunan 9.örnekten elde edilen kümülatif biyogaz miktarı diğer örneklere göre oldukça yüksektir. İçeriğinde yalnızca KKAOF ve ETA bulunan 4, 5 ve 6. örneklerden yine en düşük biyogaz değerler elde edilirken bu örneklerin içeriğindeki KKAOF miktarının artışına bağlı olarak (sırayla %25, %50 ve %75) elde edilen biyogaz miktarında artış gözlenmektedir. Aynı miktarlarda KKAOF ile hazırlanan YTA ve ETA örnekleri karşılaştırıldığında (BMP-3 ve BMP-6) YTA ile hazırlanan örneklerden her zaman daha yüksek biyogaz değerleri elde edilmiştir. Şekil 60'da substrat karışımları ve YTA ile KKAOF nin tek substrat olarak kullanıldığı çalışmalar sonucunda elde edilen toplam biyogaz değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil4.33. Karışım, YTA ve KKAOF kümülatif biyogaz değerlerin karşılaştırılması

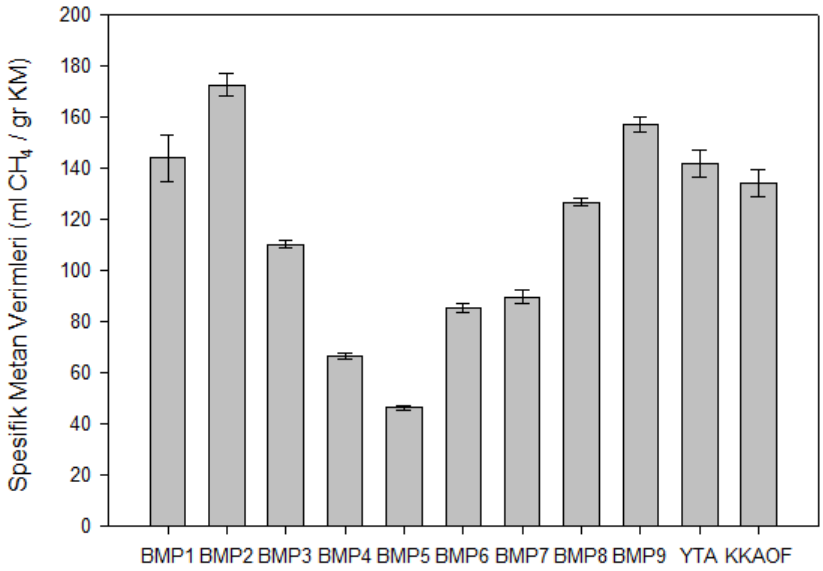
Yalnızca %75 YTA- %25 KKAOF içeriğine sahip 1. örnek, %50 YTA-% 50 KKAOF içeriğine sahip 2. örnek ve %75 KKAOF-%12,5 ETA- %12,5 YTA içeren örneklerden alınan sonuçlar bu substratların tek başına kullanıldığı örneklerden daha yüksek sonuçlar vermiştir. Buradan yüksek içerikte KKAOF ve

YTA kullanımının biyogaz miktarını artırdığı çıkarılabilir. Şekil 4.34'de kümülatif metan değerleri verilmiştir.



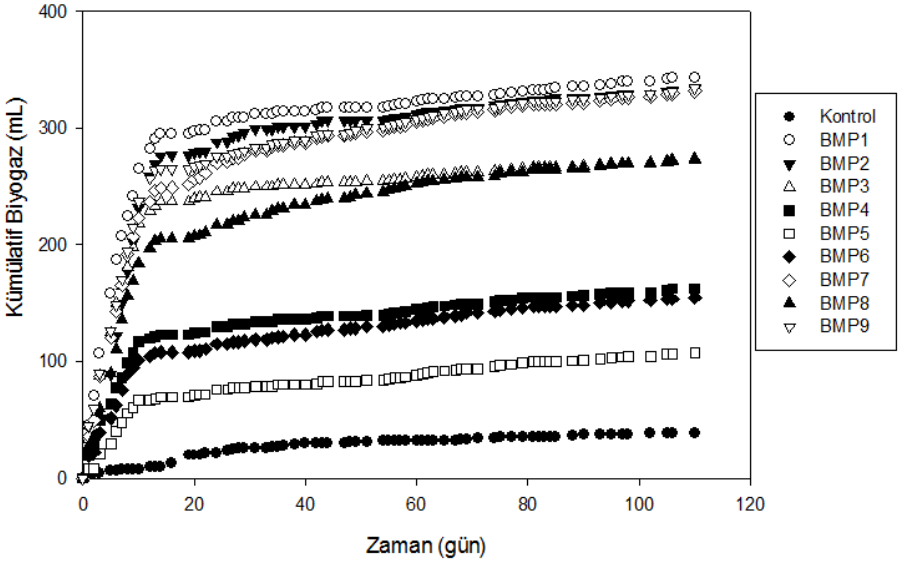
Şekil4.34 %5 KM içeren örneklerde kümülatif metan değerinin zamana bağlı değişim

Kümülatif metan değerleri kümülatif biyogaz değerleriyle paralel sonuçlar elde edilmiştir. Tüm örneklerde biyogaz metan içeriği ilk on gün içerisinde artmış ve 110 gün boyunca %55-65 civarında devam etmiştir. Şekil 4.35'de ise spesifik metan verimleri karşılaştırılmış ve en yüksek metan verimi 172.55 ml CH_4/ gr KM olarak 2. örnekten elde edilmiştir.



Şekil 4.35 Karışım, YTA ve KKAOF spesifik metan verimlerinin karşılaştırılması

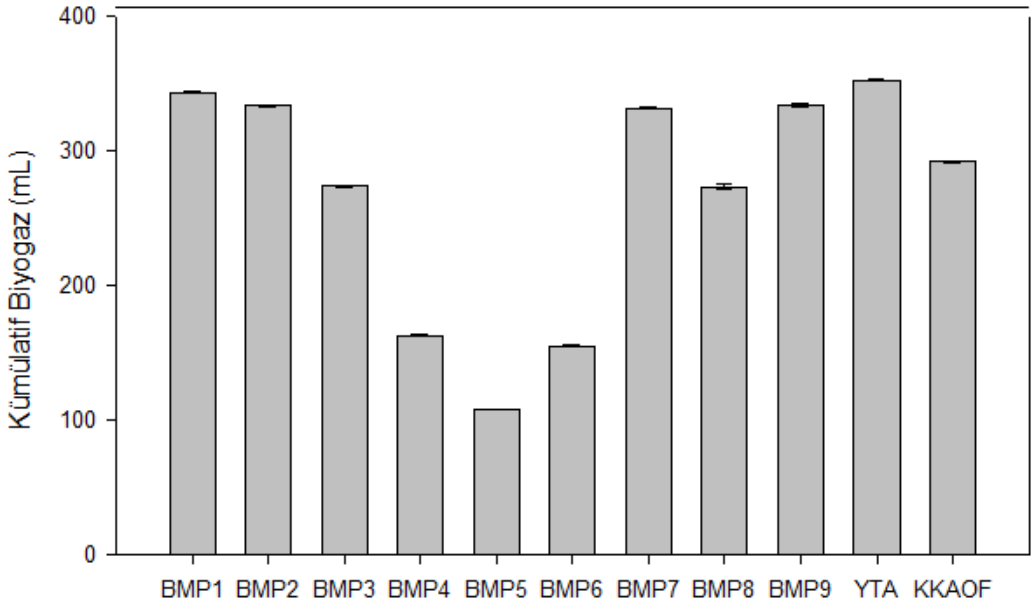
%1 Kuru madde içeren BMP reaktörlerinden elde edilen kümülatif biyogaz değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36 %1 KM içeren örnekler kümülatif biyogaz değerlerinin zamana bağlı değişimi

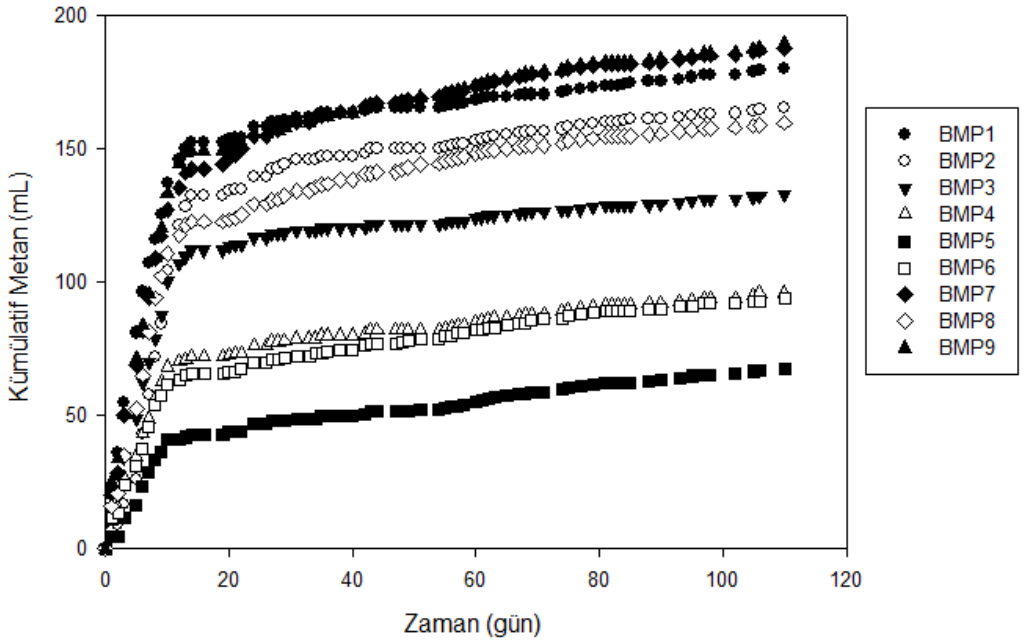
Şekil 4.37'de %1 KM içeren örneklerden elde edilen kümülatif biyogaz sonuçları verilmiştir. Yine diğer örneklerde olduğu gibi burda da 1,2,9 ve 7. örneklerden en yüksek biyogaz değerleri elde edilmiştir. Biyogaz üretim hızları da yine aynı sırayla artmaktadır. En düşük değerlerde içerisinde ETA ve KKAOF

içeren örneklerden alınmıştır ve yine artan KKAOF miktarları biyogaz değerlerini artırmıştır.



Şekil 4.37 Karışım, YTA ve KKAOF kümülatif biyogaz değerlerin karşılaştırılması

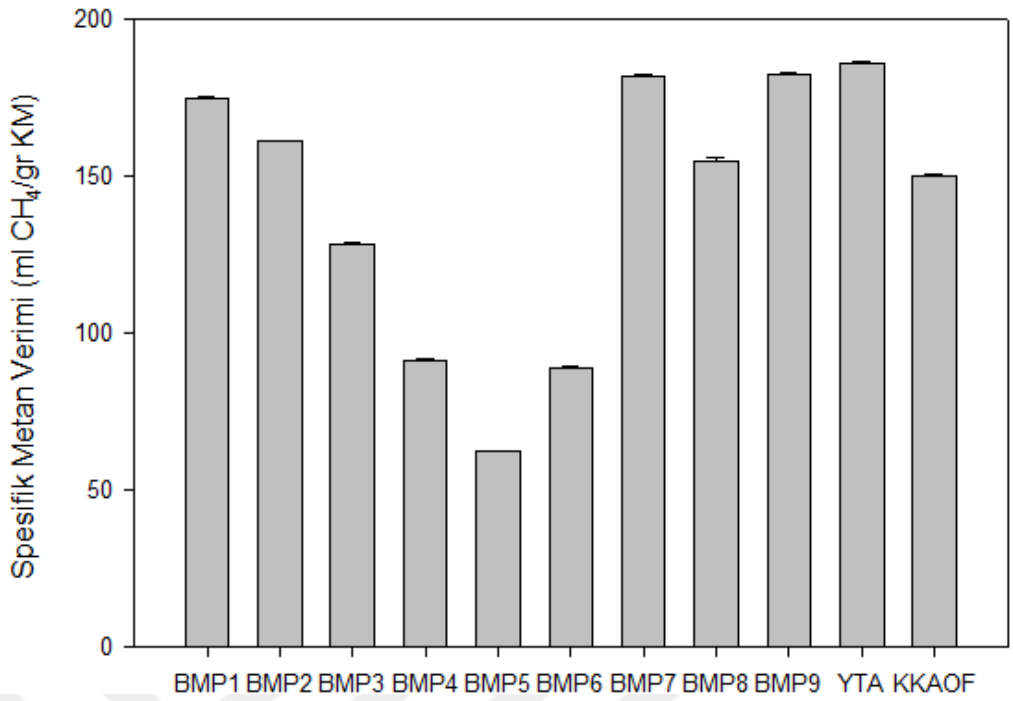
Karışımlar ve yalnız başına YTA ve KKAOF ‘nin kullanıldığı örneklerden alınan sonuçların karşılaştırıldığı Şekil 4.37’de yalnız YTA ‘nın kullanıldığı örnekten en yüksek sonuç elde edildiği görülmüştür. KKAOF içinse diğer substratlarla karışımın elde edilen biyogaz değerini artırdığı görülmektedir. Şekil 4.38‘de kümülatif metan değerlerinin zamana bağlı değişimi verilmiştir.



Şekil 4.38 %1 KM içeren örneklerde kümülatif metan değerinin zamana bağlı değişimi

Metan üretim hızlarında ve biyogaz metan içeriklerinde 7. ve 9. örnekler birbirine paralel sonuçlar vermiştir. Yine en yüksek değerler 1,2,7 ve 9. örneklerden elde edilirken en düşük sonuçlar 4,5 ve 6. örneklerden alınmıştır. Metan içerikleri ise tüm örneklerde %55-65 arasındadır. Spesifik metan verimlerinin karşılaştırıldığı Şekil 4.39'dan da görüldüğü üzere %1 KM değerinde en yüksek verim yalnızca YTA'nın kullanıldığı örnekten 185 CH4/gr KM olarak elde edilmiştir.

%10, %5 ve %1 KM değerleriyle yapılan çalışmalar birbirleriyle karşılaştırıldığıda KM değerinin azalmasıyla elde edilen biyogaz miktarı da azalaırken, metan verimleri yükselmektedir. Fakat tüm örneklerde en yüksek biyogaz değerleri ve metan verimi yüksek oranda YTA ve KKAOF içeren örnekler olan 1,2,7 ve 9. örneklerden, en düşük sonuçlar ise ETA'nın kullanıldığı 4,5 ve 6. örneklerden elde edilmiştir.



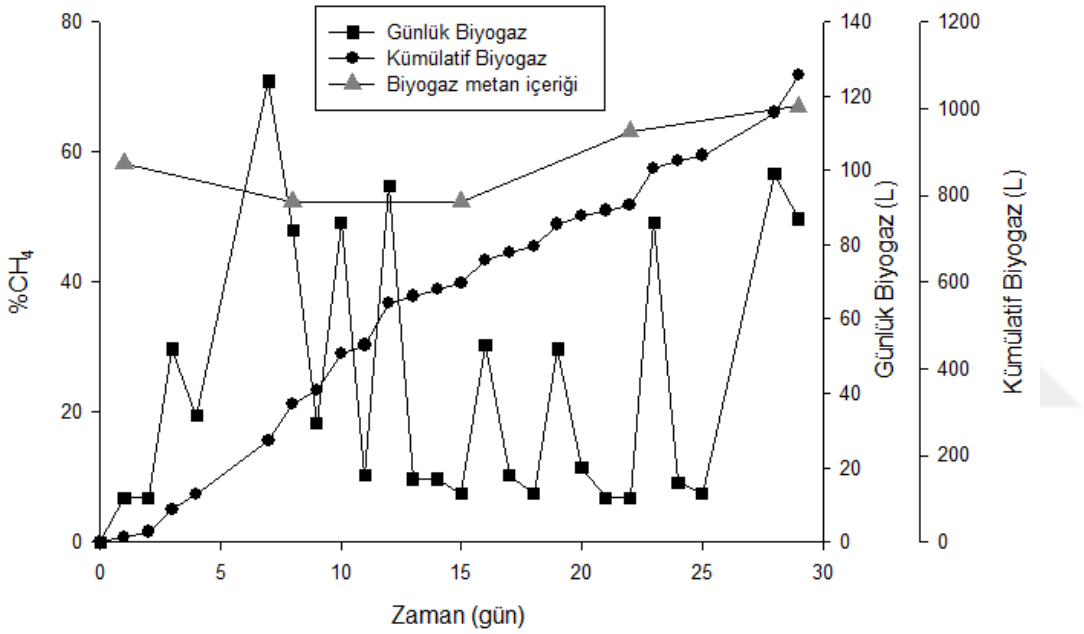
Şekil 4.39 Karışım, YTA ve KKAOF spesifik metan verimlerinin karşılaştırılması

Bu çalışma sonucunda elde edilen verilerle optimum substrat karışım oranlarına göre ölçek büyütme yapılacak ve bu içerikler 100 L'lik kuru fermantasyon reaktörlerinde denenecektir.

4.4 Kuru Fermantasyon Denemeleri

Kuru fermantasyon denemelerine 07.09.2015 tarihinde perkolasyon tankının mezofilik aşıyla doldurulmasıyla başlanmıştır. Çalışmada kullanılan anaerobik inokulum İzmir bölgesinde faaliyet göstermekte olan bir bira üretim işletmesinden alınmıştır. İnokulumun alındığı UASB (yukarı akışlı çamur reaktör)'de bira üretimi sırasında ortaya çıkan atık sudan biyogaz ve granül anaerobik biyokütle üretimi yapılmaktadır. Çalışma boyunca perkolasyon tankındaki inokulum kuru fermantasyon reaktörlerine spreyleneceğinden inokulumun granül yapıda olmaması istenmektedir. Granül haldeki inokulumun spreyleme deliklerini tıkamaması amacıyla inokulum elektrikli bir parçalayıcı kullanılarak parçalanmış daha sonra 200 L'lik perkolasyon tankına eklenmiştir. Perkolasyon tankı sıcaklığı 37 °C'de tutulmuştur ve kuru fermantasyon reaktörleri ile işletime geçilmeden önce perkolasyon tankı içerisindeki inokulum aktifleştirme çalışması (üretilen

biyogaz metan içeriğinin %50-60 arasına çıkarılması ve inokulumun sebze meyve atıklarıyla beslenerek substrata adaptasyonunu sağlamak amacıyla) yapılmıştır. Bu amaçla yaklaşık bir ay boyunca perkolasyon tankı iki-üç günlük periyotlarla yaklaşık 1-1.25 L parçalanmış meyve sebze atığıyla beslenmiştir. Beslemelerin kuru madde içerikleri %10-15 arasındadır ve perkolasyon tankı içindeki inokulum mekanik karıştırıcı ile beş dakika aralarla beş dakika boyunca karıştırılmıştır ve üretilen günlük ve kümülatif biyogaz miktarı ile tepe gaz metan içeriği takip edilmiştir. Bu süreç boyunca elde edilen biyogaz ve biyogaz metan içeriği Şekil 4.40'da gösterilmiştir.



Şekil 4.40 Aktifleştirme sürecinde perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri

Şekilde görüleceği üzere besleme yapıldıktan sonraki gün üretilen günlük biyogaz değeri artmakta sonraki gün bu değer düşmektedir. Yaklaşık bir ay boyunca perkolasyon tankında bulunan inokulum bu şekilde aktif tutulmuştur. Bu süreçte perkolasyon tankına toplam 10 L KKAOF beslenmiş ve bu KKAOF'den toplam 1078 L biyogaz elde edilmiştir. Biyogaz metan içeriği ise %52 değerinden %67 değerlerine kadar çıkmış ve 29 günlük aktifleştirme süreci sonunda perkolasyon tankından 578 L metan üretimi gözlenmiştir. 29 günlük aktifleştirme işlemi sonucunda perkolasyon tankından elde edilen biyogaz ve metan verimleri

sırasıyla 976 L biyogaz / kg UKM ve 523 L CH4/ kg UKM'dir. Aktifleştirme uygulamasından sonra perkolasyon tankından elde edilen biyogaz ve biyogaz metan içeriği değerlerinde yeterince iyi sonuçlar elde edilmiş ve bu sonuçlar doğrultusunda kuru fermantasyon reaktörleri işletime alınmaya başlanmıştır. İşletimler boyunca kuru fermantasyon reaktörleriyle birlikte perkolasyon tankından elde edilen günlük ve kümülatif biyogaz değerleri, biyogaz metan içerikleri ve kuru fermantasyon reaktörleri içerisinde bulunan atık üzerine spreylenen inokulum pH değerleri takip edilmiş ayrıca her bir farklı işletim başlangıcında perkolasyon tankı içinden alınan örneklere karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.4.1 KKAOF parçacık boyutu etkisi denemesi

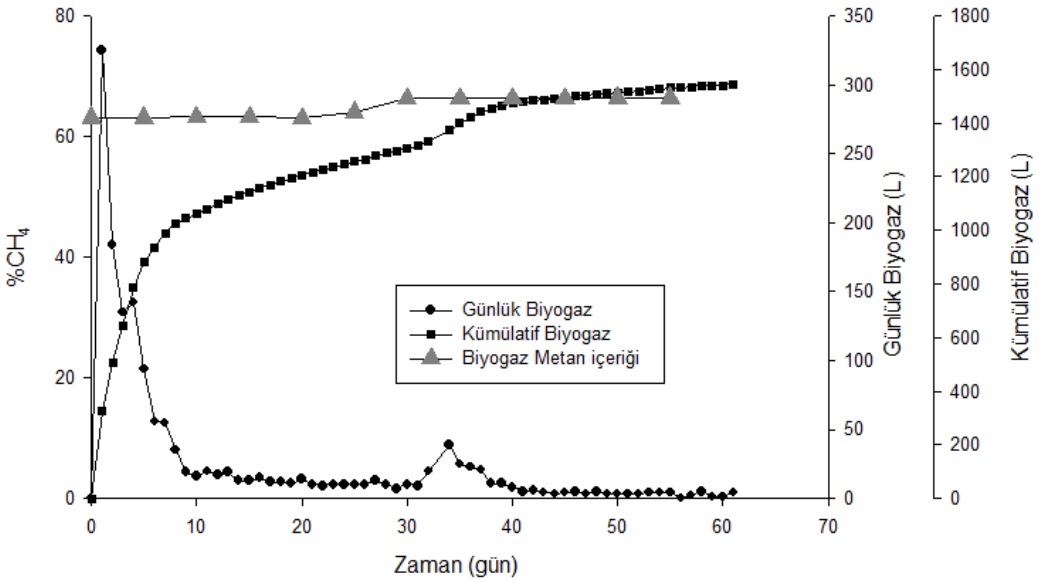
Kuru fermantasyon denemelerinin başında ilk olarak atık parçacık boyutunun proses performansı ve stabilitesi üzerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla meyve ve sebze atıkları Şekil 4.41'de görüldüğü üzere parçacık boyutu <15 cm ve parçacık boyutu <5 cm olmak üzere parçalanmıştır.

Şekil 4.41 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında kullanılan KKAOF parçacık boyutları

Şekilde görüldüğü gibi parçalanan atıklar her birine 17,5 kg atık olacak şekilde birinci ve ikinci kuru fermantasyon reaktörlerine anaerobik inokulum ile karıştırılarak doldurulmuş ve 60 gün boyunca perkolasyon tankı ve reaktörlerden elde edilen biyogaz ve biyogaz metan içeriği değerleri takip edilmiştir. Ayrıca kuru fermantasyon reaktörlerinden sızıp perkolasyon tankına beslenen sızıntı suyundan periyodik olarak örnekler alınmış ve pH, VFA konsantrasyonları, iz metal içerikleri, amonyum azotu ve KOİ değerleri takip edilmiştir.

- *Perkolasyon tankı performansı*

Bir numaralı ve iki numaralı kuru fermantasyon reaktörleri ile işletime başlandıktan sonra perkolasyon tankı içerisindeki inokulum günde bir kere 30 saniye olmak üzere kuru fermantasyon reaktörleri içinde bulunan atık yığını üzerine spreylenmiştir. Atıklar üzerine reaktörün tepesinden spreylenen inokulum kuru fermantasyon reaktörü içinde bulunan atık yığınını yıkayarak reaktörün altına süzülmekte ve burdan perkolasyon tankına geri beslenmektedir. Dolayısıyla kuru fermantasyon reaktörleri ile birlikte perkolasyon tankında da ciddi bir biyogaz ve metan üretim potansiyeli bulunmaktadır. Şekil 4.42'de 60 günlük süreçte perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz miktarı, kümülatif biyogaz miktarı ve biyogaz metan içeriği verilmiştir.



Şekil 4.42 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında perkolasyon tankından zamana bağlı olarak elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içeriği değerleri

Kuru fermantasyon reaktörlerinin işletime alınmasından sonraki gün reaktörlerden sızan büyük miktardaki meyve sebze atık suyunun perkolasyon tankına geri beslenmesi sonucunda işletmenin ilk günlerinde perkolasyon tankında oldukça yüksek miktarda biyogaz üretimi gözlenmiştir (325 L). Sonraki günlerde ise bu miktar zamanla azalmış ve 39. günden itibaren günlük 3 L değerine kadar düşerek sabitlenmiştir. 60 günlük işletim süresi boyunca perkolasyon tankında üretilen biyogaz içeriğindeki metan yüzdesi %60-65 değerleri arasındadır ve 60 gün içerisinde perkolasyon tankında 1545 L biyogaz ve 870 L metan üretimi gözlenmiştir.

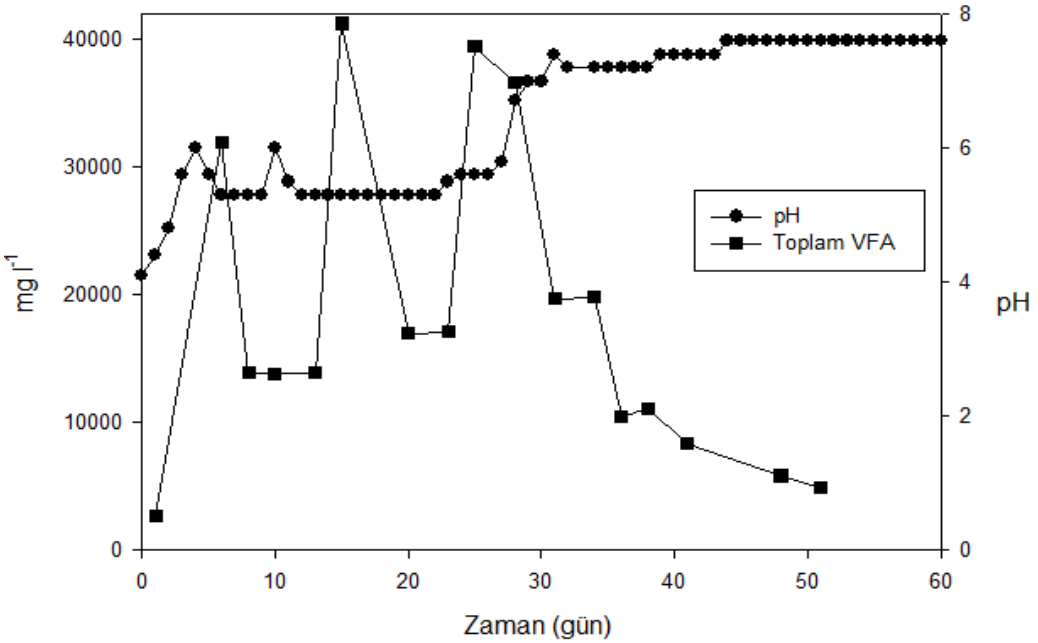
- *İki numaralı kuru fermantasyon reaktörü: proses performansı ve kimyasal parametreler*

17.5 kg KKAOF, parçacık boyutu <5 cm olacak şekilde parçalanmış ve anaerobik inokulumla karıştırılarak hacmi 100 L olan 2 numaralı kuru fermantasyon reaktörüne eklenmiştir. Şekil 4.43'de iki numaralı kuru fermantasyon reaktörünün işletim öncesi görünümü verilmiştir. Kuru fermantasyon reaktörü doldurulduktan sonra kapağı sıkıca kapatılmış, sıcaklık 37

°C'de tutulmuş ve perkolasyon tankında bulunan inokulum günde bir kere yarım dakika boyunca atıklar üzerine spreylenmiştir.

Şekil 4.43 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisininaraştırılmasında işletim öncesi, Reaktör 2'nin görünümü

60 günlük işletim süreci boyunca günlük olarak kuru fermantasyon reaktörlerinde üretilen biyogaz miktarı takip edilmiş, periyodik olarak reaktör tepe boşluğundan alınan biyogaz örneklerinde metan konsantrasyonu izlenmiş ve periyodik olarak alınan sızıntı sularında pH, VFA, iz metal içeriği, amonyum azotu ve KOİ değerleri takip edilmiştir. Sızıntı suları pH ve toplam VFA konsantrasyonları Şekil 4.44'de verilmiştir.

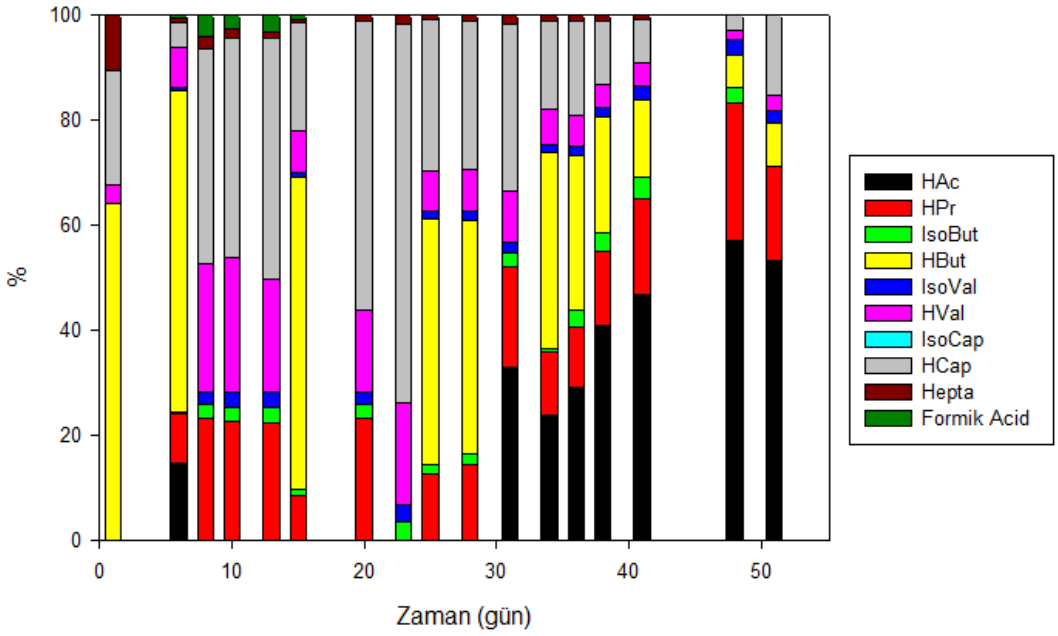


Şekil 4.44 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında sızıntı suyunda pH ve toplam VFA konsantrasyonları değişimi

Hammadde karakterizasyon sonuçlarından da görüleceği üzere ham meyve ve sebze atıkları asidik pH karakterizasyonuna sahiptir bu nedenle başlangıçta sızıntı sularının pH değerleri beklendiği üzere 4-4.5 civarındadır. Bu pH değeri işletmenin ilk 7 gününde 5.5 değerine yükselmiş ve 30. güne kadar bu değerde kalmıştır (Şekil 4.44). 30 gün boyunca gözlenen düşük pH değerlerinin sebebi Şekil 4.44'de de görüleceği üzere 40000 mgl/L değerlerine kadar çıkan yüksek VFA konsantrasyonlarıdır. Yüksek VFA konsantrasyonları işletmenin ilk 30 gününde kuru fermantasyon reaktörü içerisinde hidrolitik ve fermentatif/asidojenik reaksiyonların aktif ve baskın olduğunu göstermektedir. Perkolasyon tankından kuru fermantasyon reaktörü içerisinde bulunan substrat yığını üzerine spreylenen inokulum kuru fermantasyon rektörü içinde biriken yüksek konsantrasyonda ki VFA'yı yıkayarak perkolasyon tankına beslenmesini sağlamıştır. İlk 30 gün içerisinde perkolasyon tankından oldukça yüksek miktarlarda biyogaz elde edilebilmesinin sebebinin perkolasyon tankına beslenen bu yüksek VFA konsantrasyonu olduğu düşünülmektedir. Perkolasyon tankı içerisinde bulunan inokulumun pH değeri işletme boyunca ortalama 7,6 değerinde kalmıştır. Bu inokulum kuru fermantasyon reaktörlerine spreylendikçe kuru fermantasyon reaktörleri içerisinde gerçekleşen asidojenik reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan asitliği tamponlamaya yardımcı olmuştur. İşletmenin 28. gününden itibaren ise bu yıkama etkisiyle ve kuru fermantasyon reaktörü

içerisinde anaerobik çürütme prosesinin ilerlemesiyle birlikte yüksek VFA konsantrasyonlarında işletmenin sonuna kadar sürekli olarak düşüş gözlenmiştir. VFA konsantrasyonlarının düşüşüne paralel olarak pH değerleri de nötral değerlerin (7) üstüne çıkmıştır. VFA değerlerinin sürekli olarak düşüş göstermesi ve işletme boyunca en düşük VFA konsantrasyonlarının elde edilmesi kuru fermantasyon reaktörü içindeki meyve ve sebze atıklarının hidrolizinin neredeyse bittiğini ve bu biyoreaktör konfigürasyonu ile meyve ve sebze atıklarının kuru fermantasyonunun (başka hiçbir ekleme olmadan) yaklaşık olarak 50-60 gün içerisinde gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.

Kuru fermantasyon reaktörü içinde gerçekleşen kuru anaerobik çürütme proses stabilitesi ve performansının gözlenebilmesi amacıyla sızıntı sularında bulunan VFA kimyasal kompozisyonunun değişimi de izlenmiş ve sızıntı sularındaki VFA'nın kimyasal kompozisyonu Şekil 4.45'de verilmiştir.

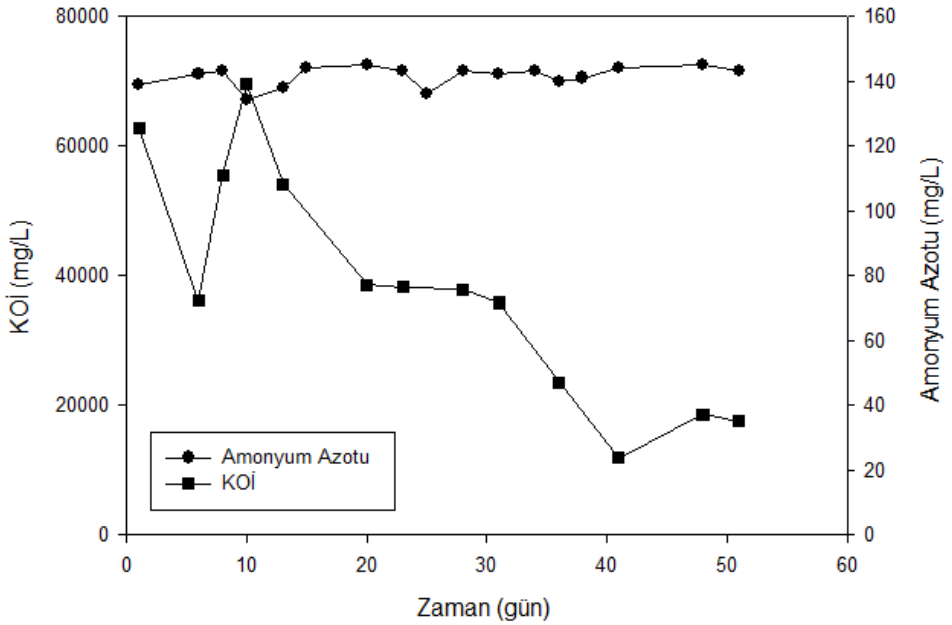


Şekil 4.45 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında sızıntı suyunda VFA kimyasal kompozisyonu

Şekilde görüldüğü üzere işletme başlangıcında VFA içeriğinde bütirik asit yüzdesi oldukça yüksektir. İşletme süresince sızıntı suyu VFA içeriğinde kaproik asit gözlenmiş yedinci günden itibaren oldukça yüksek olarak gözlenen kaproik asit yüzdesi kuru anaerobik çürütme prosesi ilerledikçe azalmıştır. İlk 30 gün

boyunca VFA içeriği ana olarak propiyonik, bütirik,kaproik ve valerik asitten oluşurken 30 günden sonra VFA içeriğinde proses ilerledikçe yükselen oranlarda asetik asit gözlenmeye başlamıştır. Bu durum diğer VFA ların asetik asite dönüşmesi ve kuru fermantasyon reaktörü içinde metanlaşmanın başlamasından kaynaklanmaktadır.

Kuru fermantasyon reaktörü içinde gerçekleşen kuru anaerobik çürütme proses performansının gözlenebilmesi amacıyla sızıntı sularında KOİ değerleri ve amonyum azotu birikiminden kaynaklanan herhangi bir inhibisyonun takibi amacıyla amonyum azotu değerleri takip edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.46'de verilmiştir.



Şekil 4.46 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında sızıntı suyunda KOİ ve amonyum azotu değerleri

Şekilde görüldüğü üzere amonyum azotu değerleri proses başlangıcından sonuna kadar inhibisyon ortaya çıkarmayacak kadar düşük değerlerde (135-145 mg/L) kalmıştır. KOİ değerleri ise 10. günden itibaren sürekli düşüş göstermiş reaktör içinde herhangi bir birikim gözlenmemiştir. Bu değerler kuru fermantasyon reaktörü içerisinde KOİ gideriminin proses boyunca başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

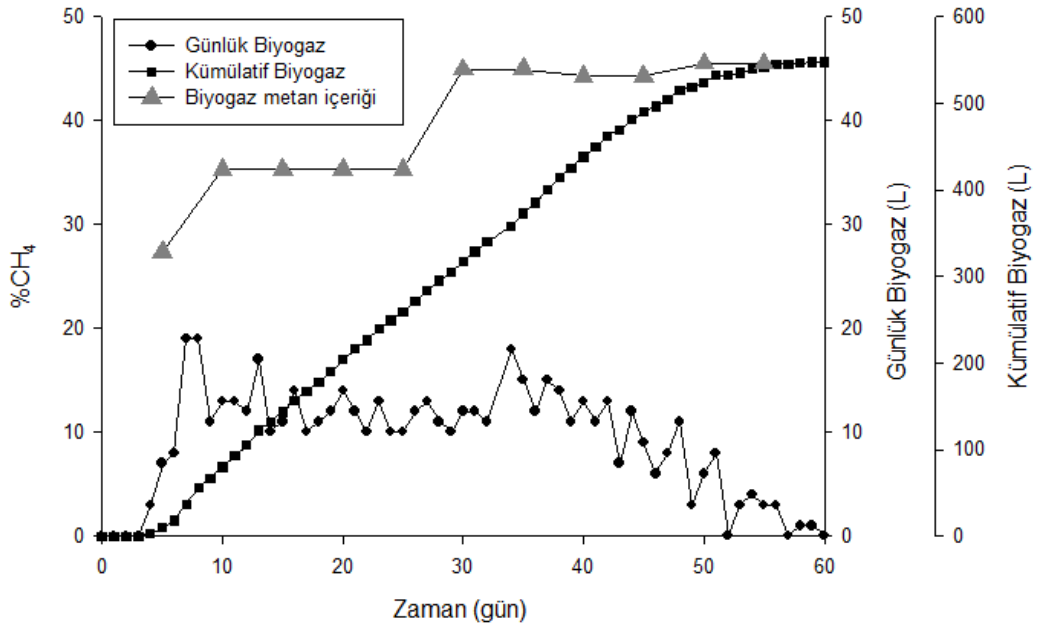
Bu sonuçlar değerlendirilerek 60 günün sonunda kuru fermantasyon prosesinin sonuçlandığına karar verilmiştir ve kuru fermantasyon reaktörü temizlenmiştir. Kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen nihai ürün Şekil 4.47'de verilmiştir.

Şekil 4.47 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında iki numaralı kuru fermentörden alınan nihai ürün

Şekil 4.47'de görüleceği üzere başlangıçta kuru fermantasyon reaktörüne yüklenen meyve ve sebze atıkları neredeyse tamamen parçalanmış ve su içeriğini önemli ölçüde kaybetmiş çamur benzeri bir nihai ürün elde edilmiştir. Kuru fermantasyon sistemi ile atıklarda önemli bir kütle giderimi gerçekleştirilmiştir.

- *İki numaralı kuru fermantasyon reaktörü: biyogaz üretimi*

Kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günlük ve kümülatif biyogaz değerleri ve biyogaz metan içeriği Şekil 4.48'de verilmiştir. İşletimin ilk dört gününde iki numaralı kuru fermantasyon reaktöründe biyogaz üretimi gözlenememiştir. Dördüncü günden itibaren günlük biyogaz üretim değeri hergün artarak devam etmiş ve 10. günden 42. güne kadar günlük 10-20 L arasında biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. 50. günden itibaren biyogaz miktarları azalmış ve 59. günden sonra biyogaz üretimi sona ermiştir.



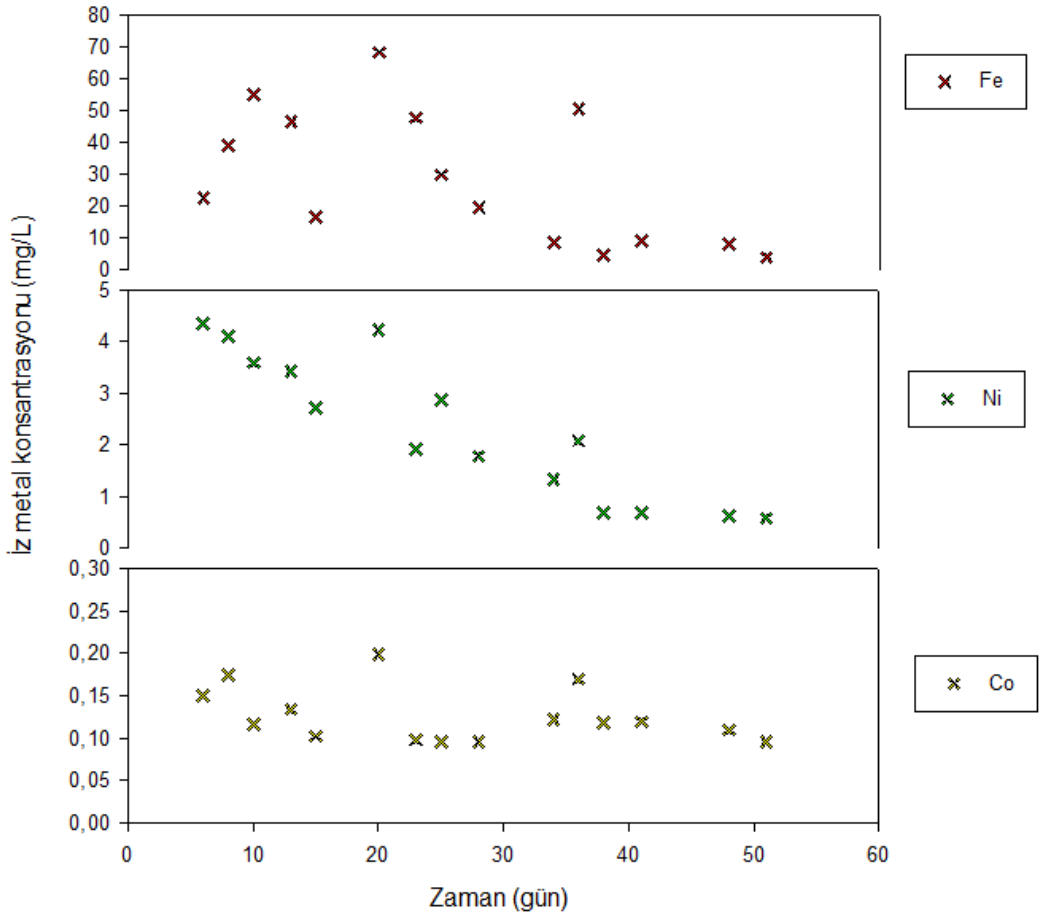
Şekil 4.48 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında ikinci kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz değerleri ve biyogaz metan içerikleri

Üretilen biyogaz metan içeriği ise ilk 30 gün düşük değerlerde kalmıştır. Belirtildiği üzere kuru anaerobik çürütme prosesinin ilk fazı atık içerisindeki organik materyalin hidrolizi ve bu hidrolizatın asidik fermantasyonudur, bu basamaklarda ise ana olarak VFA, CO2 ve H2 üretimi gerçekleşmektedir. Diğer taraftan yüksek VFA konsantrasyonları kuru fermantasyon reaktörü içinde metanojenik aktiviteyi inhibe etmiş olabilir. Bu nedenle kuru fermantasyon reaktöründe üretilen biyogazın metan içeriği işletmenin ilk 30 gününde %40 değerinin altında kalmıştır. Bu sonuçlar kuru fermantasyon reaktörü içerisinde metanojenik aktivitenin başladığını fakat koşulların stabil ve yüksek metan üretimi için henüz uygun olmadığını göstermiştir. Fakat bu koşullara rağmen hergün yapılan spreyleme ile VFA giderimi ve kuru fermantasyon reaktörü içindeki düşük pH'nın tamponlanması sağlanabilmiştir. 30. günden sonra VFA konsantrasyonlarının düşmesi ve pH değerlerinin yükselmesiyle birlikte biyogaz metan içeriği %45 değerlerine çıkmıştır. Kuru fermantasyon reaktöründen üretilen biyogaz metan içeriği %45 değerine çıksa dahi kuru fermantasyon reaktörü içinde metanojenik aktivite için uygun ortamın sağlanabilmesi oldukça uzun sürmüştür. Perkolasyon tankıyla birlikte tüm sistem değerlendirildiğinde anaerobik çürütme sürecinin iki faza ayrıldığı söylenebilir. Kuru fermantasyon reaktöründe hidroliz

ve asitleşme gerçekleşirken metan üretim fazı ana olarak perkolasyon tankında gerçekleşmiştir. 60 günlük kuru fermantasyon prosesi sonucunda kuru fermantasyon reaktöründe toplam 550 L biyogaz, 208 L CH4 üretimi gözlenmiştir.

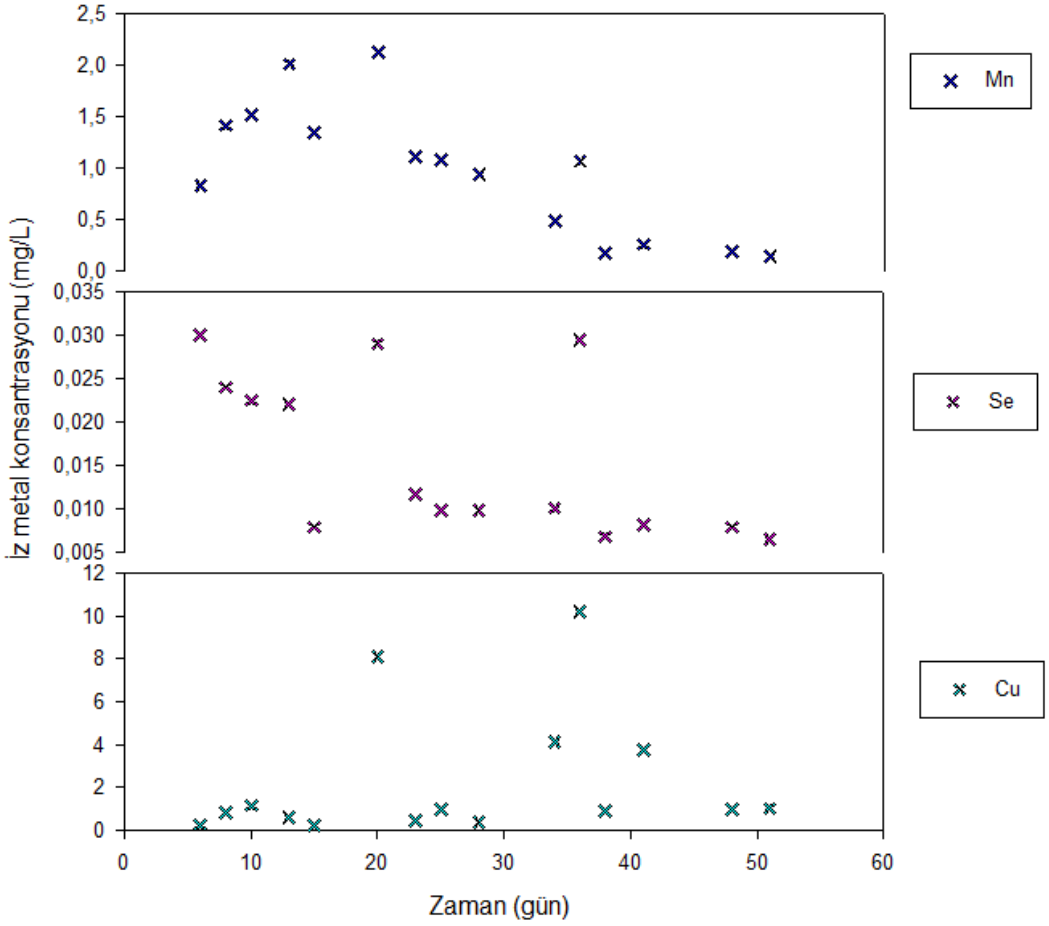
- *İki numaralı kuru fermantasyon reaktörü: iz metal değerleri*

Kuru fermantasyon prosesi boyunca iz metal kullanımları ve iz metallerin prosese etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktöründen süzülerek perkolasyon tankına beslenen sızıntı sularında iz metal içerikleri takip edilmiştir. Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda Fe, Ni, ve Co iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.49'da verilmiştir.



Şekil 4.49 Sızıntı suyu Fe, Ni ve Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

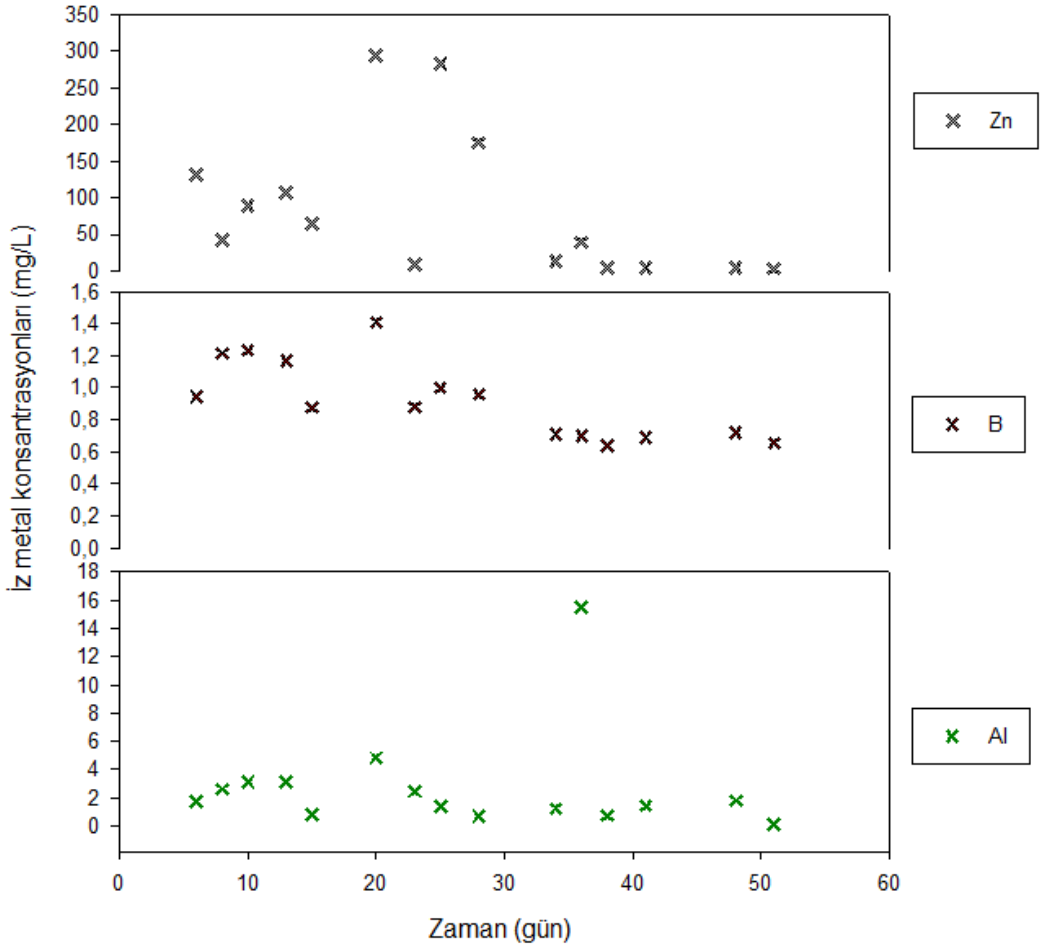
Şekilde görülüğü üzere sızıntı suyu Fe konsantrasyonları başlangıçta 20 mg/L değerindeyken prosesin 10. ve 20. günlerinde sırasıyla 55 ve 70 mg/L konsantrasyolarına çıkmıştır. 20.günden sonra Fe konsantrayonları sürekli olarak azalmış, yalnızca 36. günde gözlenen 50 mg/L'lik pik dışında, prosein sonlarına doğru sızıntı suyunda Fe konsantrasyonu değerleri 4 mg/L'ye kadar düşmüştür. Proses başlangıcında 4.5 mg/L olan Ni konsantrasyonları proses ilerledikçe sürekli olarak azalmış ve proses sonunda 0.6 mg/L değerlerine kadar düşmüştür. Szıntı suyunda Co konsantrasyonlarında ise anlamalı değişimler gözlenmemiş başlangıçta 1.5 mg/L değerlerinde olan Co değerleri proses sonunda 1 mg/L değerlerine düşmüştür. Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda Mn, Se, ve Cu iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.50'de verilmiştir.



Şekil 4.50 Sızıntı suyu Mn, Se ve Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Sızıntı suyu Mn konsantrasyonları prosesin başlangıcından 20. güne kadar artış gözlenmiş ve 20.günde 2 mg/L değerinde pik yapmıştır. 20. günden sonra

sızıntı suyu Mn konsantrasyonu sürekli olarak azalmış ve prosesin sonunda 0.15 mg/L değerlerine düşmüştür. Sızıntı suyu Se konsantrasyonları prosesin başından sonuna kadar oldukça düşük değerlerde gözlenmiştir ve proses boyunca genel olarak azalma eğilimindedir fakat prosesin 36. gününde 0.03 mg/L konsantrasyonda pik yapmıştır. Prosesin sonunda ise sızıntı suyu Se konsantrasyonu 0.0065 mg/L değerine kadar düşmüştür. Sızıntı suyu Cu konsantrasyonlarında ise anlamlı değişimler gözlenmemiş fakat proses boyunca ki genel konsantrasyonlarla karşılaştırıldığında Se ve Mn konsantrasyonlarına benzer şekilde prosesi 20. ve 36. gününde sırasıyla 8 ve 10 mg/L'lik pikler gözlenmiştir. Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda Zn, B, ve Al iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.51'de verilmiştir.



Şekil 4.51 Sızıntı suyu Mn, Se ve Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Sızıntı suyu Zn konsantrasyonları prosesin sonunda başlakngıç konsantrasyonlarına nispeten oldukça düşük değerlerde gözlenmiştir. Fakat, diğer

iz metallerle benzer şekilde Zn, B ve Al iz metal konsantrasyonlarıda prosesin 20. gününde sürecin diğer bölümleri ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek konsantrasyonlardadır. Sızıntı suyu Zn, B ve Al konsantrasyonları proses başlangıcındaki konsantrasyonlarına göre genel olarak azalma eğilimindedir.

- *Bir numaralı kuru fermantasyon reaktörü*

17.5 kg KKAOF, parçacık boyutu <15 cm olacak şekilde parçalanmış ve anaerobik inokulumla karıştırılarak hacmi 100 L olan 1 numaralı kuru fermantasyon reaktörüne eklenmiştir. Şekil 4.52'de bir numaralı kuru fermantasyon reaktörünün işletim öncesi görünümü verilmiştir. Kuru fermantasyon reaktörü doldurulduktan sonra kapağı sıkıca kapatılmış, sıcaklık 37 °C'de tutulmuş ve perkolasyon tankında bulunan inokulum günde bir kere yarım dakika boyunca atıklar üzerine spreylenmiştir. Fakat 60 günlük süreçte bir numaralı kuru fermantasyon reaktöründe herhangi bir biyogaz üretimi gözlenememiştir. Anaerobik koşulların bozulmaması için reaktör boşaltılmamış ve süreç devam ederken bu problemin kaynağı araştırılmış fakat çözülememiştir.

Şekil 4.52 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında işletim öncesi, Reaktör 1'in görünümü

60 günlük işletim süresi sonunda reaktörler boşaltıldığında bir numaralı kuru fermantasyon reaktöründe spreyleme deliklerinin tıkanmış olduğu ve bu nedenle başarılı bir spreyleme gerçekleştirilemediği görülmüştür. Bir numaralı

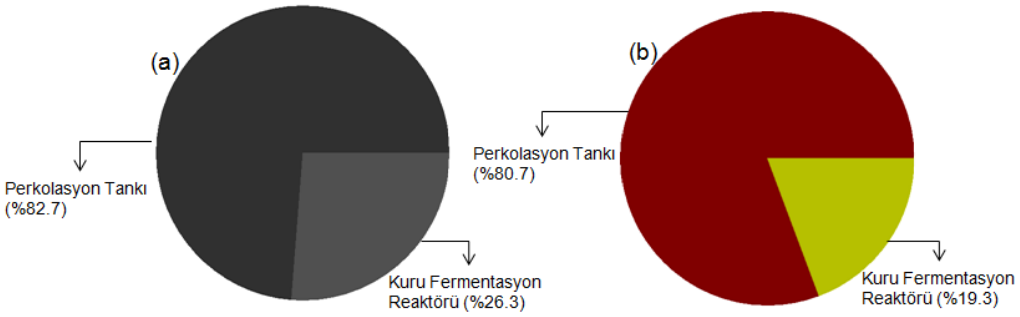
kuru fermantasyon reaktöründe atık başlangıçta karıştırılan aşıyla inoküle olmuş ve süreç olması gerektiği gibi gerçekleştirilememiştir. Şekil 4.53'te reaktörden alınan nihai ürün görülmektedir. İki numaralı kuru fermantasyon reaktöründen alınan nihai ürünle karşılaştırıldığında (Şekil 4.47) bir numaralı kuru fermantasyon reaktöründe anaerobik çürütme prosesinin oldukça zayıf olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.53 Kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisinin araştırılmasında Reaktör 1'den alınan nihai ürün

Bu denemenin sonunda daha sonra yapılacak olan denemelerde KKAOF parçacık boyutu <5 cm olacak şekilde kullanılmasına karar verilmiştir.

- *Toplam biyogaz ve metan verimleri*

Mezofilik sıcaklıkta yalnızca KKAOF ile parçacık boyutu optimizasyonu amacıyla gerçekleştirilen kuru anaerobik fermantasyon prosesinde perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründen 1545 L'si perkolasyon tankından 550 L'si ise kuru fermantasyon reaktöründen olmak üzere toplamda L biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Toplam metan üretimi ise 275 L'si perkolasyon tankından 105 L'si kuru fermantasyon reaktöründen olmak üzere toplamda 380 L metan'dır. Üretilen toplam biyogaz ve metan'ın perkolasyon tankı ve kuru fermantasyondan gelen yüzde dağılımları Şekil 4.54'de verilmiştir.



Şekil 4.54 Perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründe biyogaz ve metan üretim yüzdeleri;(a) biyogaz, (b) metan

Şekilde görüldüğü üzere toplamda üretilen biyogazın %82.7'si perkolasyon tankından gelirken, %26.3'ü kuru fermantasyon reaktöründe gözlenmiştir. Aynı şekilde metan üretimlerinde de prosesten elde edilen toplam metanın %80.7 gibi oldukça büyük bir kısmı perkolasyon tankından %19.3'lük kısmı ise kuru fermantasyon reaktöründe gerçekleşmiştir. Sistemden elde edilen biyogaz ve metan verimleri sırasıyla; 597.7 L biyogaz /kg UKM ve 340 L CH4/kg UKM'dir.

4.4.2 Kuru Fermantasyonda KKAOF - YTA Ko-Substrat Etkisi Denemesi

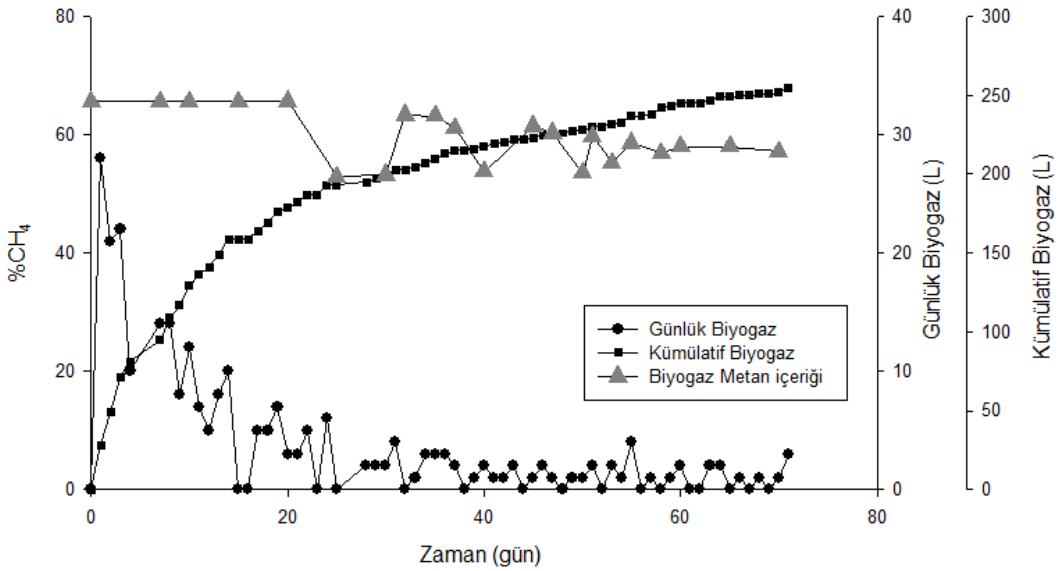
Bu çalışmada YTA ve KKAOF ile kuru anaerobik fermantasyonda biyogaz üretiminde ko-substrat etkisinin gözlenebilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, farklı oranlarda YTA-KKAOF karışımları kullanılarak yapılan ko-substrat BMP çalışmasından elde edilen en iyi karışım oranıyla kuru fermantasyon denemesi gerçekleştirilmiştir. BMP çalışmalarında en iyi sonuç %10 KM'ye sahip ağırlıkça %75 YTA - %25 KKAOF içeren örnekten elde edilmiştir (133 mL CH4/g KM). 16.12.2015 tarihinde kuru fermantasyonda KKAOF parçacık boyutu etkisi denemesinden sonra BMP denemelerinden elde edilen optimum YTA-KKAOF oranına uygun olarak 15 kg YTA ve 5 kg KKAOF (%75 YTA-%25 KKAOF) ile kuru fermantasyon gerçekleştirilmiştir. Kullanılan KKAOF mevsimi temsil eden meyve ve sebze karışımından meydana gelmektedir ve kullanılmadan önce kuru fermantasyonda parçacık boyutu etkisi denemesinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda parçacık boyutu <5 cm olacak şekilde parçalanmıştır.

Parçalanan 5 kg KKAOF, 15 kg YTA ve anaerobik aşı ile karıştırılarak kuru fermantasyon reaktörüne doldurulmuştur.

Perkolasyon tankı içerisinde bir önceki kuru fermantasyon çalışmasından sonra kalan mezofilik inokulum bulunmaktadır ve bu inokulum herhangi bir değişiklik yapılmadan kuru fermantasyonda ko-substrat etkisi denemesinde kullanılmaya devam edilmiştir. Kuru fermantasyon reaktörü işletime alındıktan sonra işletim süresi boyunca perkolasyon tankı içerisindeki anaerobik inokulum günde bir kere 30 saniye kuru fermantasyon reaktörü içerisindeki atık üzerine spreylenmiş ve reaktörden sızan sızıntı suyu perkolasyon tankına geri beslenmiştir. İşletme 70 gün sürmüş ve bu süreç boyunca perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen biyogaz ve biyogaz metan içeriği değerleri takip edilmiştir. Ayrıca kuru fermantasyon reaktöründen sızıp perkolasyon tankına beslenen sızıntı suyundan periyodik olarak örnekler alınmış ve pH, VFA konsantrasyonları, iz metal içerikleri ve amonyum azotu değerleri takip edilmiştir.

- *Kuru fermantasyonda KKAOF-YTA ko-substrat etkisi: perkolasyon tankı performansı*

Kuru fermantasyonda KKAOF-YTA ko-substart etkisi denemesi 70 gün sürmüştür ve bu 70 gün boyunca perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içeriği Şekil 4.55'de verilmiştir.



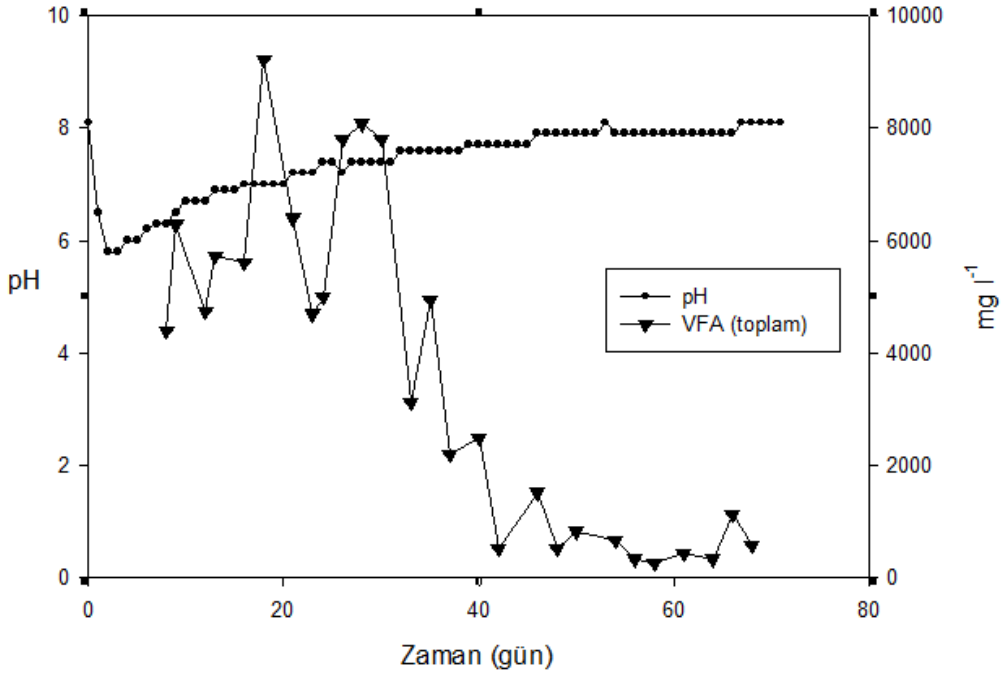
Şekil 4.55 Kuru fermantasyonda ko-substrat etkisinin araştırılması perkolasyon tankı günlük, kümülatif biyogaz değerleri ve biyogaz metan içeriği

Perkolasyon tankı kuru fermantasyon reaktöründen sızan sızıntı suyuyla beslenmektedir. Şekilde de görüleceği üzere işletmenin ilk günlerinde perklasyon tankından oldukça yüksek değerlerde günlük biyogaz elde edilmiştir. Bu durum işletmenin başlangıcında kuru fermantasyon reaktörlerine beslenen YTA ve KKAOF'de halihazırda çözümüş olarak bulunan yüksek konsantrasyonda VFA'ların ve organik monomerlerin spreyleme ile perkolasyon tankına yıkanmış olmasıdır. İşletmenin ilk günlerinde yaklaşık 60 L olan günlük biyogaz üretimleri ilerleyen günlerde sürekli olarak azalmış günlük 0-4 L değerlerine düşmüştür. 70 günlük işletim süreci sonunda perkolasyon tankından içeriğinde ortalama %63,5 metan bulunan 255 L biyogaz ve toplam 162 L metan üretimi elde edilmiştir. Elde edilen biyogaz metan içeriği işletme süresi boyunca %55-65 arasında kalırken inokulum pH değeri ortalama olarak 7.7 değerindedir.

- *Kuru fermantasyonda KKAOF-YTA ko-substrat etkisi denemesi kuru fermantasyon reaktörü: proses performansı ve kimyasal parametreler*

Kuru fermantasyon reaktörü içerisinde gerçekleştirilen kuru anaerobik çürütme prosesinin stabilitesi ve performansının değerlendirilebilmesi amacıyla reaktörden sızarak perkolasyon tankına beslenen sızıntı suyunda bu hatta

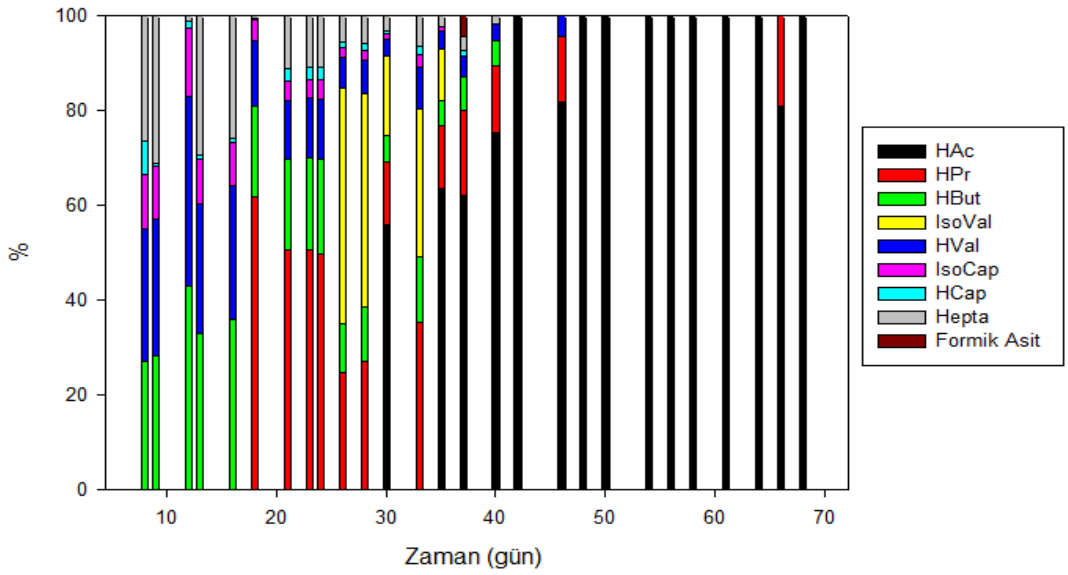
yerleştirilen bir pH probuyla günlük olarak pH değerleri, bu hattan periyodik olarak alınan örneklerde VFA içerikleri, amonyum azotu değerleri ve iz metal içerikleri takip edilmiştir. Şekil 4.56'da sızıntı suyunda gözlenen pH değerleri ve toplam VFA konsantrasyonları verilmiştir.



Şekil 4.56 Kuru fermantasyonda ko-substrat etkisinin araştırılmasında sızıntı suyu pH ve toplam VFA konsantrasyonları

Şekilde görüdüğü üzere ko-substrat denemesinin ilk günlerinde pH değerleri 6'nın altına kadar düşmüş fakat daha sonra hızla yükselerek 10 gün içerisinde 6.5 değerinin üstüne çıkmıştır. Başlangıçta pH değerinde gözlenen bu düşüş kullanılan meyve ve sebze atıklarının 4.5 değerlerinde olan düşük pH özelliğinden kaynaklanmaktadır. Fakat yumurtalık tavuk atığı sahip olduğu yüksek alkalinite ile bu düşük pH değerini on gün gibi kısa bir süre içerisinde 6.5 değerine çıkarmıştır. Ko-substrat uygulaması sızıntı suyu VFA konsantrasyonlarında ise 20. ve 30. günlerde sırasıyla 10000 ve 8000 mg/L değerlerinde VFA birikimleri gözlenmiştir. Bu birikimler dışında sürecin devamıyla beklenildiği üzere VFA değerlerinde zamana bağlı olarak azalma gözlenmş ve 40 gün içinde sızıntı suyu VFA konsantrasyonları 500 mg/L değerlerine düşmüş, 60 günlük proses sonunda ise 300 mg/L değerlerine kadar

düşmüş ve kesikli anaerobik çürütme prosesinin bu noktada bitirilmesine karar verilmiştir. Şekil 4.57‘de sızıntı suyunda VFA içeriklerinin zamana bağlı olarak değişimi verilmiştir.

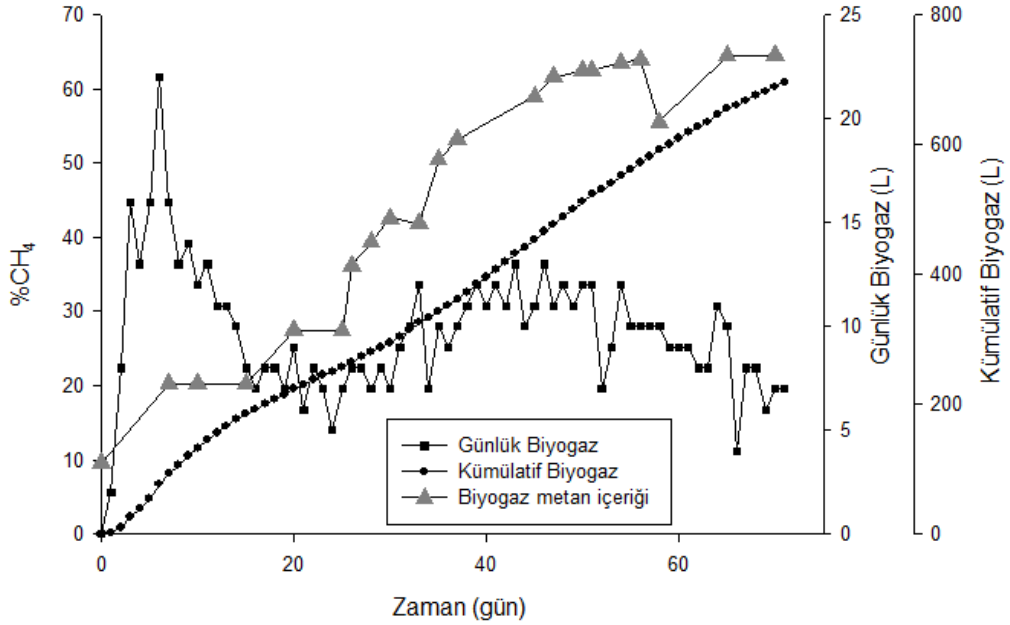


Şekil 4.57 Kuru fermantasyonda ko-substrat etkisinin araştırılmasında sızıntı suyu VFA içerikleri

Şekilde görüldüğü üzere prosesin ilk 30 günü içerisinde sızıntı suyu VFA içeriği genel olarak bütirik asit, heptanoik asit ve valerik asitten oluşmaktadır. Prosesin 15. gününden sonra sızıntı suyu VFA içeriğinde propiyonik asit konsantrasyonu giderek artmıştır. Bu durum ilk 30 gün reaktör içerisinde asidifikasyon bakterileri ve fermentatif mikroorganizmaların baskın olduğunu göstermektedir. İşletmenin 30.gününden itibaren sızıntı suyu içeriğinde yalnızca asetik asit gözlenmiştir. Bu durum ise uçucu yağ asitlerinin asetojen mikroorganizmalar tarafından asetik asite dönüştürüldüğü ve kuru fermantasyon reaktörü içerisinde asetojen ve dolayısıyla metanojen aktivitenin hızlandığını göstermektedir.

- *Kuru fermantasyon reaktörü: biyogaz üretimi*

Şekil 4.58’tde kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günlük ve kümülatif biyogaz değerleri verilmektedir.

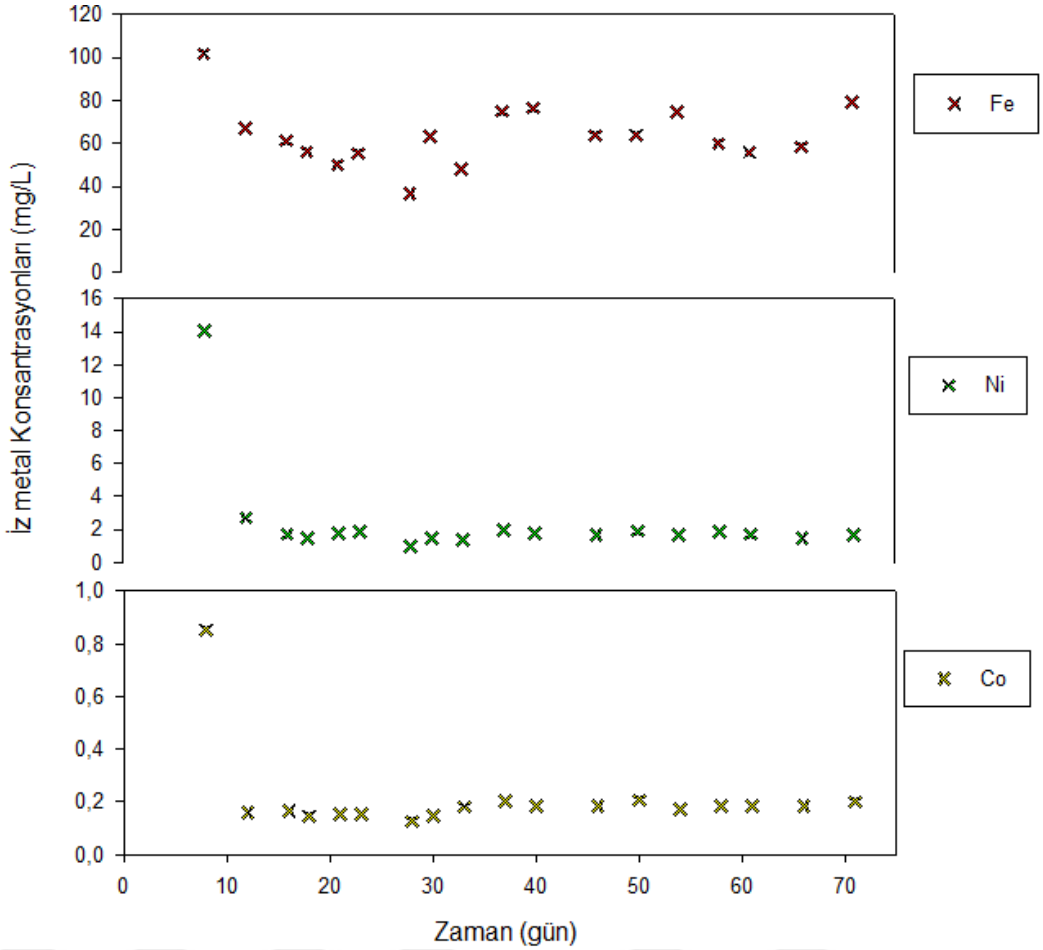


Şekil 4.58 Kuru fermantasyonda ko-substrat etkisinin araştırılmasında kuru ferentasyon reaktörü günlük, kümülatif biyogaz değerleri ve biyogaz metan içeriği

Şekilde görüldüğü üzere kuru fermantasyon reaktöründe biyogaz üretimi prosesi ilk gününde başlamış ve herhangi bir lag faz gözlenmemiştir. Prosesin başlangıcında elde edilen günlük biyogaz değerleri yaklaşık 25 L değerlerine kadar çıkmışken bu değer 15 gün içerisinde 10 L değerlerine kadar düşmüş ve prosesin sonuna kadar günlük 5-10 L biyogaz değerlerinde kalmıştır. Üretilen biyogazın metan içeriği ise başlangıçta %10 değerlerinde iken zamanla yükselerek 35. günde %50 değerinin üzerine çıkmıştır. 70 günlük süreç sonunda kuru fermantasyon reaktöründen toplam 700 L biyogaz ve toplam 300 L metan elde edilmiştir.

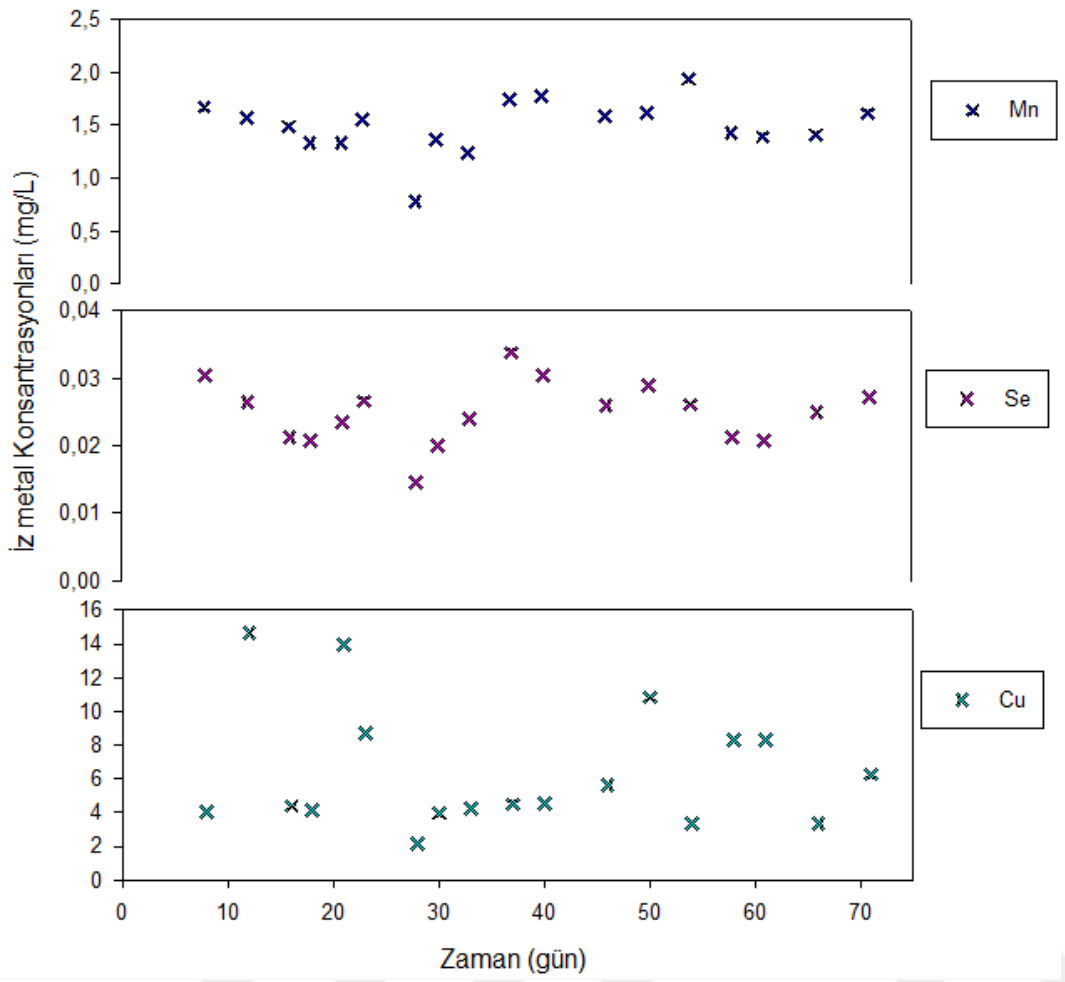
- *Kuru Fermantasyon Reaktörü: İz Metal Değerleri*

Kuru fermantasyon prosesi boyunca iz metal kullanımları ve iz metallerin prosese etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktöründen süzülerek perkolasyon tankına beslenen sızıntı sularında iz metal içerikleri takip edilmiştir. Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda Fe, Ni, ve Co iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.59'da verilmiştir.



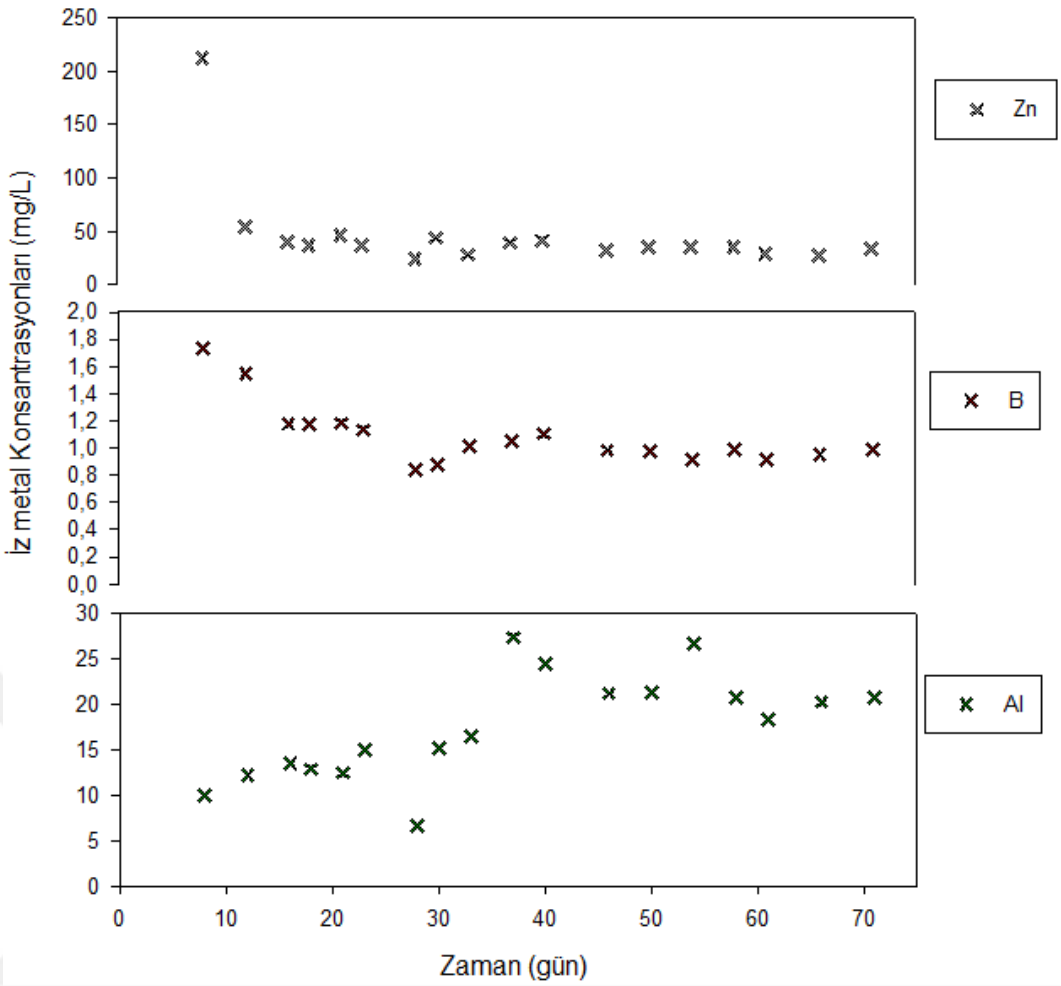
Şekil 4.59 Sızıntı suyu Fe, Ni ve Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Proses süresince sızıntı suyu Fe konsantrasyonunda stabil olmayan artışlar ve azalmalar gözlenmiş prosesin ilk günlerinde 100 mg/L olan sızıntı suyu Fe konsantrasyonları prosesin devamında 80-35 mg/L değerleri arasında değişmiştir. Prosesin başlangıcında sırasıyla 14 mg/L ve 0.86 mg/L konsantrasyonlarında olan Ni ve Co metallerinin oldukça büyük kısımları 8. gün ile 10. günde azalmı ve bu iki metalin prosesin 10. gününde sızıntı suyu konsantrasyonları sırasıyla 2.7 ve 0.16 mg/L değerlerine düşerek prosesin devamında genel olarak bu değerlerde stabil kalmış herhangi bir değişim gözlenmemiştir (Şekil 4.59). Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda Mn, Se, ve Cu iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.60'da verilmiştir.



Şekil 4.60 Sızıntı suyu Fe, Ni ve Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Sızıntı suyu Mn konsantrasyonları prosesin başlangıcından 30. güne kadar genel olarak düşme eğilimindeyken 30. günden sonra Mn birikimi olmuş ya da sızıntı suyu Mn konsantrasyonları sabit kalmıştır. Sızıntı Se konsantrasyonları da prosesin ilk 20 günü azalma eğilimindeyken prosesin 20., 35., 50. ve 70. günlerinde sızıntı suyunda Se birikimi gözlenmiştir. Sızıntı suyu Cu konsantrasyonlarında ise prosesin ilk 30 günü içerisinde 14 mg/L değerlerine yükselen birikimler gözlenirken 20. ve 30. günler arasında 2 mg/L değerlerine kadar düşüş gözlenmiş, sonrasında bu değer 4 mg/L değerlerinde sabit kalmıştır (Şekil 4.61). Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda Zn, B, ve Al iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.62'de verilmiştir.



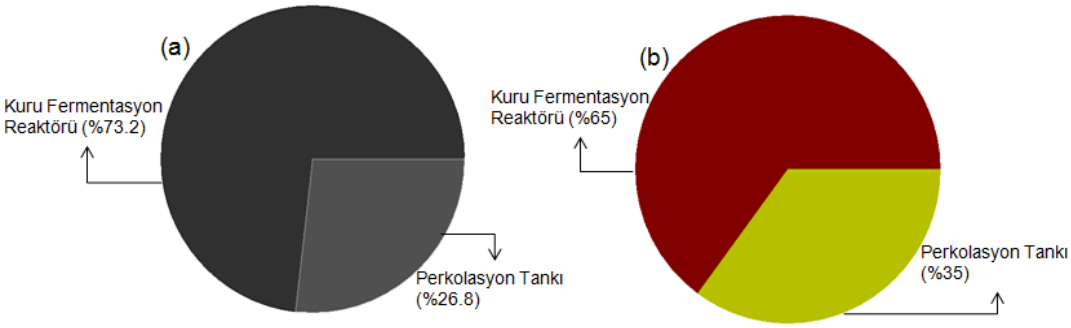
Şekil 4.61 Sızıntı suyu Zn, B ve Al konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Sızıntı suyu Zn knsantrasyonları prosesin başlangıcında 250 mg/L değerlerindeyken ilk günler içinde bu değer 50 mg/l değerlerine kadar düşmüş ve prosesin devamında sızıntı suyunda herhangi bir Zn birikimi gözlenmemiştir. Sızıntı suyu Zn konsantrasyonları 50 mg/L değerinde sabit kalmıştır. Sızıntı suyu B konsantrasyonları ise prosesin ilk 30 günü azalırken burdan sonra genel olarak 1 mg/l değerinde sabit kalmış ve herhangi bir birikim gözlememiştir. Sızıntı suyu Al konsantrasyonları ise sürekli artma eğilimindedir ve proses boyunca kuru fermantasyon reaktörü içinde birikim göstermiştir.

- *Toplam biyogaz ve metan verimleri*

Kullanılan kuru fermantasyon sisteminde biyogaz ve metan üretimleri hem perkolasyon tankı hemde kuru fermantasyon reaktörlerinde gerçekleşmektedir. 15

kg YTA ve 5 kg meyve sebze atıklarıyla gerçekleştirilen ko-substrat denemesinde 70 günlük işletme süreci sonunda perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktörlerinde toplam 955 L biyogaz ve toplam 465 L metan üretimi gözlenmiştir. Şekil 4.63‘te üretilen bu biyogaz ve metanın perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktörlerinden gelen yüzdeleri gösterilmektedir.



Şekil 4.62 Perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktörlerinden elde edilen biyogaz ve metanın dağılımı; (a) biyogaz, (b) metan

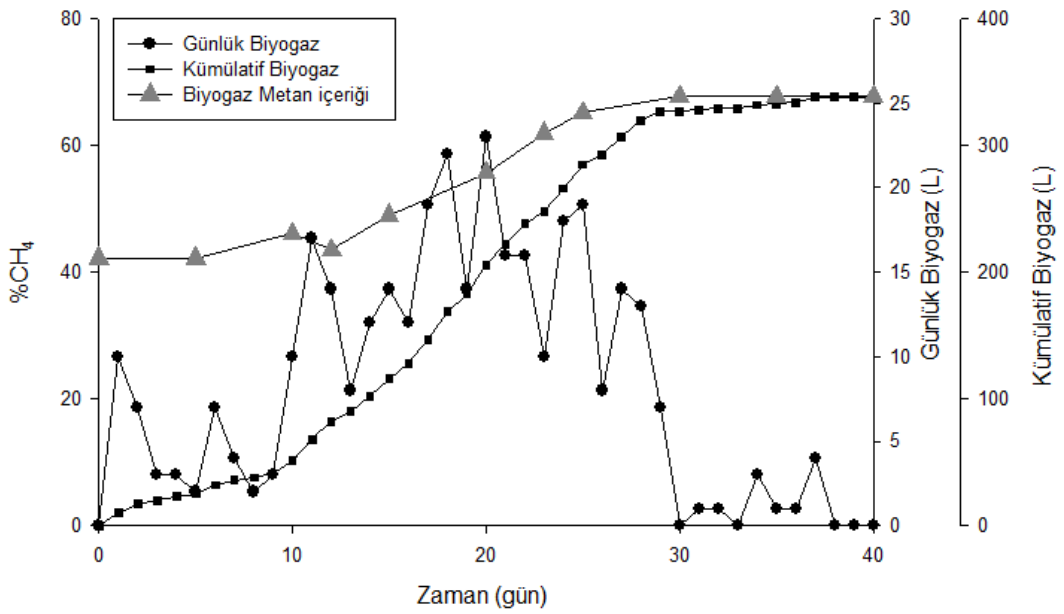
Şekilde görüldüğü üzere üretilen biyogazın yaklaşık %73 ‘ü kuru fermantasyon reaktöründen gelirken yalnızca %26’sı perkolasyon tankından gelmektedir, aynı şekilde metan üretimlerinin de %65’i kuru fermantasyon reaktöründe gerçekleşirken yalnızca %35’i perkolasyon tankında gözlenmiştir. Perkolasyon tankında gözlenen bu düşük biyogaz ve metan performansının sebebi 70 günlük işletim sonunda reaktörlerin temizlenmesi sırasında anlaşıldığı üzere kuru fermantasyon reaktörünün spreyleme sisteminin tıkanmasıdır. Kapalı sistem olduğundan proses sürecinde bu durum farkedilememiştir fakat kuru fermantasyon reaktörü spreyleme ssiteminin tıkanması sonucu perkolasyon tankından reaktör üzerine verimli şekilde aşı spreylemesi yapılamamış dolayısıyla perkolasyon tankına besleme yapılamadığından perkolasyon tankından düşük biyogaz değerleri elde edilmiştir. 70 günlük anaerobik çürütme prosesi sonucunda tüm sistemin biyogaz verimi 307 L biyogaz/ kg UKM, metan verimi ise 150 L CH_4/ kg UKM olarak elde edilmiştir.

4.4.3 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi

Bu çalışmada KKAOF'nin kuru anaerobik çürütmesinde iz metal ilavesinin etkisinin gözlenebilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla küçük ölçekte BMP reaktörlerinde gerçekleştirilen Plackett Burman istatistiksel analiz metodu ile gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen optimum iz metal kombinasyonları kullanılarak kuru fermantasyon reaktörü ve perkolasyon tankına iz metal dozlaması yapılmıştır. Parçacık boyutu etkisi denemesinde elde edilen sonuçlar doğrultusunda meyve sebzeler parçacık boyutu <5 cm olacak şekilde parçalanmış, optimum ortam reçetesine uygun olarak hazırlanan iz metal karışım solüsyonu ve anaerobik inokulum ile karıştırılarak kuru fermantasyon reaktörüne eklenmiştir. Aynı şekilde perkolasyon tankına da çalışma hacmi göz önünde bulundurularak gerkeli optimum konsantrasyonu sağlayacak bir iz metal solüsyonu hazırlanmış ve bu solüsyon prosesin başında perkolasyon tankına beslenmiştir. Kuru anaerobik çürütme prosesi yaklaşık 40 gün sürmüş ve 40 gün boyunca perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen biyogaz ve biyogaz metan içeriği değerleri takip edilmiştir. Ayrıca kuru fermantasyon reaktöründen sızıp perkolasyon tankına beslenen sızıntı suyundan periyodik olarak örnekler alınmış ve pH, VFA konsantrasyonları, iz metal içerikleri, amonyum azotu, alkalinite ve KOİ değerleri takip edilmiştir.

- *KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi : perkolasyon tankı performansı*

Meyve ve sebze atıklarına iz metal ilavesi ile gerçekleştirilen kuru fermantasyon prosesinde perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri Şekil 4.64'de verilmiştir.



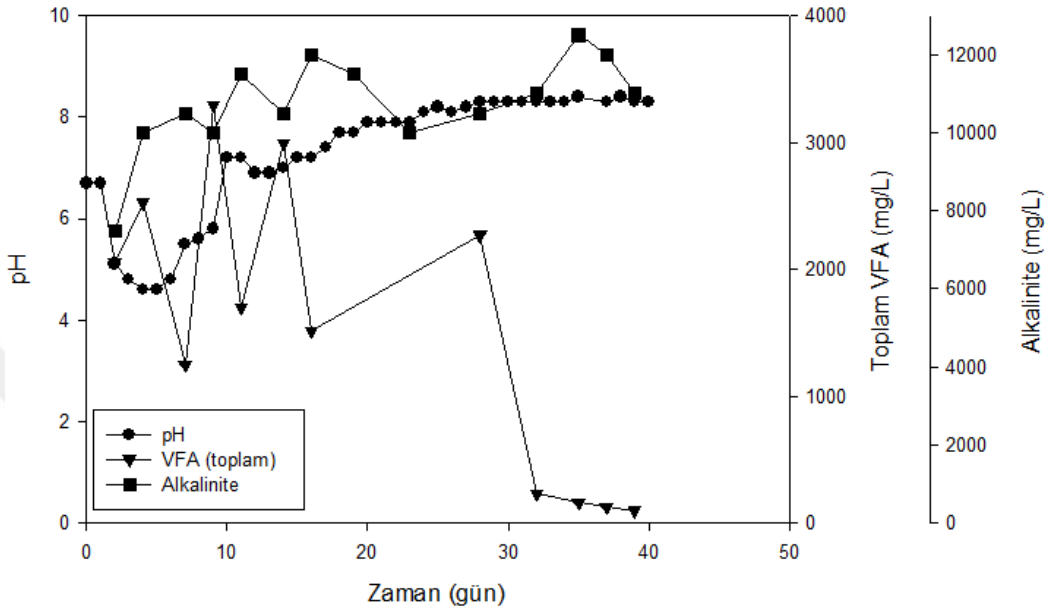
Şekil 4.63 KKAOF ile kuru fermantasyonda iz metal etkisi perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içeriklerinin zamana bağlı değişimi

Şekilde görüldüğü üzere günlük biyogaz üretimleri daha önceki kuru fermantasyon denemelerinden farklı olarak perkolasyon tankında elde edilen günlük biyogaz değerleri başlangıçta düşükken onuncu günden sonra artarak günlük 25 L biyogaz değerlerine kadar yükselmiş ve 30. günden itibaren gaz üretimleri günlük 0-5 L biyogaz değerlerine düşmüştür. Kümülatif biyogaz değerleri değerlendirildiğinde biyogaz üretiminin başlangıçta yavaş başladığı fakat prosesin 10. günü ile 30. günü arasında 20 günlük hızlı bir logaritmik fazla biyogaz üretiminin gerçekleştiği ve durgun faza geçildiği görülmektedir. Biyogaz metan içeriği değerleri ise başlangıçta % 43 değerlerinde iken bu değer proses ilerledikçe hızla artmış ve 15.günden itibaren %50 değerlerine 25. günde %65 değerine çıkmış ve süreç sonuna kadar bu değerde kalmıştır. 40 günlük işletme sonucunda perkolasyon tankından toplam 338 L biyogaz ve 181 L metan üretimi elde edilmiştir.

- *Kuru fermantasyon reaktörü: proses performansı ve kimyasal parametreler*

Kuru fermantasyon reaktörü içerisinde gerçekleştirilen kuru anaerobik çürütme prosesinin stabilitesi ve performansının değerlendirilebilmesi amacıyla

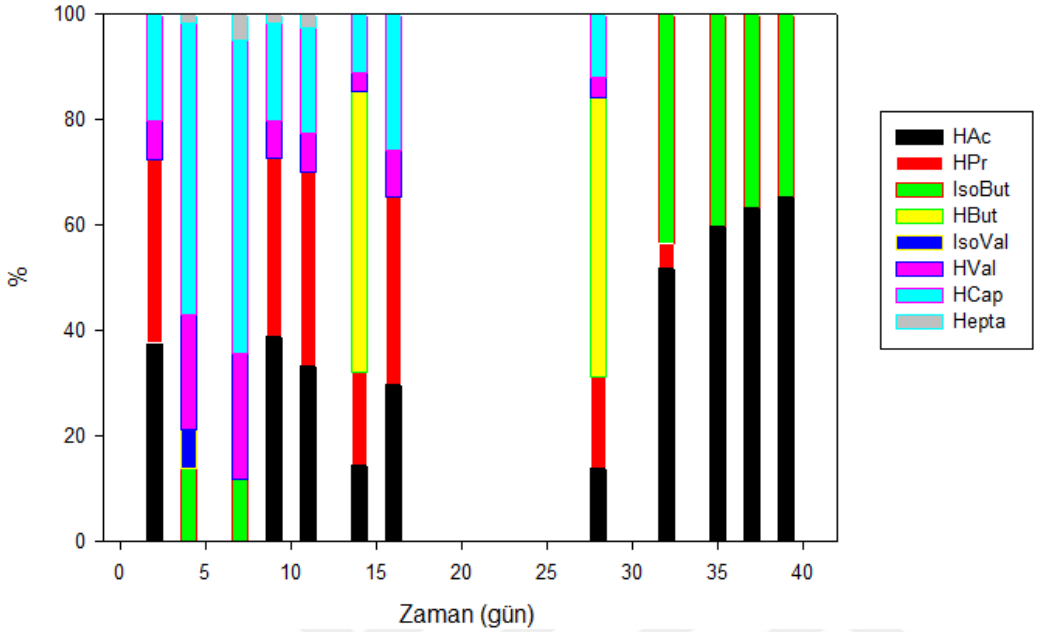
reaktörden sızarak perkolasyon tankına beslenen sızıntı suyunda bu hatta yerleştirilen bir pH probuyla günlük olarak pH değerleri, bu hattan periyodik olarak alınan örneklerde VFA içerikleri, amonyum azotu değerleri, alkalinite, KOİ ve iz metal içerikleri takip edilmiştir. Şekil 4.65'te sızıntı suyunda gözlenen pH değerleri, toplam VFA konsantrasyonları ve alkalinite değerleri verilmiştir.



Şekil 4.64 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu pH, toplam VFA ve alkalinite değerleri

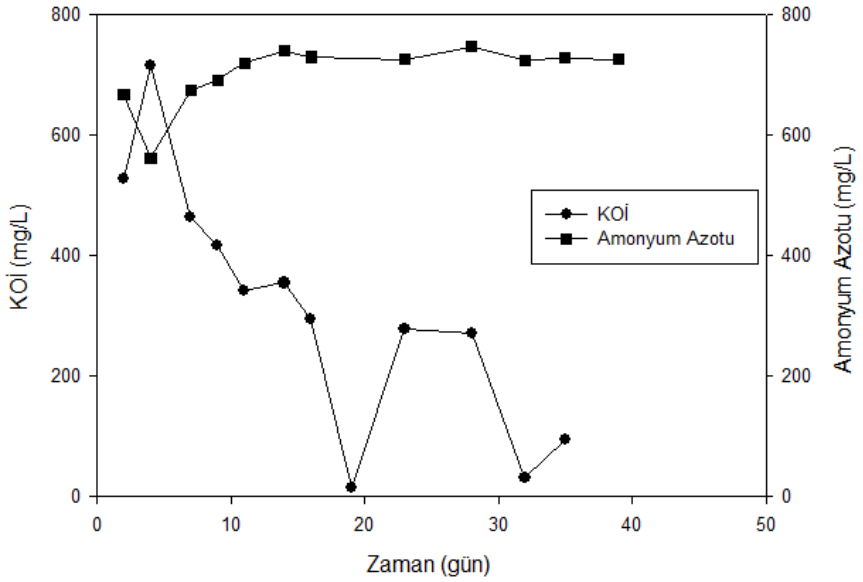
Sızıntı suyu pH değerleri prosesin başlangıcında 6.7 iken ilk beş gün içerisinde 4.6 değerlerine kadar düşmüş sonrasında kuru fermantasyon reaktörü içerisinde anaerobik çürütme prosesinin ilerlemesiyle bilrikte tekrar yükselmiş ve 10. günde 7.2 değerlerine yükselmiştir. Prosesin devamında ise sızıntı suyu pH'sı 8.3 değerine kadar yükselmiştir. Prosesin başlangıcında düşük olan alkalinite değeri ise hızla yükselmiş ve proses boyunca 10000 mg/L değerinin üzerinde kalmıştır ve düşük pH'nın hızlı bir şekilde tamponlanmasını sağlamıştır. Sızıntı suyu içerisinde bulunan toplam VFA'lar ise stabil bir şekilde harcanamamaış ve proses süresince VFA brikimleri gözlenmiştir. 10. ve 14. günlerde VFA değerleri sırasıyla 3300 ve 3000 mg/L değerlerine yükselmiştir. 28. günde 2300 mg/L değerinde gözlenen toplam VFA değerleri dört gün içerisinde oldukça hızlı bir şekilde düşmüş ve 200 mg/L değerlerine ulaşmıştır. 39 günün sonunda sızıntı suyu toplam VFA konsantrasyonları 100 mg/l değerine düşmüştür. Sızıntı

suyunda VFA içeriklerinin zamana bağlı olarak değişimi ise Şekil 4.66'da verilmiştir.



Şekil 4.65 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu VFA kompozisyonu

Şekilde görüldüğü üzere proses başlangıcında sızıntı suyu VFA konsantrasyonları içerisinde asetik asit, valerik asit, propiyonik asit ve kaproik asitten oluşan bir dağılım vardır. Prosesin 9. gününe kadar VFA içeriğinde asetik asit görülmemiş VFA içerikleri büyük bir çoğunluğu kaproik asit olmak üzere valerik asit ve bütirik asitten oluşmuştur. Kuru fermantasyon reaktörü içinde anaerobik çürütme prosesinin ilerlemesi ve metanlaşmanın artması ile birlikte sızıntı suyu VFA'ları içerisinde 9. günden sonra tekrar asetik asit gözlenmeye başlamıştır. 30. günden sonra sızıntı suyu VFA içeriğinde yalnızca bütirik asit ve asetik asit gözlenmeye başlamıştır ve asetik asit konsantrasyon yüzdeleri proses sonuna kadar artmıştır. Kuru anaerobik fermantasyon sürecinde amonyumdan kaynaklanan bir inhibisyon olup olmadığının anlaşılabilmesi amacıyla sızıntı suyunda amonyum azotu konsantrasyonları kontrol edilmiştir. Aynı zamanda kuru anaerobik fermantasyon proses performansının takip edilebilmesi amacıyla sızıntı suyunda KOİ konsantrasyonları da takip edilmiştir ve zamana bağlı olarak sızıntı suyunda amonyum azotu ve KOİ konsantrasyonları değişimi Şekil 4.67'de verilmiştir.

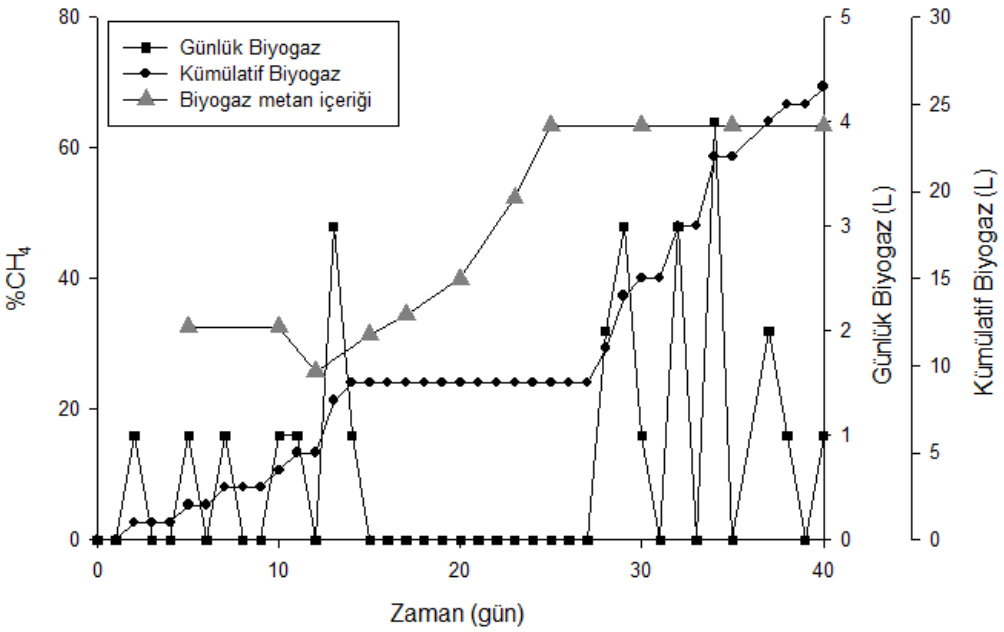


Şekil 4.66 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu KOİ ve amonyum azotu konsantrasyonları

Sızıntı suyu KOİ değerleri proses ilerledikçe azalma göstermiştir ve kuru fermantasyon reaktörü içerisinde herhangi bir KOİ birikimi gözlenmemiştir. Proses başlangıcında 400 mg/L değreinde olan sızıntı suyu KOİ değeri kuru fermantasyon reaktörü içerisinde hidrolizin gerçekleşmesi ile 750 mg/L yükselmiş ve bundan sonraki süreçte sürekli olarak azlam göstermiştir. Amonyum azotu değerleri ise prosesin başında bir miktar azalma gösterse de proses boyunca genellikle 600 mg/L değerlerinin üzerinde kalmıştır ve amonyum azotu birikiminden kaynaklı herhangi bir inhibisyon ortaya çıkmamıştır.

- *Kuru fermantasyon reaktörü: biyogaz üretimi*

Meyve ve sebze atıkları ile kuru fermantasyonda iz metal ilavesi etkisinin gözlenmesi amacıyla gerçekleştirilen ve 40 gün süren çalışmada kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri Şekil 4.68'de verilmiştir.

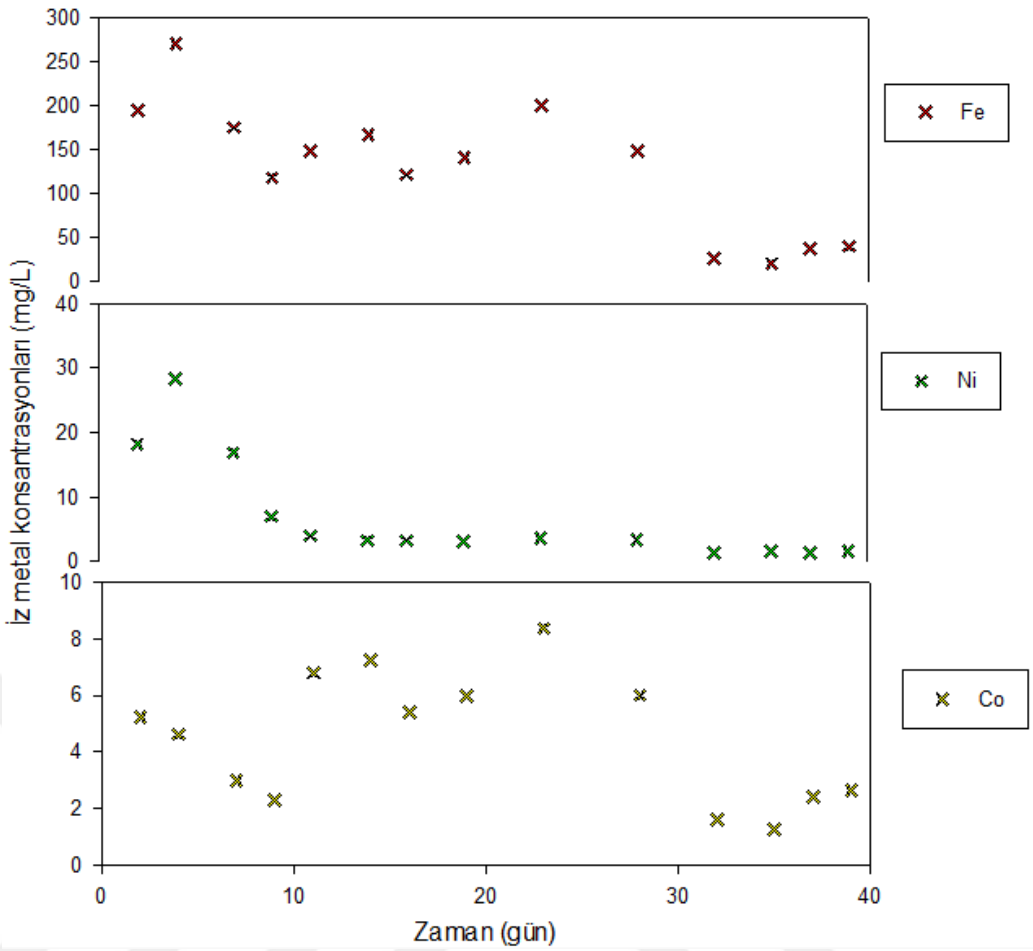


Şekil 4.67 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal etkisi kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içeriklerinin zamana bağlı değişimi

Gerçekleştirilen çalışmada kuru fermantasyon reaktöründe ortaya çıkan gaz kaçağı problemi nedeniyle kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günlük ve kümülatif biyogaz değerleri doğru olarak gözlenememiştir. Fakat tepe gazından alınan örneklerde biyogaz içeriği takip edilmiş ve ilk günlerde %32 değerlerinde olan biyogaz metan içeriği prosesin 23. gününde %52 değerine , 25. gününde ise %65 değerlerine kadar yükselmiş ve sürecin devamında bu değerlerde kalmıştır. 40 günlük sürecin sonunda iz metal ilavesi yapılan kuru fermantasyon reaktöründe toplam 26 L biyogaz elde edilebilmişken metan değerleri de 14 L'de kalmıştır.

- *Kuru fermantasyon reaktörü: iz metal değerleri*

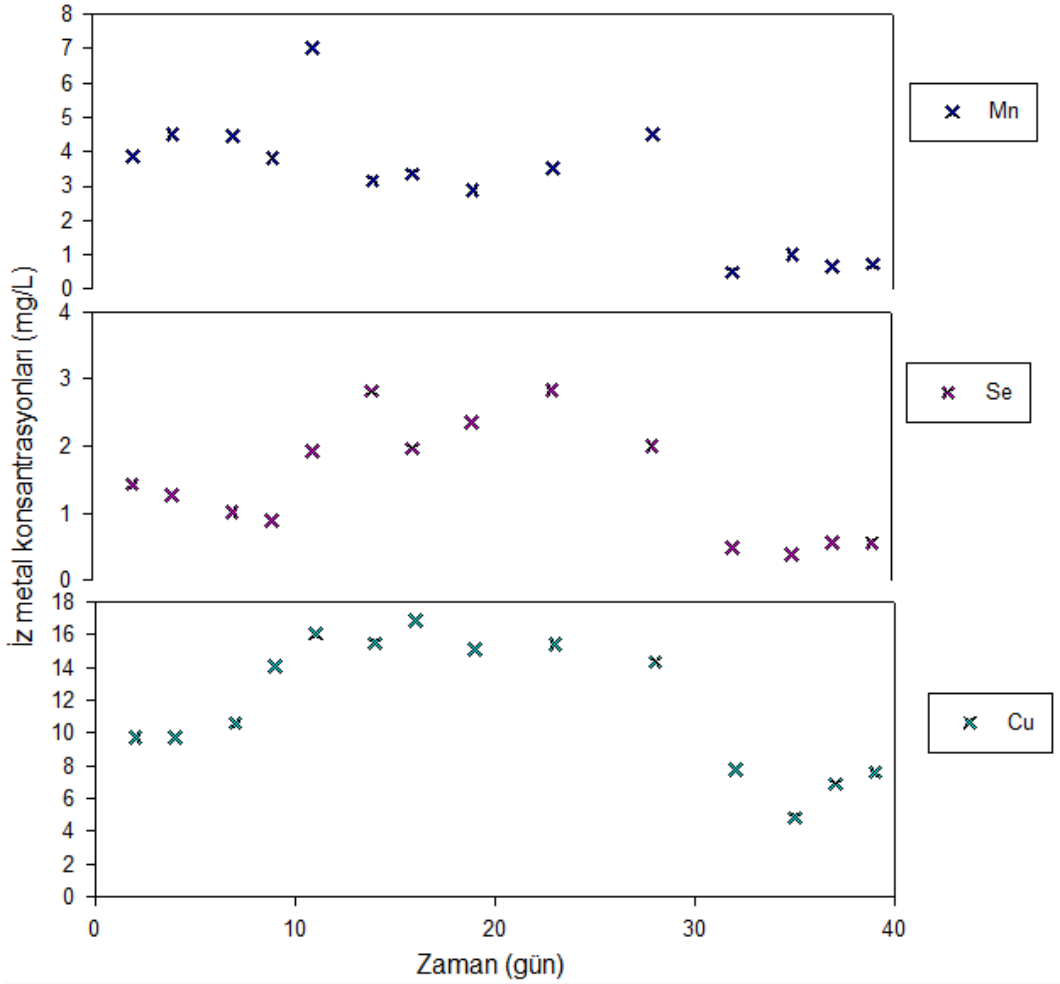
Kuru fermantasyon prosesi boyunca iz metal kullanımları ve iz metallerin prosese etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktöründen süzülerek perkolasyon tankına beslenen sızıntı sularında iz metal içerikleri takip edilmiştir. Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda Fe, Ni, ve Co iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.69'da verilmiştir.



Şekil 4.68 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu Fe, Ni, ve Co metalleri derişimleri

Sızıntı suyu Fe metali değişimi prosesin ilk günlerinde 200 mg/L olan Fe metali derişimleri kuru fermantasyon rreaktörü içerisinde ortaya çıkan birikim sonucu 270 mg/L değerlerine yükselmiştir. Fakat porsesin devamında sızıntı suyu Fe konsantrasynları sürekli olarak azlam göstermiş ve kuru fermantasyon reaktörü içerisinde daha yüksek bir birkim gözlenmemiştir. Prosesin sonunda ise sızıntı suyu Fe metali konsatrasyonları 20 mg/L değerlerine kadar düşmüştür. Benzer şekilde başlangıçta 20 mg/L olan sızıntı suyu Ni konsantrasyonları ilk önce birikim göstererek yükselmiş prosesin devamında ise sürekli olarak azalmıştır. Prosesin 11. gününde 4 mg/L değerine düşen sızıntı suyu Ni konsantrasyonları prosesin 32. gününde 1.5 mg/L değerine düşmüştür. Sızıntı suyu Co konsantrasyonları ise prosesin ilk 10 günü içerisinde düşme eğilimindeyken, 10. Ve 30. günler arasında birikim göstermiş ve sızıntı suyu Co konsantrasyonları 8 mg/L değerine kadar artmış prosesin 30. gününden sonra sızıntı suyu Co değerleri

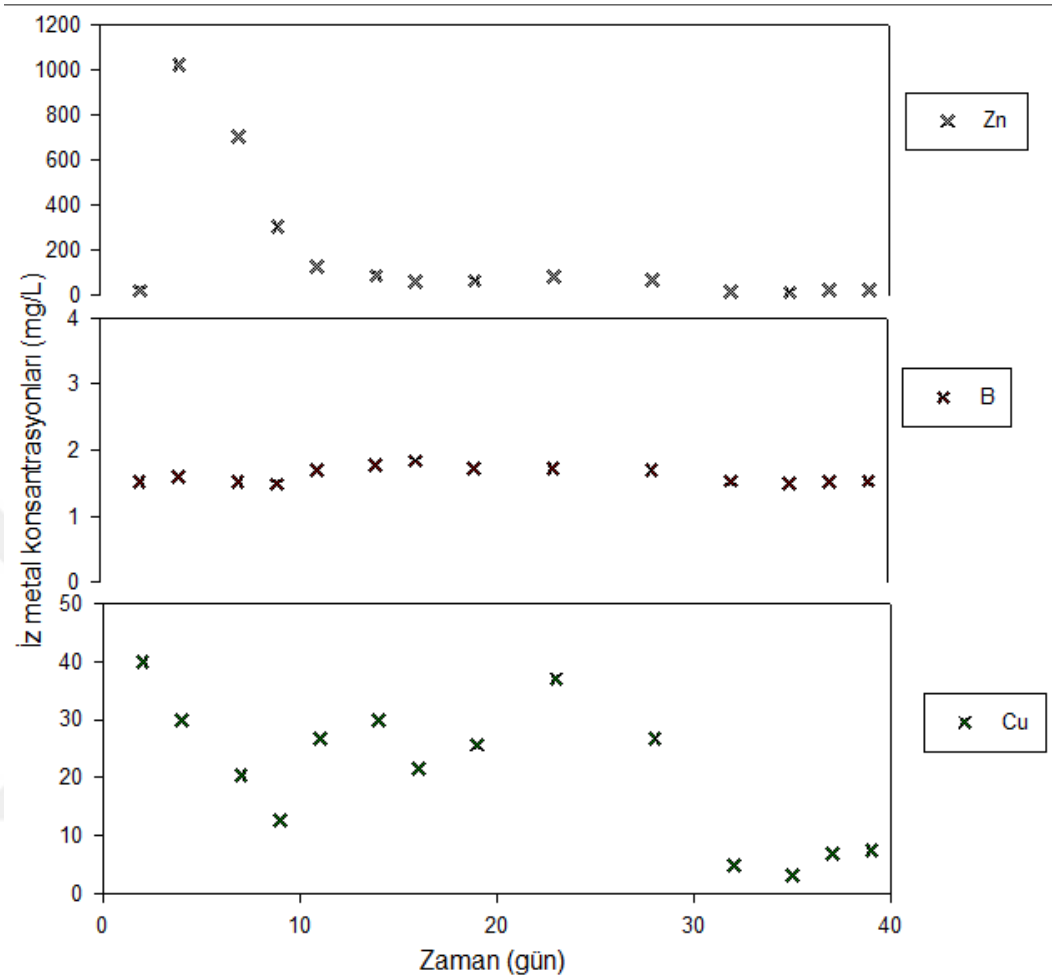
tekrar 2 mg/L değerlerine düşmüş ve proses sonuna kadar bu değerlerde kalmıştır(Şekil 95). Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda Mn, Se, ve Cu iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.70'de verilmiştir.



Şekil 4.69 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu Mn, Se, ve Cu metalleri derişimleri

Proses başlangıcında 4 mg/L değerlerinde gözlenen sızıntı suyu Mn konsantrasyonları prosesin 11. gününde 7 mg/L değerlerine kadar yükselmiştir. Prosesin 11. ve 28. günleri arasında genel olarak birikme eğiliminde olan sızıntı suyu Mn değerleri prosesin 32. gününden sonra 0.5 mg/L değerlerine düşmüştür. Benzer şekilde sızıntı suyu Se ve Cu konsantrasyonları da prosesin 10. ve 30. günleri arasında birikim gösterirken 30. günden sonra azalarak sırasıyla 0.5 ve 5 mg/l değerlerine düşmüştür. Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda

Zn, B, ve Al iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.71'de verilmiştir.

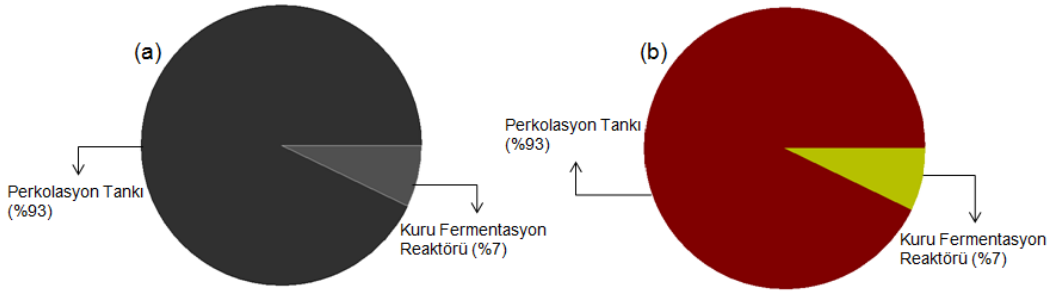


Şekil 4.70 KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu Zn, B, ve Al metalleri derişimleri

Prosesin başlangıcında 21.5 mg/L olan sızıntı suyu Zn konsantrasyonları 4. günde 1023 mg/L değerine kadar yükselerek oldukça yüksek konsatrasyonlarda birikim göstermiştir. Prosesin devamında hızla azalan Zn konsantrasyonları 32. güne gelindiğinde 15 mg/L dğerlerine kadar düşmüştür. Proses süresince sızıntı suyu B konsantrasyonlarında önemli bir değişim gözlenmemiş 1.5-1.8 mg/L arasında kalmıştır. Sızıntı suyu Cu konsantrasyonları ise başlangıçta 40 mg/L değerlerinden ilk 10 gün içerisinde 12.5 mg/l değerine kadar düşmüş fakat prosesin 30. gününe kadar brikim götererek 20- 36 mg/L değerlerinde kalmıştır. Prosesin 30. gününden sonra tekrar 3 mg/l değerlerine düşmüştür.

➢ *Toplam biyogaz ve metan verimleri*

10 kg meyve ve sebze atığı ile kuru fermantasyonda iz metal ilavesi etkisinin gözlenmesi amacıyla gerçekleştirilen ve 40 gün süren çalışmada perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründen toplamda 364 L biyogaz ve 195 L metan üretimi gözlenmiştir.



Şekil 4.71 Perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktörlerinden elde edilen biyogaz ve metanın dağılımı; (a) biyogaz, (b) metan

Şekil 4.72' de görüldüğü üzere üretilen biyogazın %93 'ü perkolasyon tankından gelirken yalnızca %3'ü kuru fermantasyon reaktöründen gelmektedir, metan üretimlerinin de % dağılımları biyogaz üretimleriyle aynı şeklide gerçekleşmiştir. Kuru fermantasyon reaktöründe ortaya çıkan gaz kaçağından dolayı biyogaz ve metan üretim değerleri çok düşük kalmıştır. 40 günlük kuru anaerobik çürütme prosesi sonucunda tüm sistemin biyogaz verimi 364 L biyogaz/ kg UKM, metan verimi ise 195 L CH4/ kg UKM olarak elde edilmiştir.

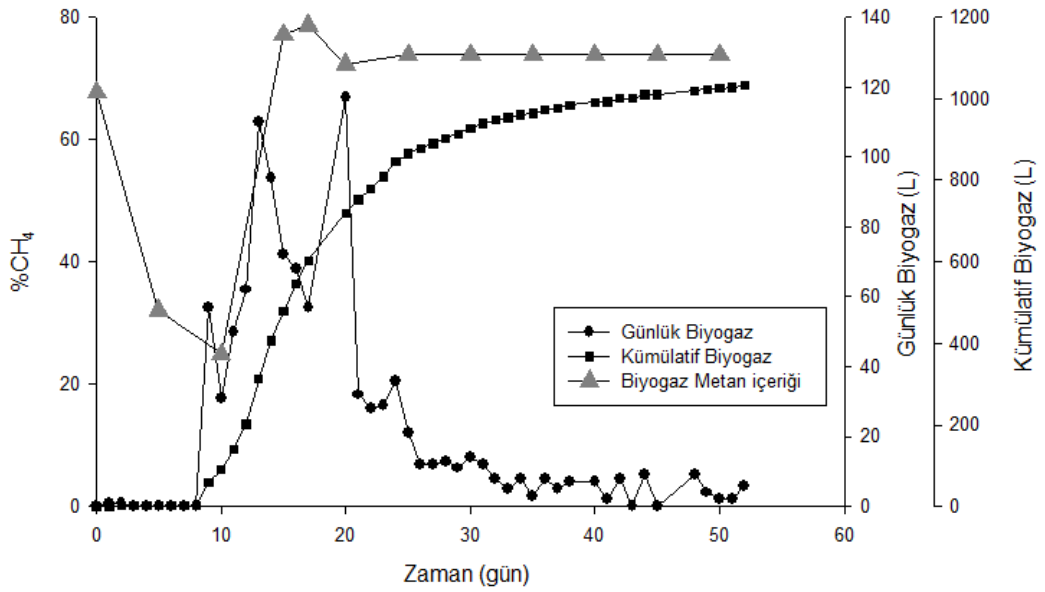
4.4.4 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi

Bu çalışmada KKAOF-YTA ile gerçekleştirilen ko-substrat kuru anaerobik çürütme prosesinde iz metal ilavesinin proses stabilitesi ve performansı üzerine etkilerinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Plackett Burman istatistiksel analiz metodundan elde edilen optimum iz metal kombinasyonları perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktörüne eklenerek kuru fermantasyon gerçekleştirilmiştir. Parçacık boyutu etkisi denemesinde elde edilen sonuçlar doğrultusunda 5 kg meyve ve sebze atıkları parçacık boyutu <5 cm olacak şekilde

parçalanmış, 15 kg YTA, optimum ortam kombinasyonuna uygun olarak hazırlanan iz metal karışım solüsyonu ve anaerobik inokulum ile karıştırılarak kuru fermantasyon reaktörüne eklenmiştir. Aynı şekilde perkolasyon tankına da çalışma hacmi göz önünde bulundurularak gerkeli optimum konsantrasyonu sağlayacak bir iz metal solüsyonu hazırlanmış ve bu solüsyon prosesin başında perkolasyon tankına beslenmiştir. Kuru anaerobik çürütme prosesi yaklaşık 52 gün sürmüş ve 52 gün boyunca perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen biyogaz ve biyogaz metan içeriği değerleri takip edilmiştir. Ayrıca kuru fermantasyon reaktöründen sızıp perkolasyon tankına beslenen sızıntı suyundan periyodik olarak örnekler alınmış ve pH, VFA konsantrasyonları, iz metal içerikleri, amonyum azotu ve KOİ değerleri takip edilmiştir.

- *KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi: perkolasyon tankı performansı*

Meyve ve sebze atıkları ve YTA ile gerçekleştirilen ko-substrat kuru anaerobik fermantasyonunda iz metal ilavesinin etkisinin gözlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışma sonucunda perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri Şekil 4.73’te verilmiştir. Şekil 98'de görüldüğü üzere prosesin ilk haftasında perkolasyon tankında gaz üretimi gözlenmemiştir. Biyogaz metan içeriği ise başlangıçta %67 iken ilk on gün içerisinde %25 değerlerine kadar düşmüştür. Kuru fermantasyon reaktöründen alınan sızıntı suyunun perkolasyon tankına beslendiği borulama hattında yumurtalık tavuk atıklarının içinde bulunan mermer tozu parçalarından kaynaklanan tıkanıklık sonucunda kuru fermantasyon reaktöründen alınan sızıntı suyunun perkolasyon tankına beslenemediği anlaşılmıştır.



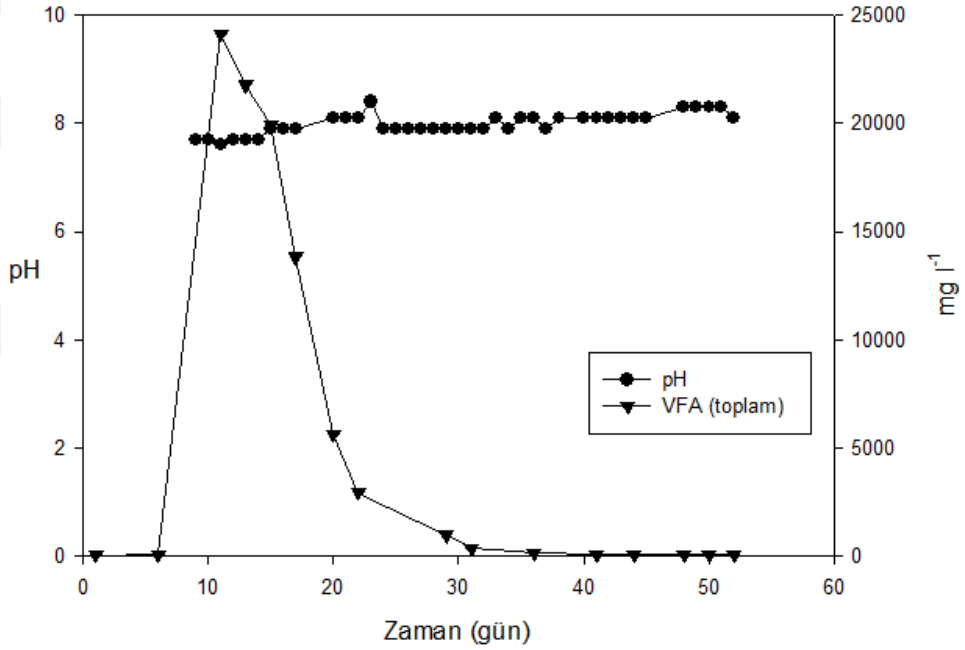
Şekil 4.72 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyon prosesinde iz metal ilavesi etkisi denemesi perkolasyon tankından elde edilen günlük, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri

Tıkanıklığın giderilmesiyle prosese devam edilmiştir. Sızıntı suyunun tekrar perkolasyon tankına beslenmesiyle beş gün içinde biyogaz metan içeriği tekrar %80 değerine yükselmiştir. Günlük biyogaz üretimleri 100 L'ye kadar çıkmıştır. 20 gün içerisinde oldukça yüksek değerlerde günlük biyogaz üretimleri gerçekleşmiş 20 günden sonra günlük biyogaz üretim değerleri 20 L'ye düşmüş 30.günden itibaren 10 L değerinin altına düşmüştür. 8. günden sonra sızıntı suyunun perkolasyon tankına beslenmesiyle perkolasyon tankında hızlı bir şekilde biyogaz üretimi gözlenmiş prosesin 8 ile 30.günleri arasında biyogaz üretiminde hızlı bir logaritmik faz gözlenmiş ve daha sonra biyogaz üretimi yavaşlayarak stabil faza geçilmiştir. 52 günlük proses süresi sonunda perkolasyon tankında toplam 1033 L biyogaz, 708 L metan üretimi gözlenmiştir.

- *Kuru fermantasyon reaktörü: proses performansı ve kimyasal parametreler*

KKAOF- YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesinin proses performansı ve stabilitesi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktörü, parçacık boyutu <5 cm olacak şekilde parçalananan 5 kg meyve ve sebze atığı ve 15 kg YTA anaerobik inokulum ile karıştırılarak

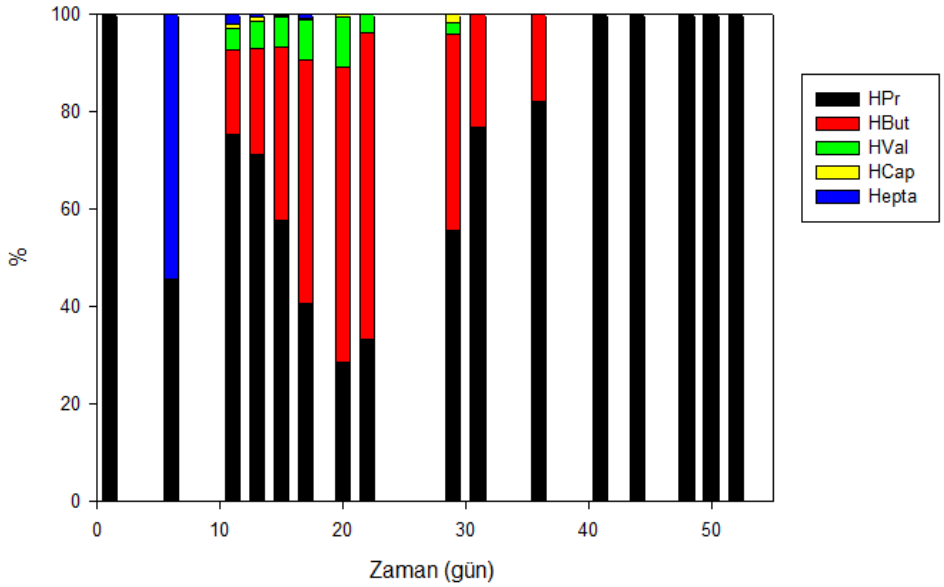
doldurulmuştur. Perkolasyon tankında bulunan anaerobik inokulum günde bir kere kuru fermantasyon reaktörü içinde bulunan KKAOF ve YTA karışımı üzerine 30 saniye boyunca spreylenmiştir. Kuru fermantasyon prosesi performansı ve stabilitesi gözlenebilmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktörü içinden süzülerek perkolasyon tankına beslenen sızıntı suyundan periyodik olarak örnek alınmış ve VFA içerikleri, KOİ ve amonyum azotu analiz edilmiştir. Ayrıca bu hatta yerleştirilen bir pH probu ile günlük olarak sızıntı suyu pH değeri takip edilmiştir. Şekil 4.74'de sızıntı suyu toplam VFA ve pH değerleri verilmiştir. YTA'nın etkisi ile oldukça koyu renkte olan sızıntı suyunda renk değişimleri gözlenemediğinden alkalinite analizi uygulanamamıştır.



Şekil 4.73 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu pH ve toplam VFA değerleri

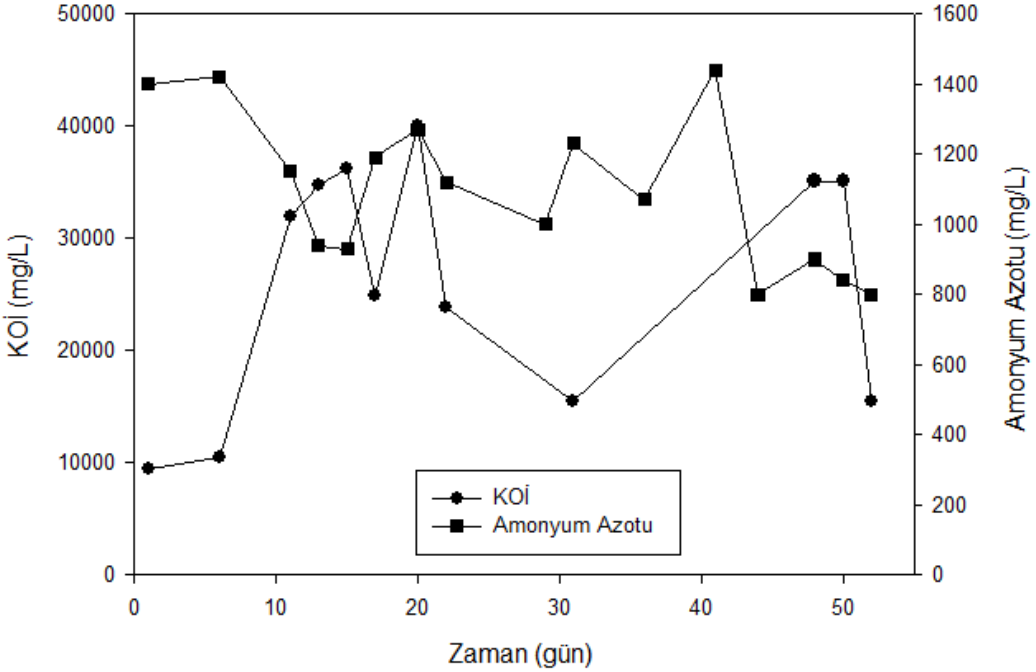
Prosesin ilk 8 günü içerisinde perkolasyon tankı geri besleme hattında yaşanan tıkanma probleminden dolayı sızıntı suyu pH değerleri ölçülememiştir. 8. günden sonra sızıntı suyu pH değerleri 7.7 ile başlayarak artmış ve en çok 8.3 değerine kadar yükselmiştir. pH değerlerinde herhangi bir düşüş gözlenmemiştir. Sızıntı suyunda tıkanmadan dolayı kuru fermantasyon reaktörü içerisinde biriken ve 25000 mg/l değerlerine kadar çıkan yüksek toplam VFA konsantrasyonları gözlenmiştir (Şekil 100). Fakat tıkanıklık giderildikten sonra bu yüksek VFA konsantrasyonları hızla düşmüş ve proses süreci boyunca sızıntı suyunda hiçbir

VFA brikimi gözlenmemiştir. Prosesin 10. günü ile 30. günü arasında 20 gün içinde sızıntı suyunda bulunan tüm VFA konsantrasyonu hızlı bir şekilde tüketilmiştir. Sızıntı suyu toplam VFA değerleri 31. günde 362 mg/L değerine 44. günde ise 50 mg/L değerlerine düşmüştür. Bu durum kuru fermantasyon reaktörü içerisinde gerçekleşen anaerobik çürütme prosesinin bittiğini göstermektedir. Sızıntı suyunda bulunan VFA'ların kimyasal kompozisyonu ise Şekil 4.75'de verilmiştir.



Şekil 4.74 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu VFA kompozisyonu

Prosesin başlangıcında sızıntı suyu içeriğinde en yüksek konsantrasyona sahip VFA propiyonik asittir. Tüm süreç boyunca sızıntı suyunda propiyonik asit miktarları yüksek oranlarda gözlenmiştir. Prosesin ilerlemesiyle 10. günden itibaren VFA içeriğinde sürekli artan oranlarda bütirik asit gözlenmeye başlamıştır. Fakat prosesin 40. gününden itibaren VFA içeriğinde yalnızca propiyonik asit gözlenmiştir. Kuru anaerobik fermantasyon sürecinde amonyumdan kaynaklanan bir inhibisyon olup olmadığının anlaşılabilmesi amacıyla sızıntı suyunda amonyum azotu konsantrasyonları kontrol edilmiştir. Aynı zamanda kuru anaerobik fermantasyon proses performansının takip edilebilmesi amacıyla sızıntı suyunda KOİ konsantrasyonları da takip edilmiştir ve zamana bağlı olarak sızıntı suyunda amonyum azotu ve KOİ konsantrasyonları değişimi Şekil 4.76'da verilmiştir.

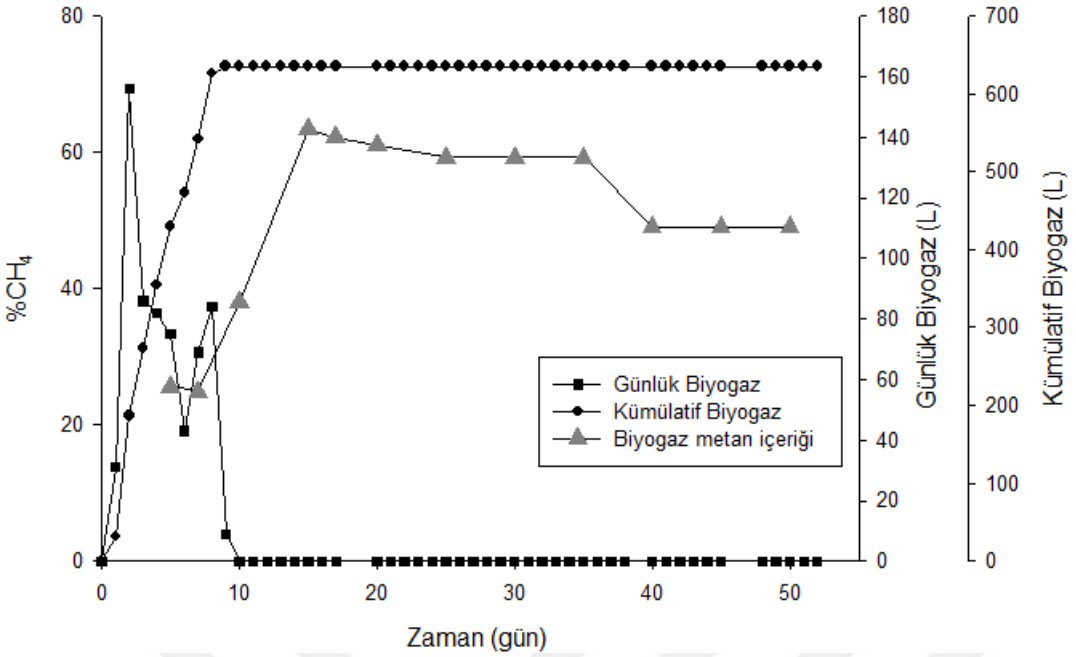


Şekil 4.75 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi sızıntı suyu KOİ ve amonyum azotu konsantrasyonları

Sızıntı suyu KOİ değerleri prosesin başlangıcında beklendiği üzere artış gözstermiştir. Prosesin ilk günlerinde 10000 mg/L olan KOİ konsantrasyonları prosesin 20. Gününde 40000 mg/L değerinde pik göstermiştir. 20. günden sonra düşen sızıntı suyu KOİ değerlerinde prosesin 48. ve 50. günlerinde 35000 mg/L konsantrasyonlarında birikim gözlenmiştir. 52. günde ise 15000 mg/L değerine düşmüştür. Amonyum azotu değerleri ise proses süreci boyunca 800-1500 mg/L arasında gözlenmiştir ve herhangi bir inhibisyon açığa çıkarmadığı düşünülmektedir.

- *Kuru fermantasyon reaktörü: biyogaz üretimi*

KKAOF ve YTA ile gerçekleştirilen kuru fermantasyon prosesi 52 gün sürmüş ve bu 52 günlük süreçte kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günlük, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri Şekil 4.77'de verilmiştir.

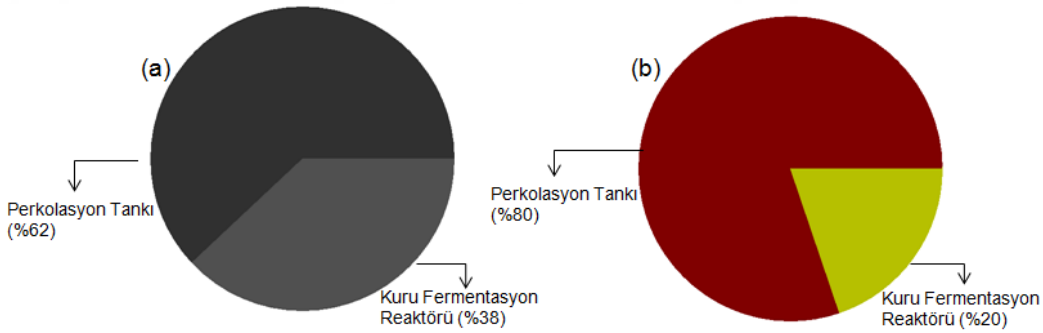


Şekil 4.76 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi kuru fermantasyon reaktörü günlük ve kümülatif biyogaz değerleri ile biyogaz metan içerikleri

Kuru fermantasyon reaktöründen süzüleren sızıntı suyunun perkolasyon tankına geri beslendiği hatta meydana gelen tıkanmadan dolayı günlük spreylemelerin yapıldığı sürelerde kruru fermantasyon reaktörü içerisinde hacim sıkışmasından kaynaklı olarak proses başlangıcında kuru fermantasyon reaktöründe yüksek miktarlarda günlük biyogaz üretim değerleri gözlenmiştir. Fakat tıkanıklığın giderilmesiyle birlikte kuru fermantasyon reaktöründe üretilen biyogaz kaçak nedeniyle ölçülememiştir. Günlük ve kümülatif biyogaz değerleri ölçülememiş olmasına rağmen kuru fermnatasyon reaktörü tepe gazından alınan örneklerde metan içerileri takip edilerek metanlaşme gözlenmeye çalışılmıştır. Proses başlangıcında %25 değerlerinde olan biyogaz metan içeriği 15 gün içerisinde hızla artaratk % 63 değerine kadar yükselmiştir. Prosesin başlangıcında kuru fermantason reaktörü içerisinde metanlaşma oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmesine rağman proses ilerledikçe kuru fermnatasyon reaktörü biyogaz metan içeriği prosesin 40. gününde %50 değerine düşmüş ve proses sonuna kadar bu değerlerde kalmıştır.

- *Toplam biyogaz ve metan verimleri*

KKAOF- YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesinin proses performansı ve stabilitesi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmada perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründen 1035 L'si perkolasyon tankından 635 L'si ise kuru fermantasyon reaktöründen olmak üzere toplamda 1670 L biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Toplam metan üretimi ise 710 L'si perkolasyon tankından 175 L'si kuru fermantasyon reaktöründen olmak üzere toplamda 885 L metan'dır. Üretilen toplam biyogaz ve metan'ın perkolasyon tankı ve kuru fermantasyondan gelen yüzde dağılımları Şekil 4.78'de verilmiştir.



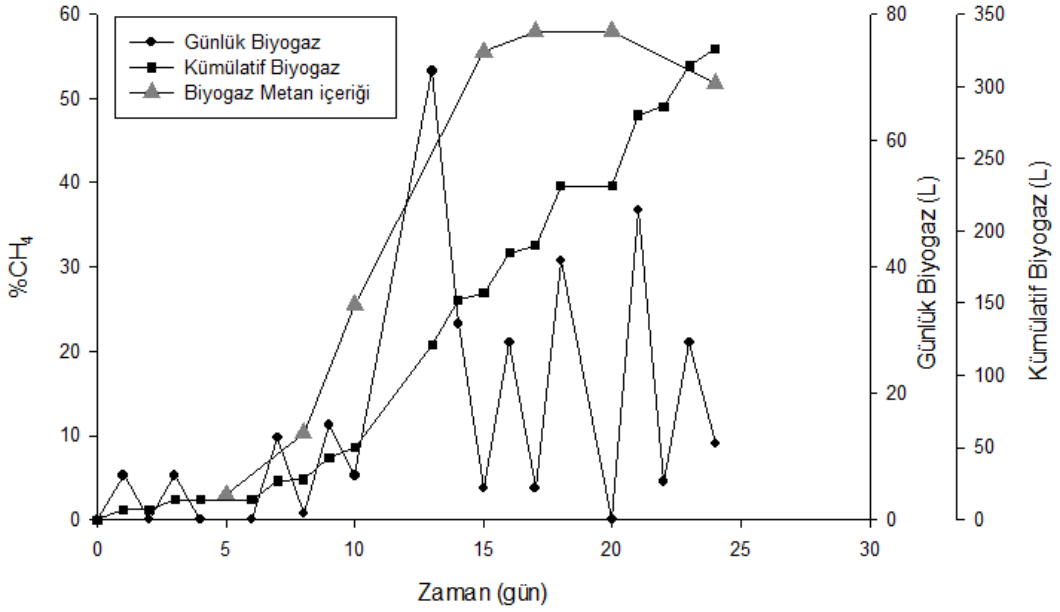
Şekil 4.77 KKAOF-YTA ko-substrat kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründe biyogaz ve metan üretim yüzdeleri;(a) biyogaz, (b) metan

Şekilde görüldüğü üzere toplamda üretilen biyogazın %62'si perkolasyon tankından gelirken, %38'i kuru fermantasyon reaktöründe gözlenmiştir. Aynı şekilde metan üretimlerinde de prosesten elde edilen toplam metanın %80 gibi oldukça büyük bir kısmı perkolasyon tankından %20'lik kısmı ise kuru fermantasyon reaktöründe gerçekleşmiştir. Sistemden elde edilen biyogaz ve metan verimleri sırasıyla; 538 L biyogaz /kg UKM ve 284 L CH_4/kg UKM'dir.

4.4.5 Termofilik sıcaklık KKAOF uygulaması

Kuru fermantasyonda mezofilik (37-40°C) sıcaklık denemeleri bittikten sonra sıcaklığın kuru anaerobik çürütme prosesi performansı ve proses hızı üzerine etkilerinin incelenebilmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktörlerinde KKAOF ile termofilik sıcaklıklarda (55-60°C) çalışılmıştır. Bu amaçla

02.08.2016 tarihinde İzmir'de faaliyet gösteren bir rakı üretim firmasından termofilik aşı alınmış ve perkolasyon tankına doldurulmuştur. Başlangıçta perkolasyon tankında bulunan termofilik aşının aktifleştirilmesi amacıyla yaklaşık üç hafta perkolasyon tankına meyve sebze atıkları beslenmiş, üretilen biyogaz miktarı ve biyogazın metan içeriği takip edilmiş ve aşının aktifleşmesi beklenmiştir. Perkolasyon tankında üretilen biyogazın metan içeriği 20 gün içerisinde %57 değerine ulaşmıştır. 24 günlük termofilik aşı aktiflerştirme süreci boyunca perkolasyon tankı iki-üç günlük periyotlarla yaklaşık 1-1.25 L parçalanmış meyve sebze atığıyla beslenmiştir. Beslemelerin kuru madde içerikleri %10-15 arasındadır ve perkolasyon tankı içeriği bir mekanik karıştırıcı ile beş dakika aralarla beş dakika süresince karıştırılmıştır. Termofilik aşı aktifleştirme sürecinde perkolasyon tankında üretilen biyogaz miktarı ve biyogaz metan içeriği Şekil 4.79'da verilmiştir.



Şekil 4.78 Termofilik inokulum aktifleştirme sürecinde perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri

Şekilde görüldüğü üzere termofilik inokulum aktifleştirme sürecinin ilk 10 günü içerisinde perkolasyon tankında oldukça düşük değerlerde günlük biyogaz üretimi gözlenmiş ve üretilen biyogaz metan içeriği %10 değerinin altında kalmıştır. Prosesin 10. gününden sonra biyogaz içeriğinde bulunan metan konsantrasyonu ile birlikte günlük biyogaz üretim değerleri de hızla artmış ve

15.güne gelindiğinde günlük biyogaz üretimleri 25 L değerlerine üretilen biyogaz metan içeriği ise %55 değerinin üzerine çıkmıştır.

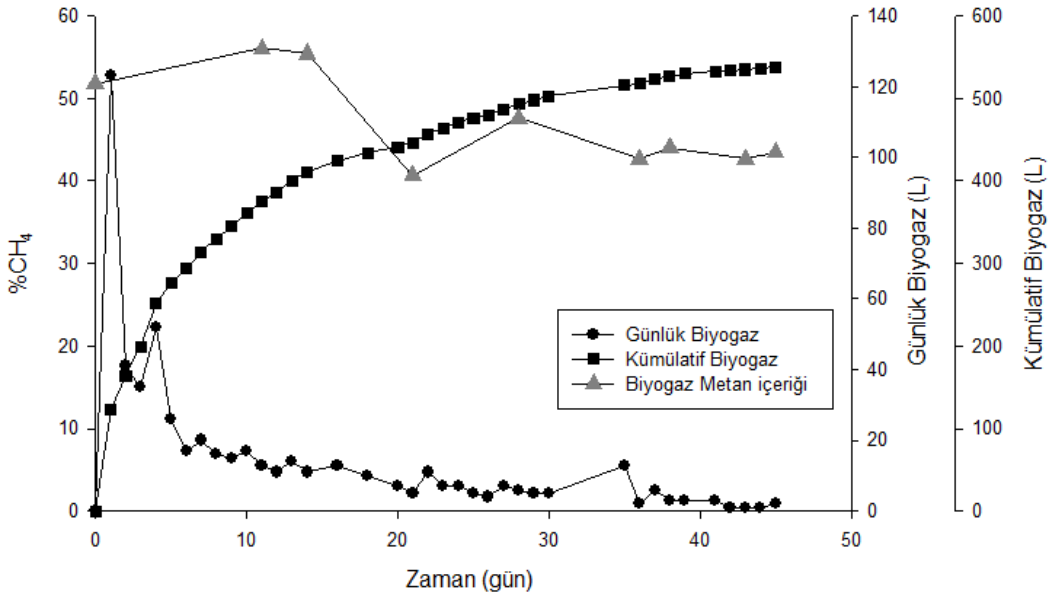
24 günlük termofilik inokulum aktifleştirme süreci boyunca perkolasyon tankına yaklaşık 10 L meyve ve sebze atığı beslenmiş ve bu süreç sonunda perkolasyon tankından toplam 326 L biyogaz, 140 L metan üretimi elde edilmiştir. Perkolasyon tankından elde edilen toplam biyogaz ve metan verimleri ise sırasıyla 303 L biyogaz / kg UKM ve 130 L CH_4/kg UKM'dir.

24 günlük termofilik inokulum aktifleştirme süreci sonunda perkolasyon tankından elde edilen biyogaz ve biyogaz metan içeriği değerleri perkolasyon tankı içerisinde metanojenik aktivitenin baskın ve aktif hale geldiğini göstermiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda termofilik kuru fermantasyon reaktörlerinin işletime alınmasına karar verilmiştir.

Kuru fermantasyon reaktörlerinin işletimi boyunca mezofilik sıcaklık çalışmalarında olduğu gibi kuru fermantasyon reaktörleriyle birlikte perkolasyon tankından elde edilen günlük ve kümülatif biyogaz değerleri, biyogaz metan içerikleri ve kuru fermantasyon reaktörleri içerisinde bulunan atık üzerine spreylenen inokulum pH değerleri takip edilmiş ayrıca her bir farklı işletim başlangıcında perkolasyon tankı içinden alınan örneklere karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. 29.08.2016 tarihinde proses sıcaklığının kuru fermantasyon prosesi performansı üzerine etkisini incelemek amacıyla parçacık boyutu <5 cm olacak şekilde parçalanan 10 kg yazlık meyve ve sebze atıkları termofilik anaerobik inokulum ile karıştırılarak kuru fermantasyon reaktörüne doldurulmuştur. Perkolasyon tankı içerisinde bulunan termofilik anaerobik inokulum kuru fermantasyon reaktörü içerisinde bulunan KKAOF üzerine günde bir kere yarım dakika boyunca spreylenmiştir. Yazlık KKAOF gerçekleştirilen termofilik kuru fermantasyon prosesi 45 gün sürmüş, proses boyunca perkolasyon tankı ve reaktörlerden elde edilen biyogaz ve biyogaz metan içerikleri takip edilmiştir. Ayrıca kuru fermantasyon reaktörlerinden sızıp perkolasyon tankına beslenen sızıntı suyundan periyodik olarak örnekler alınmış ve pH, VFA konsantrasyonları, iz metal içerikleri, amonyum azotu ve KOİ değerleri takip edilmiştir.

➢ *Termofilik sıcaklık KKAOF kuru fermantasyonu: perkolasyon tankı performansı*

Yalnızca KKAOF ile gerçekleştirilen termofilik kuru fermantasyon prosesi 45 gün sürmüş ve bu süreç boyunca perkolasyon tankından elde edilen günlük ve kümülatif biyogaz değerleri ile biyogaz metan içeriklerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.80'de verilmiştir.



Şekil 4.79 KKAOF termofilik sıcaklık kuru fermantasyon prosesi perkolasyon tankından elde edilen günlük biyogaz, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri

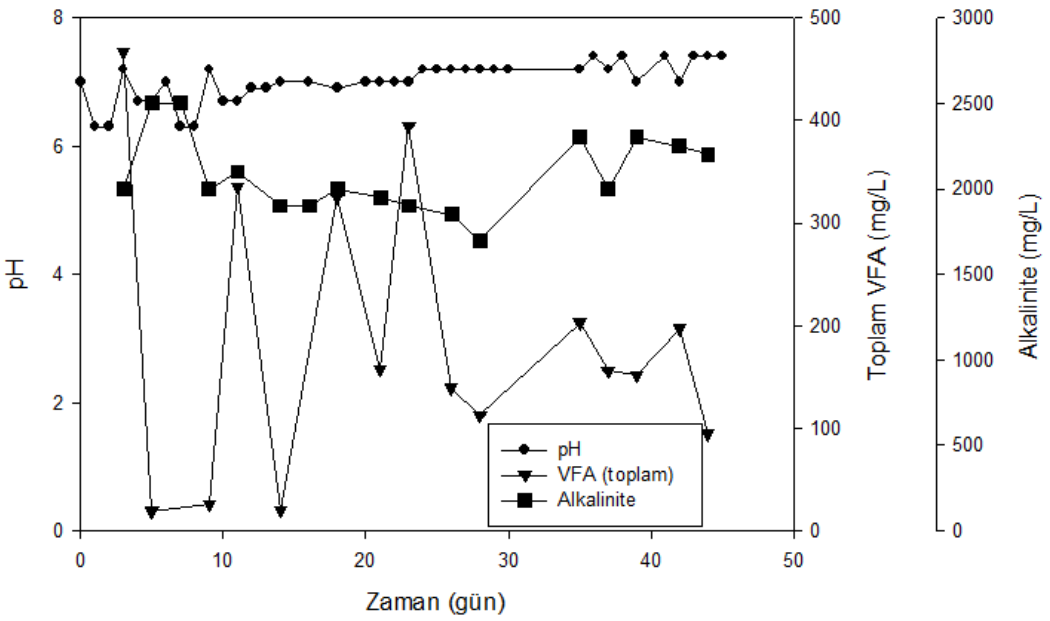
Şekilde görüldüğü üzere diğer çalışmalara benzer şekilde prosesin ilk günlerinde perkolasyon tankında üretilen günlük biyogaz miktarları oldukça yüksekken prosesin ilerlemesiyle birlikte günlük biyogaz değerleri azalan bir grafik sergilemektedir. Günlük biygaz üretimi değeri prosesin ilk gününde 120 L'ye kadar çıkarken sürecin ilerlemesiyle hergün azalmış ve 45 günün sonunda 0 değerine kadar inmiştir. Bu durum , perkolasyon tankı içinde bulunan inokulumun kuru fermantasyon reaktörü içinde bulunan taze atığın üzerine spreylenmesi sonrası atığın içinde çözünmüş olarak bulunan yüksek konsantrasyonda VFA ve organik maddelerin perkolasyon tankına yıkanmasından kaynaklanmaktadır. Başlangıçta yüksek olan VFA ve organik madde konsantrasyonları kuru fermantasyon reaktörü içinde anaerobik çürütme prosesinin ilerlemesiyle azalmakta ve dolayısıyla perkolasyon tankından elde

edilen günlük biyogaz değerleri prosesin başlangıcında yüksekken prosesin ilerlemesiyle düşmektedir.

Üretilen biyogazın metan içeriği ise proses başlangıcında %55 değerlerindedir ve prosesin ilk on günü yükselen bir grafik göstermiştir. Fakat prosesin 15. gününden itibaren biyogaz metan içeriği %40 değerlerine düşümüş ve proses sonuna kadar %40-45 değerleri arasında kalmıştır. Bu durumun sebebi meyve sebze atıklarında kaynaklanan düşük pH değerlerinin termofilik aşı tarafından tamponlanamaması olarak düşünülmektedir. Termofilik sıcaklıkta KKAOF ile gerçekleştirilen kuru fermantasyon prosesi 45 gün sürmüş ve bu süreçte perkolasyon tankında toplam 540 L biyogaz ve yaklaşık 275 L metan üretimi gözlenmiştir.

- *Kuru fermantasyon reaktörü: proses performansı ve kimyasal parametreler*

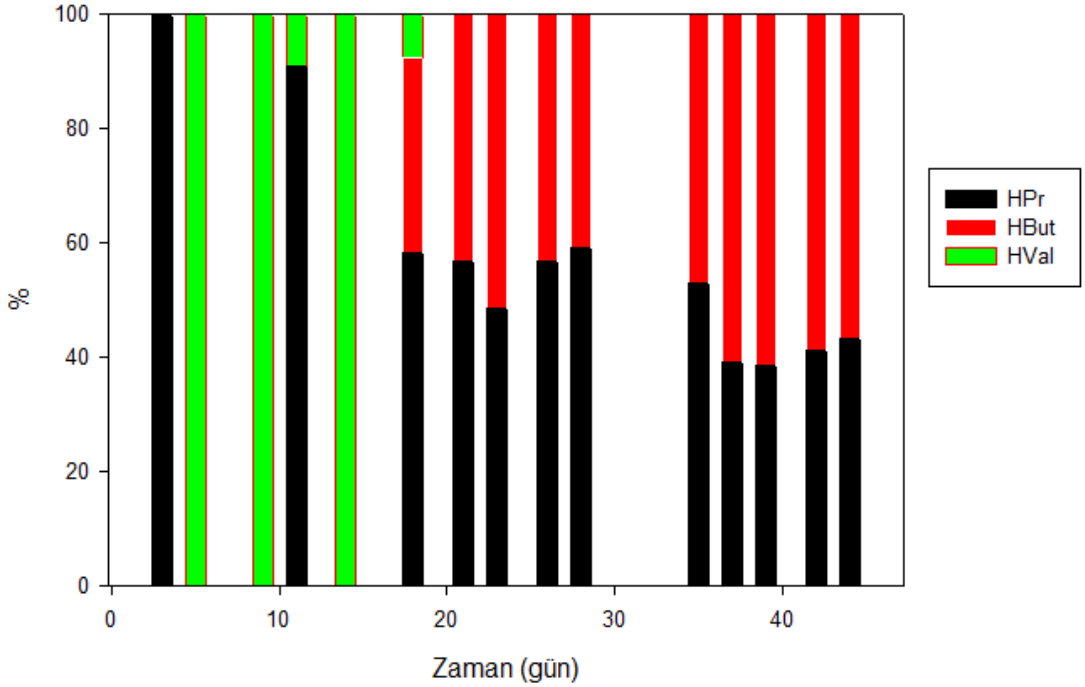
Termofilik sıcaklıkların kuru anaerobik çürütme prosesi performansı ve hızı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktörü, parçacık boyutu <5 cm olacak şekilde parçalananan ve termofilik anaerobik inokulum ile karıştırılan meyve sebze atıkları ile doldurulmuştur. Daha önce bu reaktör sistemiyle yaşanan gaz kaçağı sıkıntılarının önlenebilmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktörü kapağı silikon uygulanarak kapatılmıştır ve gaz sızdırmazlığı sağlanmaya çalışılmıştır. Perkolasyon tankında bulunan termofilik inokulum günde bir kere kuru fermantasyon reaktörü içinde bulunan KKAOF üzerine 30 saniye boyunca spreylenmiştir. Kuru fermantasyon prosesi performansı ve stabilitesi gözlenebilmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktörü içinden süzülerek perkolasyon tankına beslenen sızıntı suyundan periyodik olarak örnek alınmış ve VFA içerikleri, alkalinite, KOİ, amonyum azotu ve iz metal içeikleri analiz edilmiştir. Ayrıca bu hatta yerleştirilen bir pH probu ile günlük olarak sızıntı suyu pH değeri takip edilmiştir. Şekil 4.81'de sızıntı suyu toplam VFA, pH ve alkalinite değerleri verilmiştir.



Şekil 4.80 Sızıntı suyu pH, toplam VFA ve alkalinite değerleri

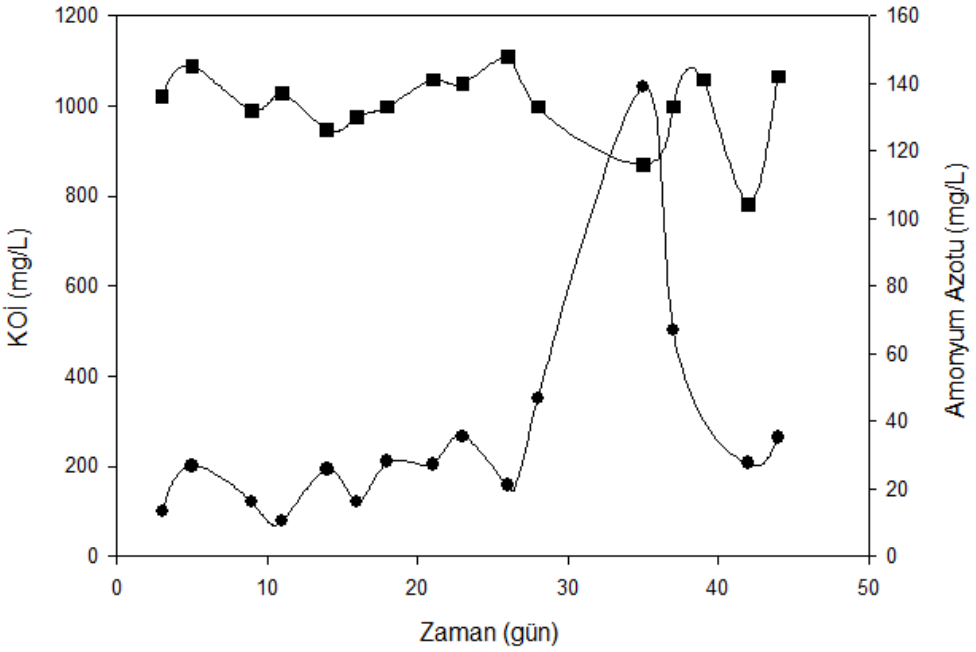
Şekilde görüldüğü üzere prosesin başlangıcında sızıntı suyu asidik karakterindedir. Bşalangıçta 7 olan pH değeri prosesin ilk günü 6 değerlerine düşmüş daha sonra karasız bir değişim segilemiş, iniş çıkışlar gözlenmiş fakat prosesin 14. gününden itibaren 7 değerine çıkmış ve pH değeri prosesin sonuna kadar 7'nin üzerinde kalmıştır. Bu durum kuru fermantasyon reaktörü içinde bulunan KKAOF içeriğinde halihazırda çözünmüş olarak bulunan ve başlangıçta hidroliz basamağında yüksek miktarlarda üretilen yüksek VFA konsantrasyonlarından kaynaklanmaktadır. Prosesin ilerlemesi ve bu yüksek konsatrasyonlarda VFA'nın perkolasyon tankına beslenerek burada bozundurulmasıyla sızıntı suyunda bulunan VFA konsantrasyonları düşmekte sızıntı suyu pH değeri ise artmaktadır. Prosesin 11, 18 ve 23. günlerinde 400 mg/L değerlerine çıkan yüksek VFA konsantrasyonları gözlenmiştir. 23. günden sonra ise VFA konsantrasyonları 200 mg/L seviyelerine inmiş ve sürecin devamında azalma eğilimi göstermiştir. Alkalinite değerleri ise süreç boyunca 1500-2000 mg/L değerleri arasında stabil kalmıştır. pH değerleri prosesin balangıcında 6 değerine düşsede ilk üç gün içerisinde 7.2 değerlerine yükselmiş ve proses boyunca 6.9-7.4 değerleri arasında stabil kalmıştır. Kuru fermantasyon prosesinin sonunda sızıntı suyu VFA konsantrasyonları 100 mg/L değerlerinin altına düşümüştür. Bu durum kuru fermantasyon reaktörü içerisinde ananerobik çürütme prosesini bittiğini ve KKAOF ile gerçekleştirilen termofilik kuru

anaerobik fermantasyon prosesi için 45 günün uygun olduğu görülmüştür. Sızıntı suyunda bulunan VFA'ların kimyasal kompozisyonu ise Şekil 4.82'de verilmiştir.



Şekil 4.81 Sızıntı suyunda bulunan VFA'ların kimyasal kompozisyonu

Şekilde görüldüğü üzere kuru anaerobik fermantasyon boyunca sızıntı suyunda yalnızca propiyonik, bütirik ve valerik asit gözlenmiştir. Prosesin ilk günlerinde sızıntı suyu içeriği valerik asit ve bütirik asitten oluşmaktadır. Prosesin 18. gününden itibaren sızıntı suyunda zamanla artan konsantrasyonlarda bütirik asit gözlenmeye başlanmıştır. Sürecin devamında da sızıntı suyunda yalnızca bütirik asit ve propiyonik asit gözlenmiştir. Kuru fementasyon boyunca alkalinite değerleri nispeten düşük değerlerde gözlenmiştir. Kuru fermantasyon reaktörü içerisinde metanojen mikroorganizmaların aktivitesinin düşük olmasının sebebi inokulumun tamponlama kapasitesinin düşük olması olabilir. Kuru anaerobik fermantasyon sürecinde amonyumdan kaynaklanan bir inhibisyon olup olmadığının anlaşılabilmesi amacıyla sızıntı suyunda amonyum azotu konsantrasyonları kontrol edilmiştir. Aynı zamanda kuru anaeorbik fermantasyon proses performansının takip edilebilmesi amacıyla sızıntı suyunda KOİ konsantrasyonları da takip edilmiştir ve zamana bağlı olarak sızıntı suyunda amonyum azotu ve KOİ konsantrasyonları değişimi Şekil 4.83'te verilmiştir.

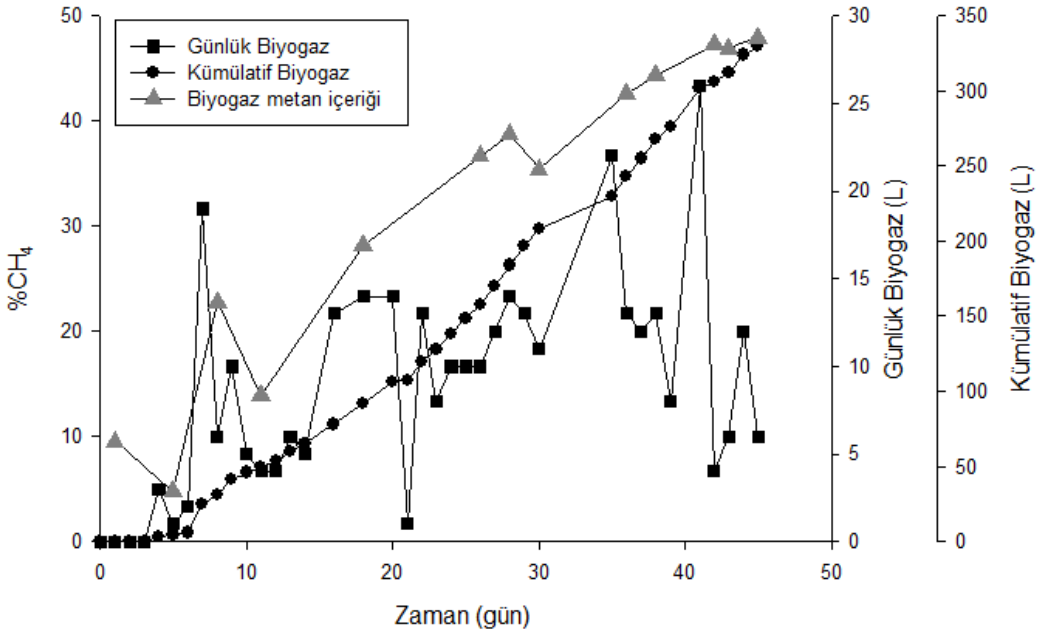


Şekil 4.82 Sızıntı suyu KOİ ve amonyum azotu konsantrasyonları

Şekilde görüldüğü üzere süreç boyunca amonyum azotu konsantrasyonları 100-150 mg/L değerlerinde kalmıştır. Bu durum kuru fermantasyon reaktörü içerisinde amonyumdan kaynaklanan herhangi bir inhibisyon ortaya çıkmadığını göstermektedir. KOİ değerleri süreç boyunca 100-270 mg/L değerleri arasında gözlenirken, 35. günde keskin bir çıkışla 1043 mg/L değerinde bir pik gözlenmiştir. Aynı şekilde 28. ve 37. günlerde sürecin kalanıyla karşılaştırıldığında KOİ değerleri sırasıyla 350 ve 500 mg/L değerlerine yükselmiştir. Bu durum termofilik kuru anaerobik çürütme prosesinin bu sürecinde çürütücü içinde organik madde birikimi olduğunu göstermektedir.

- *Kuru fermantasyon reaktörü: biyogaz üretimi*

Yazlık KKAOF ile gerçekleştirilen kuru fermantasyon prosesi 45 gün sürmüş ve bu 45 günlük süreçte kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günlük, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri Şekil 4.84'de verilmiştir.

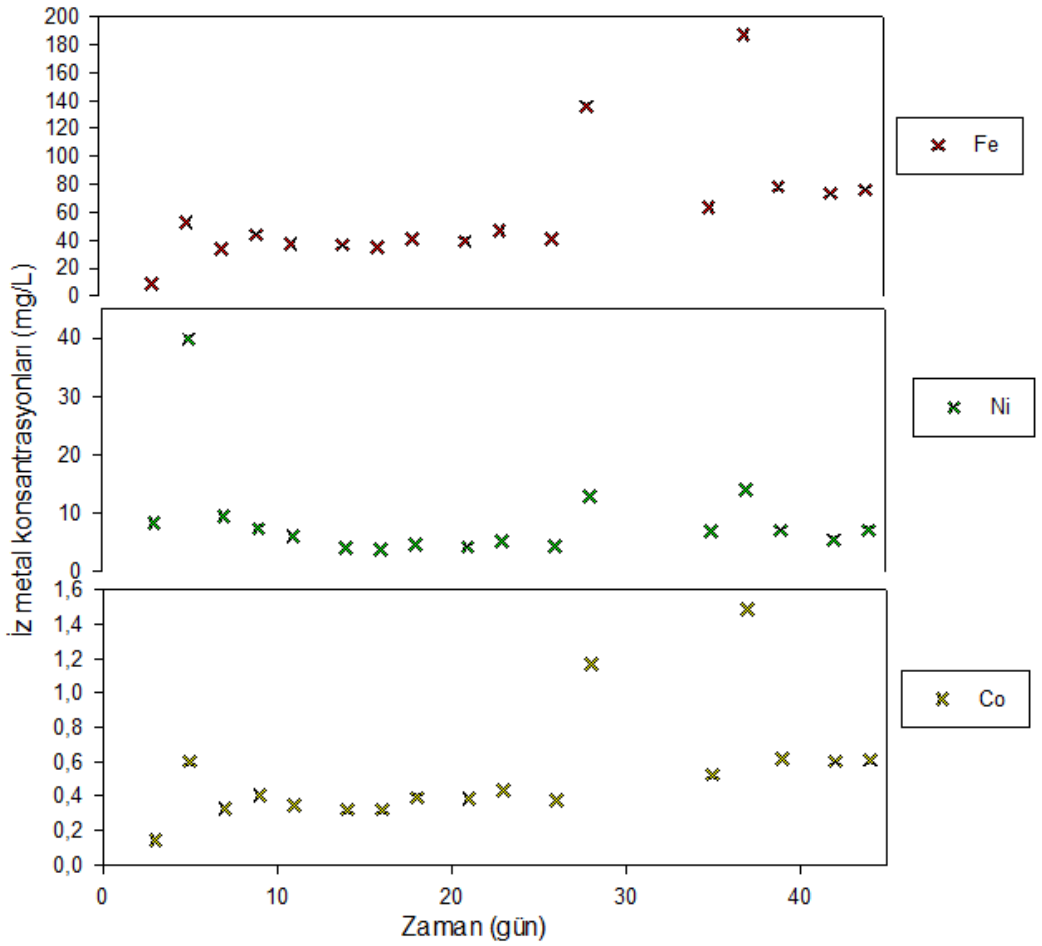


Şekil 4.83 Kuru fermantasyon reaktörü günlük, kümülatif biyogaz ve biyogaz metan içerikleri

Şekilde görüldüğü üzere kuru fermentayson reaktöründe biyogaz üretimi prosesin dördüncü gününde başlamıştır. Prosesin ilk onbeş gününde düşük değerlerde gözlenen günlük biyogaz değerleri prosesin 15.gününden sonra 40. gününe kadar günlük 10-15 L arasında gözlenmiş 40.günden sonra günlük 4 L değerlerine düşmüştür. Süreç boyunca üretilen biyogazın metan içeriği ise beklendiği üzere başlangıçta %10 gibi düşük değerlerdedir. Proses ilerledikçe biyogaz metan içeriği artmış fakat 45 günlük çürütme süreci boyunca en fazla %47 değerlerine çıkabilmiştir. 45 günlük süreç sonunda kuru fermantasyon reaktöründe toplamda 330 L biyogaz 105 L metan üretimi gerçekleşmiştir.

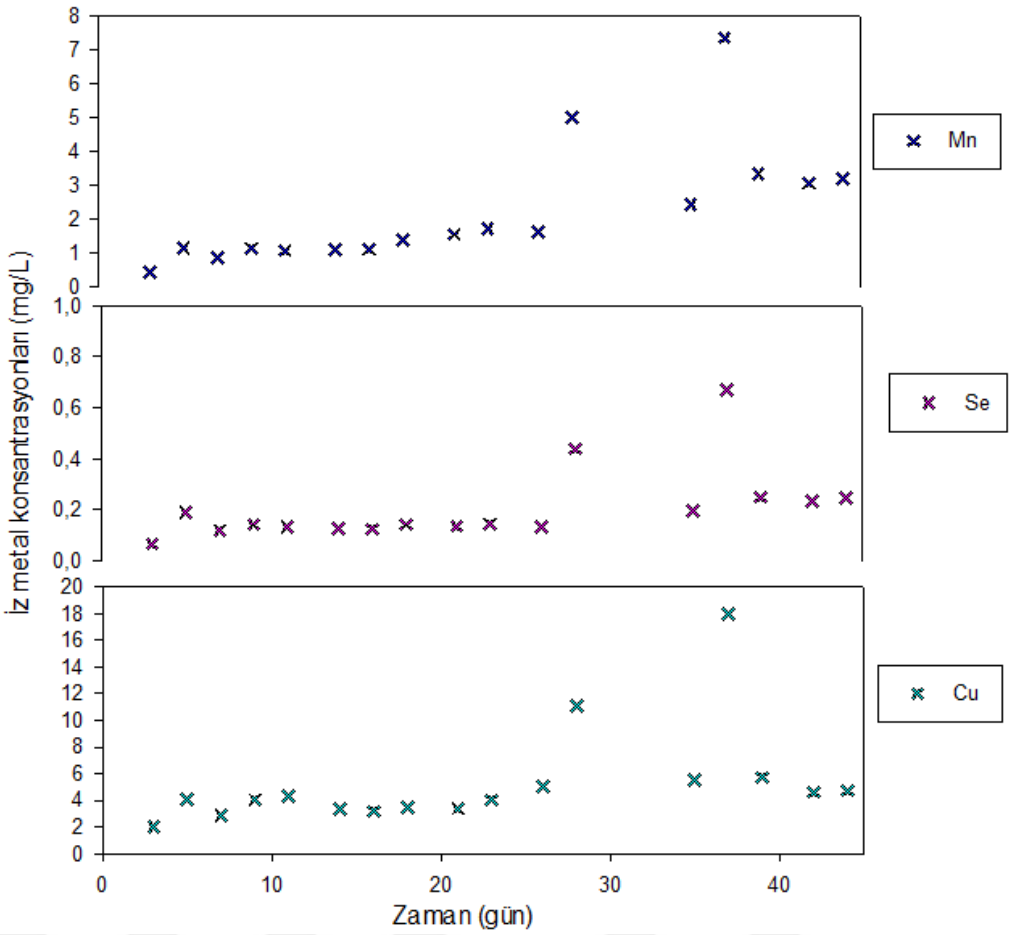
- *Kuru fermantasyon reaktörü: iz metal değerleri*

Kuru fermantasyon prosesi boyunca iz metal kullanımları ve iz metallerin prosese etkilerinin değerlendirilmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktöründen süzülerek perkolasyon tankına beslenen sızıntı sularında iz metal içerikleri takip edilmiştir. Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda Fe, Ni, ve Co iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.85'te verilmiştir.



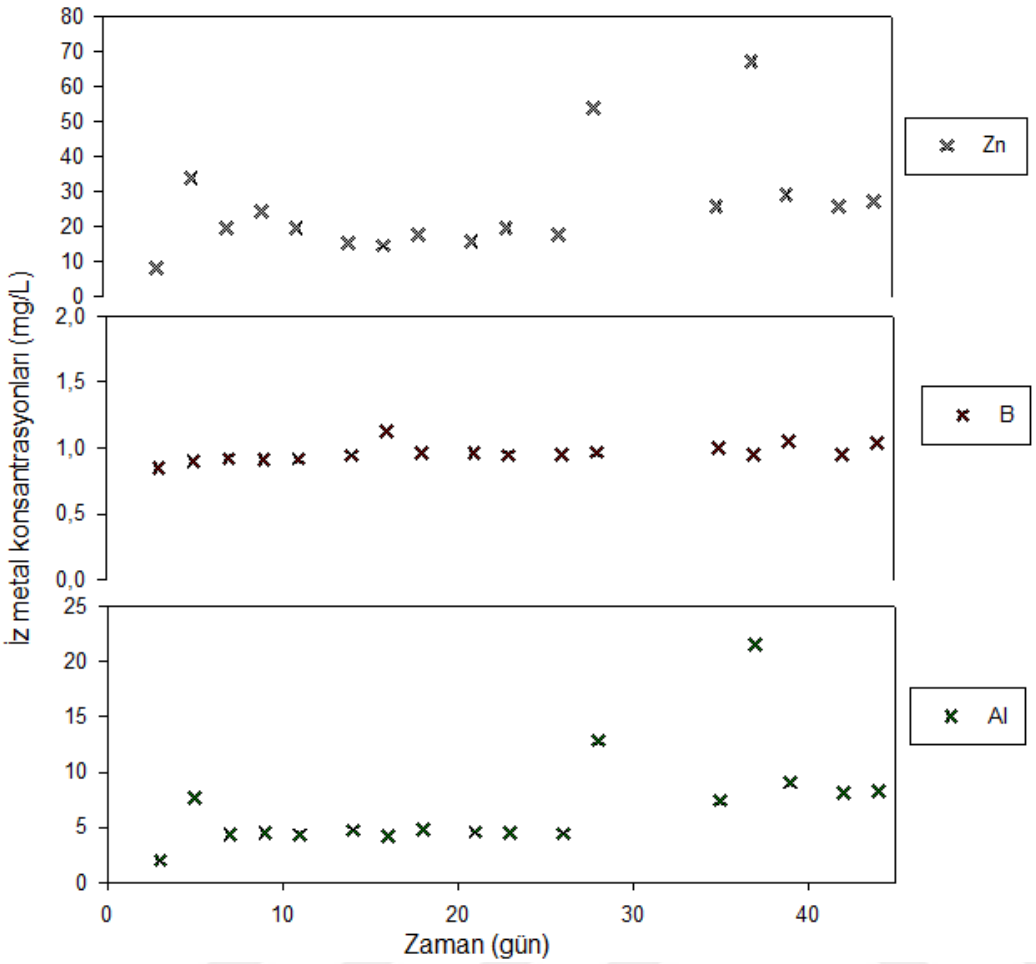
Şekil 4.84 Sızıntı suyu Fe, Ni ve Co konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Şekilde görüldüğü üzere prosesin beşinci gününde tüm iz metllerin konsantrasyonlarında pikler görülmüştür. Fe metali konsantrasyonu prosesin başında 30-40 mg/L değerlerinde sabit iken prosesin 28. gününde bu konsantrasyon 135 mg/L değerine yükselmiştir. Prosesin ilerlemesiyle sızıntı suyu içeriğindeki Fe birikimi devam etmiş ve 37. Günde sızıntı suyu Fe konsantrasyonları 190 mg/L değerlerine kadar çıkmıştır. Bu duru Co metali içinde benzer şekilde gerçekleşmiş beşinci günde artan co konsantrasyonları süreç boyunca sabit 0.3-0.6 mg/l değerleri arasında sabit iken 28. günde 1.16mg/L ve 37. günde 1.5 mg/l değerlerinde birikim göstermiştir. Ni konsantrasyonları prosesin sonuna gelindikçe az miktarlarda artma eğilimi göstermiştir. Kuru fermantasyon süreci boyunca sızıntı suyunda Mn, Se, ve Cu iz metalleri konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.86'da verilmiştir.



Şekil 4.85 Sızıntı suyu Mn, Se ve Cu konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Sızıntı suyu Mn, Se ve Cu konsantrasyonları dinamikleri aynı şkeilde gözlenmiş, başlangıçta sabit olan iz metal konsantrasyonları prosesin 28. gününden sonra başlangıç değerlerine göre oldukça yüksek konsantrasyonlarda birikim göstermiştir. Şekil 4.87'de sızıntı suyu Zn, B ve Al konsantrasyonları verilmiştir.



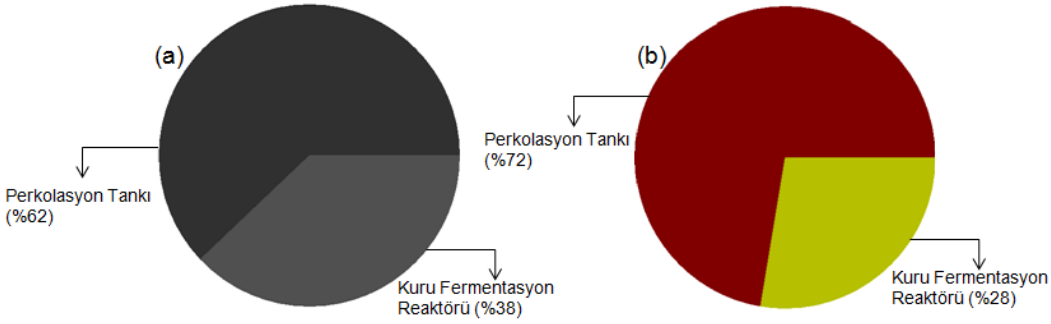
Şekil 4.86 Sızıntı suyu Zn, B ve Al konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Sızıntı suyu B konsantrasyonları süreç boyunca hemen hemen hiç değişmemişken, Za ve al konsantrasyonları diğer iz metallere benzer şekilde öncelikle sabit değerlerde kalmış prosesin 28. gününden sonra ise oldukça yüksek değerlerde pikler göstermiştir.

- *Toplam Biyogaz ve Metan Verimleri*

Termofilik sıcaklıkta KKAOF ile gerçekleştirilen kuru anaerobik fermantasyon prosesinde perkolasyo tankı ve kuru fermantasyon reaktöründen 540 L'si perkolasyon tankından 330 L'si ise kuru fermantasyon reaktöründen olmak üzere toplamda 870 L biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Toplam metan üretimi ise 275 L'si perkolasyon tankından 105 L'si kuru fermantasyon reaktöründen olmak üzere toplamda 380 L metan'dır. Üretilen toplam biyogaz ve

metan'ın perkolasyon tankı ve kuru fermantasyondan gelen yüzde dağılımları Şekil 4.88'de verilmiştir.



Şekil 4.87 Perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründe biyogaz ve metan üretim yüzdeleri;(a) biyogaz, (b) metan

Şekilde görüldüğü üzere toplamda üretilen biyogazın %62'si perkolasyon tankından gelirken, %38'i kuru fermantasyon reaktöründe gözlenmiştir. Aynı şekilde metan üretimlerinde de prosesten elde edilen toplam metanın %72 gibi oldukça büyük bir kısmı perkolasyon tankından %28'lik kısmı ize kuru fermantasyon reaktöründe gerçekleşmiştir. Sistemden elde edilen biyogaz ve metan verimleri sırasıyla; 870 L biyogaz /kg UKM ve 380 L CH_4/kg UKM'dir.

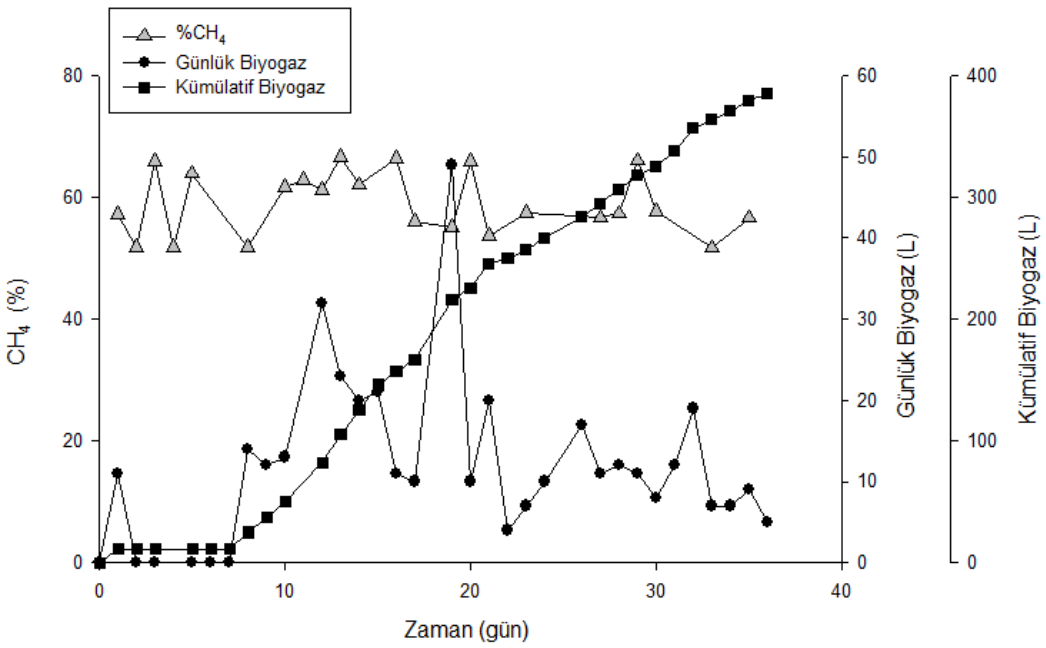
4.4.6 Termofilik Sıcaklık KKAOF Kuru Fermantasyonu İz Metal İlavesi Etkisi

Termofilik sıcaklıklarda gerçekeleştirilen AÇ prosesinde kullanılmak üzere PB istatistiksel metodu ile BMP reaktörlerinde küçük ölçekte çalışmalar yapılmış fakat BMP reaktörlerinde metan üretimi gözlenememiştir. Yüksek işletme sıcaklığı ile birleşen iz metal konsantrasyonlarının termofilik inokulum içeriğinde bulunan metanojenik aktiviteyi inhibe ettiği düşünülmüştür. İz metal ilavesinin termofilik kuru anaerobik çürütme prosesinde proses stabilitesi ve performansı üzerin etkisinin yada kuru fermantasyon prosesin ne şekilde etkilediğini değerlendirebilmek amacıyla PB metodundan mezofilik scaklıklarda kışlık KKAOF için elde edilen optimum iz metal kombinasyonu kullanılarak termofilik kuru fermantasyon gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kışlık KKAOF'yi temsilen kışlık içerikte meyve sebze tıkları parçacık byutları <5 cm olacak şekilde parçlanmış ve termofilik anerobik inokulum ve PB optimum ortam kombinasyonunu sağlayan uygun miktarda iz metal karışım solüsyonu ile

karıştırılarak kuru fermantasyon reaktörüne yüklenmiştir. Kışlık KKAOF ile gerçekleştirilen termofilik kuru fermantasyon prosesinde iz metal ilavesinin etkisinin gözlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilen proses 36 gün sürmüştür ve proses boyunca perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen günük ve kümülatif değerleri ile tepegazı metan içerikleri takip edilmiştir. Aynı zamanda sızıntı suyundan periyodik olarak alınan örneklerde toplam VFA, VFA kompozisyonu, KOİ, amonyum azotu ve pH değerleri takip edilmiştir.

- *Termofilik sıcaklık KKAOF kuru fermantasyonnda iz metal ilavesi etkisi: perkolasyon tankı performansı*

Kışlık KKAOF ile gerçekleştirilen iz metal ilaveli termofilik kuru fermantasyon prosesi 36 gün sürmüş ve bu süreç boyunca perkolasyon tankından elde edilen günlük ve kümülatif biyogaz değerleri ile biyogaz metan içeriklerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.89'da verilmiştir.

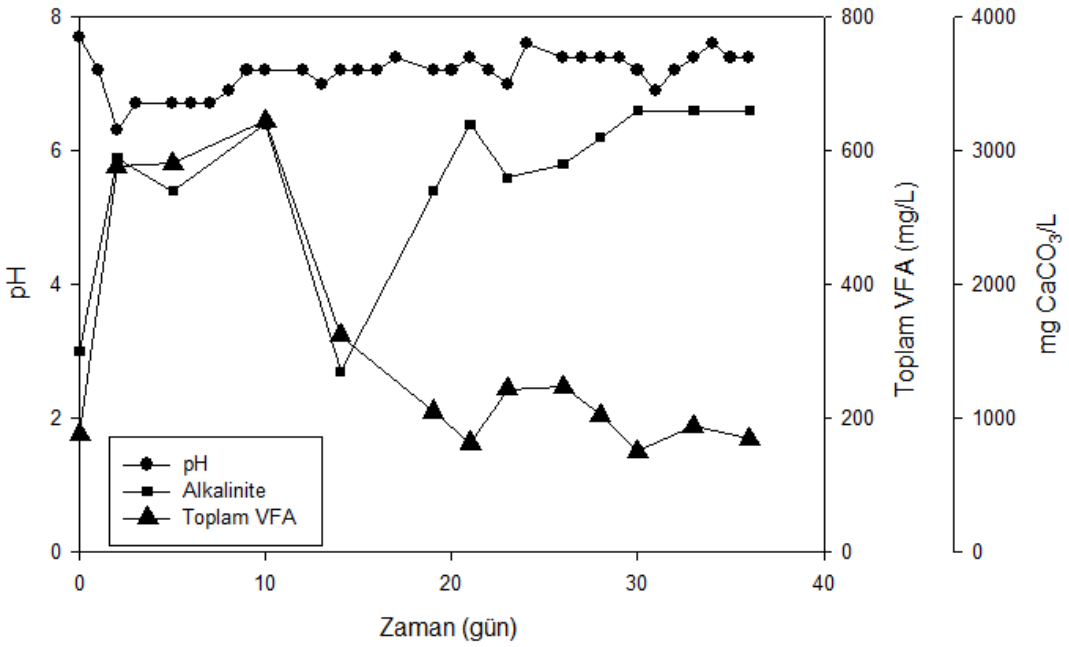


Şekil 4.88 Termofilik sıcaklık KKAOF iz metal etkisi denemesi perkolasyon tankı günlük, kümülatif biyogaz ve tepegazı metan içerikleri

Proses başlangıcında perkolasyon tankında dört gün süren bir lag faz gözlenmiş günlük biyogaz üretimleri prosesin 8. gününde günlük 8L biyogaz ile başlamış ve prosesin ilerlemesiyle günlük biygaz değerleri sürekli olarak artmıştır. Prosesin 8. gününden 32. gününe kadar günlük olarak 10-20 L biyogaz üretimleri gözlenmiş 32. günden sonra bu değerler günlük 5L'ye kadar düşmüştür. Üretilen biyogazın metan içeriği süreç boyunca stabil bir değerde kalmamış ve sürekli düşüş ve çıkışlar gözlenmiştir. Fakat proses süresi boyunca tepegazı metan içerikleri %51-66 değerleri arasında değişmiştir. 36 günlük kuru fermantasyon süreci sonunda perkolasyon tankından toplamda 385 L biyogaz üretimi, 225 L metan üretimi elde edilmiştir.

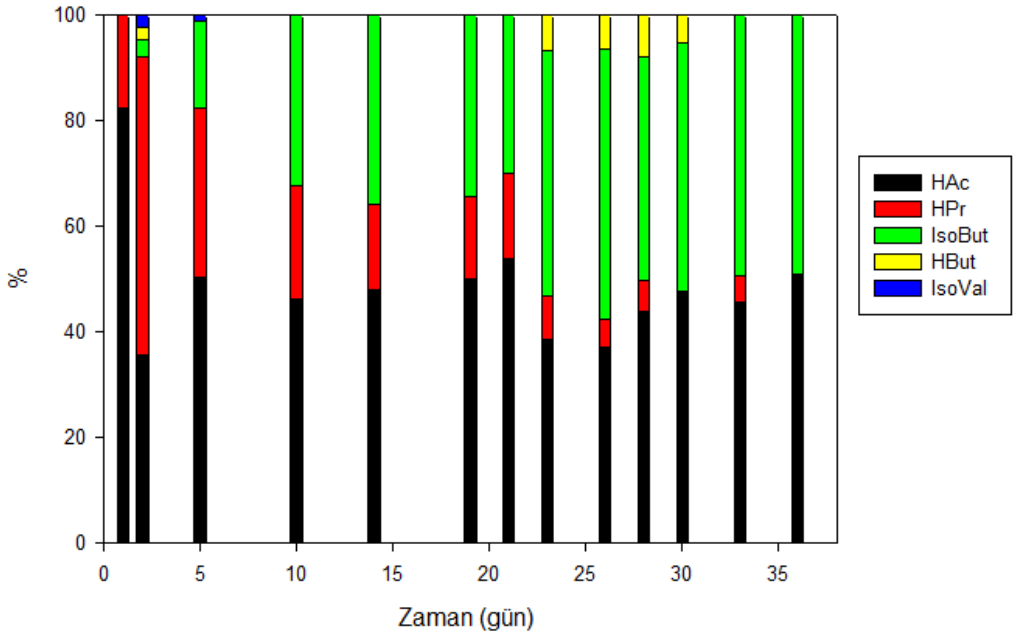
- *Termofilik sıcaklık KKAOF kuru fermantasyonunda iz metal ilavesi etkisi kuru fermantasyon reaktörü: proses performansı ve kimyasal parametreler*

Termofilik sıcaklıklarda gerçekleştirilen kuru fermantasyon reaktörü içerisinde gerçekleşen kuru fanaerobik çürütme prosesinin stabilitesi ve performansının izlenebilmesi amacıyla, kuru fermantasyon reaktöründen süzülüp perkolasyon tankına beslenen sızıntı suyundan periyodik olaral alınan sızıntı sularında pH, toplam VFA ve alkalinite değerlerinin zaman bağlı değişimleri Şekil 4.90'da verilmiştir.



Şekil 4.89 Sızıntı suyu pH, toplam VFA ve alkalinite değerlerinin zamana bağlı değişimi

Şekilden görüleceği üzere pH değerleri prosesinin ilk günlerinde 6.3 değerine düşmüş fakat bu değer prosesin dokuzuncu gününde nötral değerlere ulaşabilmiştir. Prosesin beşinci gününde gözlenen 1350 mg CaCO3/L değerlerine keskin bir düşüş dışında alkalinite değerleri genel olarak proses boyunca 3000 mg CaCO3/L değerlerinde kaldığı görülmüştür. Bu değerler uru fermantasyon reaktörü içerisinde tamponlama potansiyelinin yeterince yüksek olduğunu göstermektedir. Sızıntı toplam VFA konsantrasyonları ise en fazla prosesin 10. gününde 645 mg/L değerlerine çıkmış sürecin devamında ise sürekli olarak azalmış ve sızıntı suyunda herhangi bir VFA birikimi gözlenmemiştir. Prosesin sonunda toplam VFA değerleri 200 mg/L değerinin altına düşmüştür. Sızıtı suyu VFA kimyasal karakterizasyonunu zaman bağlı değişimi Şekil 4.91'de verilmiştir.

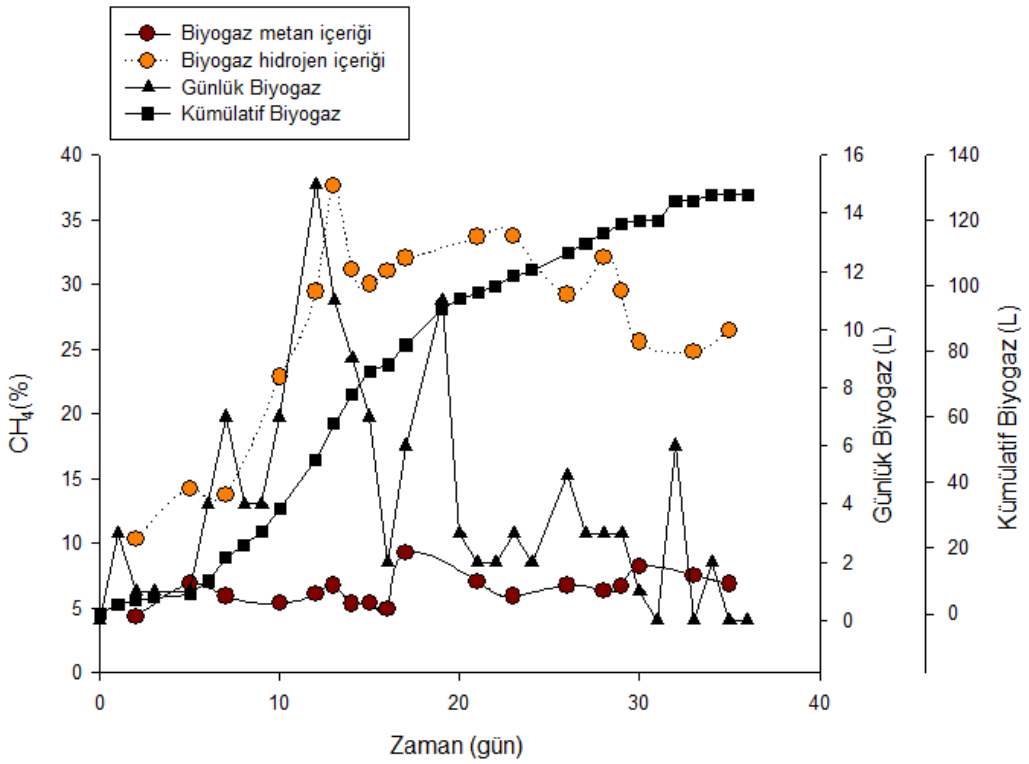


Şekil 4.90 Sızıntı suyu VFA karakterizasyonu

Proses süresi boyunca sızıntı suyu VFA içeriği ana olarak asetik asit, propyonik asit, bütirik asitten oluşmaktadır yalnızca 2. ve 5. günlerde oldukça düşük konsantrasyonlarda isovalerik asit gözlenmiştir. Prosesin 5. gününden itibaren propiyonik asit yüzdeleri sürekli olarak düşüş gösterirken VFA içeriğinde yalnıca bütirik asit ve asetik asit kalmıştır fakat bütirik asit yüzdeleri asetik asitten yüksektir.

- *Kuru fermantasyon reaktörü: biyogaz üretimi*

36 günlük iz metal ilaveli termofilik KKAOF kuru fermantasyon prosesinde kuru fermantasyon reaktöründe gözlenen günlük ve kümülatif biyogaz değerleri ile tepegazı metan içeriği Şekil 4.92'de verilmiştir.

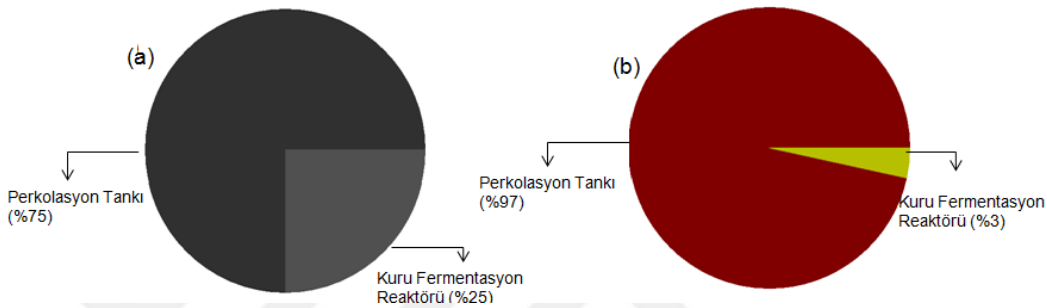


Şekil 4.91 Kuru fermantasyon reaktörü günlük, kümülatif biyogaz değerleri be tepegazı metan ve hidrojen içeriklerinin zamana bağlı değişimi

Şekilde görüldüğü üzere kışlık KKAOF ile gerçekleştirilen termofilik kuru fermantasyon prosesinde de iz metal ilavesi prosesin hidrojen üretimine kaymasına sebep vermiştir. PB istatistiksel analiz metoduyla BMP reaktörlerinde termofilik sıcaklıklarda gerçekleştirilen anaerobik çürütme prosesinde de termofilik sıcaklıklarda iz metal ilavesi etanojenik mikroorganizmların inhibisyonuna sebebiyet vererek hidrojen üretimine sebebiyet vermiştir. Aynı şekilde büyük ölçekte gerçekleştirilen termofilik kuru anaerobik çürütme prosesinde kuru fermantasyon reaktöründe üretilen toplam biyogaz değerleri oldukça düşük değerlerde gözlenirken aynı zmanda tepegazı metan içerikleri de %5-6 değerleri arasında gözlenmiştir. Tepe gazı hidrojen gazı konsantrasyonları ise %40 değerlerine kadar çıkmıştır. 36 günlük proses sonucunda termofilik kuru anaerobik prosesinde toplamda 128 L biyogaz üretimi gözlenirken metan üretim değerleri 8 L'de kalmıştır.

➢ *Toplam biyogaz ve metan verimleri*

36 günlük iz metal ilaveli termofilik KKAOF kuru fermantasyon prosesinde perkolasyon tankından 385 L , kuru fermantasyon reaktöründen ise 128 L olmak üzere toplam 515 L biyogaz ve perkolasyon tankında 225 L ve kuru fermantasyon reaktöründe 8 L metan olmak üzere toplam 233 L metan üretimi üretimi gözlenmiştir. Toplam biyogaz ve metan üretimlerinin perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründe yüzde dağılımları Şekil 4.93'te gösterilmiştir.



Şekil 4.92 Perkolasyon tankı ve kuru fermantasyon reaktöründe biyogaz ve metan üretim yüzdeleri;(a) biyogaz, (b) metan

Şekilde görüldüğü üzere tüm sistemde üretilen biyogazın % 75'i perkolasyon tankında üretilmişken, %25'i kuru fermantasyon reaktöründen elde edilmiştir. Metan değerlerinin ise %97 gibi oldukça yüksek miktarı perkolasyon tankından elde edilmişken kuru fermantasyon reaktöründe yalnızca %3 üretim gölenmiştir. Sistemden elde edilen biyogaz ve metan verimleri sırasıyla 512 L biyogaz / kg UKM metan verimi ise 235 L CH_4/kg UKM'dir.

Çizelge 4.17'de kuru fermentasyonla gerçekleştirilen tüm denemelerin karşılaştırması verilmiştir.

Çizelge 4.18 Kuru fermantasyon denemelerinin karşılaştırması

Reaktör	Biyogaz Verimi (L Biyogaz /kg UKM)	Metan Verimi (L CH_4/kg UKM)	Reaktörün Ortalama Biyogaz Metan İçeriği (%)	Yükleme Miktarı (kg)	Proses Süresi (gün)
Mezofilik Sıcaklık Uygulamaları					
Yalnızca KKAOF	598	340	39	35	60
KKAOF İz Metal İlaveli	364	195	45	10	40
KKAOF-YTA Ko-substrat	307	150	44	20 (15 kg YTA+ 5 kg KKAOF)	70
KKAOF- YTA Ko-Substrat İz Metal İlaveli	538	284	48	20 (15 kg YTA+ 5 kg KKAOF)	50
Termofilik Sıcaklık Uygulamaları					
Yalnızca KKAOF	868	380	30	10	45
KKAOF İz Metal İlaveli	515	235	7	10	36

5. TARTIŞMA

Biyogaz teknolojisinin dünya çapındaki yükselişinin, yenilenebilir enerji üretimine olan yoğun yönelim ile birlikte önümüzdeki yıllarda da hızlanarak devam edeceği düşünülmektedir. Döing vd.,(2012), 2012 yılında 9700 olan biyogaz tesisi sayısının 2016 yılında 13500 değerine kadar çıkabileceğini öngörmüştür. Dünya'daki biyogaz tesislerinin çok büyük bir çoğunluğu Avrupa'da bulunmaktadır, Avrupa'da bulunan biyogaz tesislerinin ise yaklaşık %75'i Almanya'dadır. Avrupa'daki bu biyogaz pazarı günümüzde olgunlaşmış fakat AÇ reaktörlerinin fizibilitelerinin geliştirilmesine ve biyogaz verimlerinin artırılmasına olan ihtiyacın yanında farklı kaynaklardan gelen atıkların substrat olarak değerlendirilmek istenmesiyle artık biyogaz sektöründe gerçekleştirilen çalışmalar halihazırda varolan biyogaz tesislerin verimlerinin artırılmasına yönelmiştir (Nordell vd., 2016; Romero Güiza vd., 2016).

Çürütücülerde biyogaz üretiminin artırılması amacıyla birçok farklı yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları yeni ve farklı reaktör konfigürasyonlarının ve işletme koşullarının geliştirilmesi ve mikrobiyal aktiviteyi stimüle edici ve/veya inhibisyona sebebiyet veren ara ürünlerin konsantrasyonunu düşürmeye yarayan çeşitli katkı maddelerinin kullanımıdır (Romero Güiza vd., 2016). Biyogaz tesislerinin kapasitelerinin geliştirilmesi ve çürütücü içindeki mikroorganizmalar için daha elverişli ortamların yaratılması amacıyla uygulanabilecek yöntemlerden birisi ortama iz metallerin eklenmesidir. Mikro ve makro elementlerin ilavesi özellikle tek tip atığın kullanıldığı tarım sanayi (örn; enerji bitkileri, zirai atıklar ve yemek işletme endüstrisi atıkları) biyogaz tesislerinde oldukça önemli bir başlık haline gelmiştir. Bu biyogaz tesislerinde gözlenen düşük proses performanslarının ana sebebinin bazı nütrientlerin eksikliği olduğu tespit edilmiştir (Demirel ve Sherer, 2011; Schattauer vd.,2011; Nges vd., 2012).

İz metaller çürütücü içine genellikle kullanılan substratlarla beslenmektedir bu nedenle substrat türü çürütücü içindeki iz metal konsantrasyonlarını belirleyen birinci etkendir (Schattauer vd., 2011). Anaerobik çürütücülerde gözlenen düşük proses performanslarının ana sebebinin substrat

içeriğinde bazı nütrientlerin eksikliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir fakat aynı zamanda bazı makro ve mikro nütrientlerin aşırı yüksek konsantrasyonları AÇ prosesinin inhibisyonuna sebebiyet verebilmektedir (Lo vd., 2012). Son yıllarda anaerobik konsorsiyumun ihtiyaç duyduğu iz metaller ve bu iz metallerin optimum konsantrasyonlarıyla ilgili birçok araştırma rapor edilmiştir.

Bu tez çalışmasının birinci basamağında anaerobik çürtücüler içinde anaerobik konsorsiyumun ihtiyaç duyduğu iz metallerin optimum olarak sağlanabileceği bir bazal ortam kombinasyonu elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle literatür araştırması yapılarak anaerobik konsorsiyumun ihtiyaç duyduğu iz metal türleri ve bu iz metallerin inhibe edici ve stimüle edici maksimum ve minimum konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu iz metal türleri ve konsantrasyonları ile Plackett Burman ileri istatistiksel analiz yöntemleri kullanılarak optimum bazal ortam kombinasyonları bulunması hedeflenmiştir. Organik içeriği yüksek ve ülkemizde oldukça yüksek miktarlarda üretilen KKAOF'yi temsilen meyve ve sebze atıkları ve YTA substrat olarak kullanılmıştır. Meyve ve sebze atıkları yazlık ve kışlık dönemlere ayrılmış ve her biriyle Plackett Burman yöntemine uygun olarak BMP reaktörlerinde bazal ortam optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda herbir iz metalin spesifik metan verimleri üzerine bireysel etkileri de incelenebilmiştir. Yazlık KKAOF ile gerçekleştirilen BMP deneylerinin sonucunda spesifik metan verimi üzerine en etkili iz metallerin sırasıyla Co, Ni, Mn, Se, Cu, Mo, Zn, Al ve Fe olduğu görülmüştür. Bu iz metallerde Co, Mn, Se, Cu ve Zn'nun artan konsantrasyonlarının spesifik metan verimini artırabileceği fakat Mo ve Ni metallerinin artan konsantrasyonlarının spesifik metan verimi üzerine inhibe edici etki gösterdiği görülmüştür. Kışlık KKAOF için ise iz metalleri etki sıralaması Zn, B, Al, Fe, Co, Cu, Se, W ve Ni şeklinde gözlenmiştir ve Zn, B, Se ve W metallerinin yüksek konsantrasyonlarının spesifik metan verimini inhibe edici etki gösterirken, Fe ve Cu metallerinin artan konsantrasyonlarının spesifik metan verimini geliştirebileceği gözlenmiştir. Mezofilik sıcaklıklarda gerçekleştirilen bazal ortam çalışmaları sonucu yazlık meyve ve sebze atıkları ile gerçekleştirilecek anaerobik çürütme prosesinde kullanılabilecek optimum iz metal kombinasyonu; Fe 16.34 mg/L, Co 19.61

mg/L, Cu 28.46 mg/L, Mn 47.74 mg/L, Mo 6.56 mg/L, Ni 1.51 mg/L, Se 49.25 mg/L, W 20 mg/L , Zn 61.41 mg/L, B 17.19 mg/L ve Al 3.19 mg/L olarak elde edilmiştir. Kışlık içeriğe sahip meyve sebze atıkları le gerçekleştrilen Plackett Burman istatistiksel analiz sonucunda elde edilen optimum ortam kombinasyonu ise Fe 39.57 mg/L, Co 2.02 mg/L, Cu 24.66 mg/L, Mn 24.37 mg/L, Mo 15.29 mg/L, Ni 14.22 mg/L, Se 7.06 mg/L, W 1.62 mg/L , Zn 1.04 mg/L, B 3.62 mg/L ve Al 0.50 mg/L olarak elde edilmiştir.

Yazlık ve kışlık KKAOF için Plackett Burman istatistiksel analiz metodundan elde edilen bu sonuçlar ile AÇ prosesine etkilerinin değerlendirilebilmesi amacıyla doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Doğrulama deneylerinde yazlık ve kışlık KKAOF için PB istatistiksel analiz metodundan elde edilen ve en yüksek spesifik metan verimlerini sağlayan ilk iki optimum ortam kombinasyonu içeriğinde iz metal ilavesi bulunmayan Atık+Aşı reaktörleriyle karşılaştırmalı olarak BMP reaktörlerinde incelenmiştir. Gerçekleştirilen doğrulama deneyleri sonucunda yazlık KKAOF ile yapılan PB deneylerinden elde edilen optimum iz metal ortam kombinasyonları anaerobik çürütme stabilitesini bozmuş ve biyogaz üretimi ve spesifik metan verim değerlerini artırıcı bir etki göstermemiştir. Fakat kışlık KKAOF ile yapılan uygulamalardan elde edilen sonuçlar, kullanılan PB içeriklerinin her ikisinde de optimum iz metal kombinasyonlarının anaerobik çürütme sürecini geliştirdiğini göstermiştir. Kışlık KKAOF ile gerçekleştirilen PB optimum bazal ortam kombinasyonlarının kullanımının metanojenik aktiviteyi stimüle ederek metanlaşma sürecini artırabileceği ve biyogaz verimlerinin %12'ye kadar, spesifik metan verim değerlerinin ise %11 oranında zenginleştirebileceği görülmüştür.

İz metallerin yalnız başına ilavesi yerine birçok iz metalin optimum konsantrasyonlarda karışık olarak anaerobik fermentörlere ilavesinin anaerobik karışık kültürde bulunan mikrobiyal suşlar arasındaki sinerjistik ilişkiyi geliştirebileceği rapor edilmiştir (Moestedt vd., 2016). Literatürde 11 farklı element için gerçekleştirilen bir optimum ortam çalışması bulunmamaktadır fakat Lo vd., (2012), tarafından yapılan bir çalışmada sekiz iz metalin kentsel katı atıkların organik fraksiyonlarının anaerobik parçalanmasına etkileri araştırılmıştır

ve K ve Zn hariç metallerde optimum konsantrasyon aralıklarının Cu (728-1461 mg/L), Cr (0.0022-0.0212 mg/L), Ni (0.801-5.362 mg/L), Co (0.148-0.580 mg/L), Mo (0.044-5.924 mg/L), W (0.658-4.039 mg/L) olması halinde biyogaz verimlerinin artırılabileceği rapor edilmiştir. Daha yüksek dozların ise inhibe edici etkilerinin olduğu belirtilmiştir.

Facchin vd.,(2013), yemek atıklarıyla gerçekleştirdikleri çalışmada kesikli işletim modunda en iyi sonuçları veren iz metal kombinasyonunu Ni 100 mg/ kg UKM, Co 100 mg/ kg UKM, Mo 6 mg/ kg UKM, Se 10 mg/ kg UKM, W 10 mg/ kg UKM olarak rapor etmişlerdir. Worm vd. (2009), Fe, Mn, Mo, Se ve W metalleri için stimüle edici konsantrasyonları sırasıyla 0.3 mg /L, 0.027 mg /L, 0.05 mg /L, 0.04 mg /L ve 0.04 mg /L olarak rapor etmişlerdir.

Anaerobik çürütme prosesi, substrat kuru madde içeriğine göre ıslak ve kuru olarak ikiye ayrılabilmektedir. KM içeriği %20'nin üzerinde olan sistemler kuru %10'dan düşük değerler ıslak fermantasyon olarak değerlendirilmektedir. Islak fermantasyonda reaksiyon hızları daha yüksek ve daha kısa alıkonma sürelerinde çalışmak mümkün iken kuru fermentasyon sistemlerinin ıslak fermantasyon sistemlerine göre avantajları daha küçük reaktör hacimleri, ısıtma için harcanan enerjinin daha az olması, karıştırma için ihtiyaç duyulan proses enerji girdisinin olmaması, minimum materyal idaresi, ve daha az enerji kaybı olarak sıralanabilmektedir. Kuru fermantasyon sonucu açığa çıkan nihai ürününün ıslak fermantasyon sonucu ortaya çıkan nihai ürüne göre su içeriğinin çok daha düşük olması sebebiyle kuru fermantasyon nihai ürününün idaresi ve yönetimi çok daha kolaydır ve bu nihai ürün gübre olarak kullanılabilme özelliğine sahipken ayrıca pelletize edilerek yakıt olarak kullanılabilmektedir(Li vd., 2011). Son yıllarda özellikle Almanya ve Avrupa'da garaj tipi kuru fermantasyon sistemleri yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Bu tip reaktör sistemleri karışıtırma olmadığından yüsek kuru madde içeriğine sahip ve çeşitli safsızlıklar içeren geniş aralıkta substrat tipleriyle çalışmayı olanaklı kılmaktadır.

Kullanılan inokulum miktarının azaltılması amacıyla da reaktörlerden sızan sızıntı suları toplanarak aynı substrat üzerine tekrar uygulanmaktadır. Sızıntı

sularının çürütme tanklarına geri beslendiği bu sistemlere perkolasyon sistemleri adı verilmektedir. Sızıntı sularının geri beslenmesi, mikrobiyal komünler için dayanıklı bir transport mekanizması sağlayarak çürütücü tankları içerisinde bakterilerin kolonileşmesine olanak sağlamaktadır. Bu sistem taze atığın inokulasyonunda kullanılması gereken nihai ürün miktarının da azaltılmasına olanak sağlamaktadır. Sızıntı suları taze atığın inokule edilmesinde direkt olarak da kullanılabilmektedir, bu durum reaktörlerin hacimsel olarak kullanılabilirliğini arıtrarak işletimsel yararlar sağlayabilmektedir.

Çalışmanın kuru fermantasyon basamağının gerçekleştirilmesi amacıyla perkolasyon sistemine sahip garaj tipi çürütücü mantığıyla çalışan özgün bir kuru fermantasyon sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemde öncelikli olarak proses performansı, stabilitesi ve proses veriminin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Kuru fermantasyon reaktör sisteminde ko-substrat etkisinin gözlenebilmesi amacıyla KKAOF ve YTA belirli oranlarda karıştırılarak ko-substrat çalışmaları gerçekleştirilmiş, sıcaklık etkisinin gözlenebilmesi amacıyla da bu sitemde KKAOF ile mezofilik ve termofilik sıcaklıklarda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kuru anaerobik fermantasyon biyoreaktör konfigürasyonunda iz metal etkisinin gözlenebilmesi amacıyla ise KKAOF, KKAOF-YTA ko-substrat karışımları ve termofilik sıcaklık KKAOF ile iz metal ilaveli ve iz metal ilavesiz çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Kuru fermantasyon amacıyla geliştirilen bu özgün biyoreaktör konfigürasyonu kuru anaerobik çürütmenin gerçekleştiği 100 L'lik çalışma hacmine sahip kuru fermantasyon reaktörü ve içerisinde anaerobik inokulumun bulunduğu 200 L'lik çalışma hacmine sahip perkolasyon tankından oluşmaktadır. Bu özgün sistemde perkolasyon tankı içerisinde metan içeriği yüksek biyogaz üreten metanojenik aktivitenin baskın olduğu anaerobik inokulum tutulmaktadır. Yüksek KM içeriğine sahip substrat anaerobik inokulum ile karıştırılarak kuru fermantasyon reaktörlerine yüklenmekte ve perkolasyon tankı içerisindeki yüksek metanojenik aktiviteye sahip inokulum belirli aralıklarla, belirli süreler boyunca kuru fermantasyon reaktörü içerisinde bulunan substrat üzerine spreylenmektedir. Spreylenen anaerobik inokulum reaktör içerisinde bulunan organik maddelerin çürütülmesini sağlarken, çürütme prosesi boyunca açığa çıkan ara maddelerin

çürütüçü içerisinden yıkanarak reaktörün altına süzülmesine buradan da perkolasyon tankına beslenmesine olanak sağlamaktadır.

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda kuru fermantasyon reaktörü içerisinde asitleşmenin gerçekleştiği ve ortaya çıkan VFA'ların perkolasyon tankına beslenerek burada biyogaza çevrildiği gözlenmiştir. Geliştirilen bu özgün kuru fermantasyon sistemi bu şekilde iki fazlı sistemler gibi çalışmakta ve anaerobik çürütmenin asetojen ve metanojen basamaklarını ayırmaktadır. Anaerobik çürütmenin hidroliz ve asidifikasyon kısmı kuru fermantasyon reaktörü içinde grçekleşirken metanojen kısmı perkolasyon tankı içinde gerçekleşmiştir. Kuru fermantasyon sistemiyle gerçekleştirilen tüm çalışmalar değerlendirildiğinde sistemde üretilen toplam biyogazın ortalama olarak %60'ının perkolasyon tankında, %40'ının ise kuru fermantasyon reaktöründe üretildiği, toplam metan üretimlerinin ise %75'inin perkolasyon tankında %25'inin ise kuru fermantasyon reaktöründe gerçekleştiği görülmüştür.

Shen vd. (2013) asetojen ve metanojen fazların birbirinden ayrı tanklarda gerçekleştirildiği anaerobik çürütme proseslerinde daha iyi proses stabilitelerinin sağlandığını ve proses asidifikasyonundan kaynaklanan risklerin azaltılabileceğini rapor etmiştir. Aynı şekilde Nkemka ve Murto, (2013) iki fazlı sistemlerde herhangi bir problem ortaya çıktığında metanojen fazın sistemden ayrılabilir olmasının daha iyi proses kontrolü sağlayabileceğini rapor etmiştir. Geliştirilen bu özgün kuru fermantasyon sistemi ile metanojen faz perkolasyon tankında gerçekleştirilerek asidojen fazdan ayrılmış aynı zamanda perkolasyon sistemi ile kuru fermantasyon reaktörü içerisinde üretilen VFA'ların perkolasyon tankına yıkanmasını sağlayarak proses performansının geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu özgün sistemin en büyük handikapı kuru fermantasyon reaktörlerinde gaz sızdırmazlığının sağlanmasında yaşanmıştır. Bu sorun reaktörlerin kapakları silikon ile doldurularak çözülmeye çalışılmıştır. Gerçekleştirilen altı denemenin üçünde biyogaz değerleri gerçek sistemi temsil edecek değerlerde gözlenememiştir.

Kuru anaerobik çürütme sisteminde proses stabiltesinin ve proses performansının izlenebilmesi amacıyla kuru fermantasyon reaktörleri ve perkolasyon tankında üretilen biyogaz ve metanların yanısıra kuru fermantasyon reaktörlerinden süzülen sızıntı sularından periyodik olarak örnekler alınmış ve çeşitli parametreler üzerinden test edilerek proses izlenmiştir. Kuru fermantasyon sisteminde ko-substrat etkisi gözlenebilmesi amacıyla KKAOF ile YTA kullanılmış ve optimum karışım oranlarının bulunması amacıyla öncelikle BMP reaktörlerinde farklı oranlarda KKAOF ile YTA karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Spesifik metan verimleri üzerinden yapılan değerlendirmede en iyi karışım oranları %75 YTA- %25 KKAOF'ye sahip reaktörden elde edilmiştir. Kuru fermantasyon reaktörlerinden alınan sızıntı suları örnekleri VFA içerikleri değerlendirildiğinde bütün çalışmalarda reaktör içinde asidifikasyondan kaynaklanan düşük pH'lar gözlenmiş ve bu durum kuru fermantasyon reaktörleri içerisinde metanojenik aktivitenin baskılanmasına sebep olmuştur. Mezofilik sıcaklıklarda yalnızca KKAOF ile gerçekleştirilen çalışmada sızıntı suyu VFA konsantrasyonları 40000 mg/L değerlerine kadar çıkmış, prosesin ilk 30 günü sızıntı suları pH değeri 7'nin altında kalmış ve dolayısıyla kuru fermantasyon reaktörü içerisinde metanojenik aktivite inhibisyona uğramıştır. Yalnızca KKAOF ile gerçekleştirilen kuru fermantasyon prosesi 60 gün sürmüş ve kuru fermantasyon reaktöründe üretilen biyogaz metan içeriği proses süresince %50'nin üzerine çıkamamıştır.

Yalnızca KKAOF ile gerçekleştirilen kuru fermantasyon denemesiyle karşılaştırıldığında ortama YTA eklenmesi kuru fermantasyon reaktörü içerisinde metanojen aktiviteyi hızlandırmıştır fakat yine de biyogaz metan içeriğinin yükselmesi yaklaşık 30 gün almıştır. Yalnızca KKAOF gerçekleştirilen denemede biyogaz metan içeriği 60 günlük proses süreci boyunca %50 üzerine çıkamamışken ko-substrat denemesinde biyogaz metan içeriği 35 gün içerisinde %50 üzerine çıkmış ve ilerleyen süreçte bu değer %65'e kadar yükselmiştir. Ko-substrat etkisi aynı zamanda kuru fermantasyon reaktörüne yüklenen organik madde miktarını da artırarak kuru fermantasyon reaktöründe daha yüksek biyogaz ve metan üretimleri sağlayabilmiştir. Ko-substrat çalışmasında kuru fermantasyon reaktöründen sızan sızıntı suyu toplam VFA konsantrasyonları en fazla 9000 mg/L'ye kadar yükselmiştir. Süreç boyunca toplam VFA değerlerinde çeşitli

pikler gözlenmesine rağmen yalnızca KKAOF kullanılan kuru fermantasyon çalışmasında ortaya çıkan 40000 mg/L'lik VFA birikimlerinin azaltılabilmesi dolayısıyla kuru fermantasyon reaktörü içerisinde VFA brikiminden kaynaklanan inhibisyonların azaltılabilmesi sağlanmıştır. Ko-substrat denemesinde sızıntı suyu pH değerleri prosesin ilk on günü içerisinde nötral değerlere ulaşabilmiştir.

Zhang vd. (2011), yemek atıkları ve domuz gübresi ile gerçekleştirdikleri ko-substrat çalışmasında bu substratlarla gerçekleştirilen AÇ prosesinin fizibiletisini değerlendirmişler ve aynı zamanda, ko-substart AÇ proses performansında etkili olan ana faktörleri belirlemeyi hedeflemişlerdir. Yaptıkları analitik çalışmalar sonucunda yemek atıklarının domuz gübresine göre daha yüksek enerji potansiyeline ve daha düşük iz element konsantrasyonuna sahip olduğunu, ko-substrat etkisinin biyogaz verimliliği ve proses stabilitesini önemli ölçüde geliştirdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca yemek atıklarını domuz gübresinin farklı fraksiyonlarıyla (iz metal içerikleri faklı olan) birlikte karıştırarak kullanmış ve ko-substrat performansının oldukça iyi olmasının sebebi olarak domuz gübresinden gelen yüksek konsantrasyonlarda ki iz elementler olduğunu göstermişlerdir. Domuz gübresi içeriğinde ki iz metallerin prosesi geliştirerek uzun işletme süresi boyunca yüksek metan verimleri alınmasını sağladığını ve çürütücü de herhangi bir VFA birikimi gerçekleşmediğini rapor etmişlerdir.

KKAOF kuru fermantasyon prosesine iz metal etkisinin gözlenebilmesi amacıyla PB istatistiksel analiz metoduyla gerçekleştirilen optimum iz metal kombinasyonları ile yalnızca KKAOF kullanılarak bir deneme gerçekleştirilmiştir. İz metal ilavesi 60 gün süren kuru fermantasyon proses süresinin 40 güne inmesini sağlamıştır. Kuru fermantasyon reaktöründe tepegazı metan içeriği iz metal ilavesiz denemede 60 gün boyunca %50'nin altında kalırken iz metal ilavesi kuru fermantasyon reaktörü içerisindeki metanojenik aktiviteyi hızlandırmış ve tepegazı biyogaz metan içeriği iz metal ilaveli kuru fermantasyon reaktöründe 23 gün içerisinde %50'nin üzerine, 25 günde ise %65 değerine yükselmiştir. İz metal ilavesiz kuru fermantasyon reaktöründe sızıntı suları VFA konsantrasyonları 40000 mg/L değerlerine çıkarken, iz metal ilavesi yapılan kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen sızıntı suları VFA konsantrasyonları en fazla 3000 mg/L değerine çıkmıştır. Sızıntı suyu pH değerleri iz metal ilavesi yapılmayan

denemede prosesin ilk 30 günü boyunca nötral değerlere çıkamazken iz metal ilavesiyle sızıntı suyu pH eğerleri prosesin ilk 10 günü içerisinde 7 değerine yükselmiştir. Bu sonuçlar mezofilik koşullarda yalnızca KKAOF kullanılarak gerçekleştirilen kuru fermantasyon prosesinde iz metal ilavesinin kuru fermantasyon reaktörleri içerisinde VFA birikimlerini önemli ölçüde azaltılabileceğini ve bu VFA birikimlerinde kaynaklanan metanojenik aktivite inhibisyonunun engellenebileceğini göstermiştir. Aynı zamanda kuru fermantasyon süresinin %30 oranında azaltılabileceğini yani kuru anaerobik çürütme prosesinin %30 hızlandırılabileceğini göstermiştir.

Qiang vd., (2012), mezofilik sıcaklıklarda sürekli sistemde yemek atıklarıyla gerçekleştirdikleri kuru fermantasyon çalışmasında Fe, Co ve Ni'den oluşan iz metal karışımlarının kuru anaerobik fermantasyon prosesinin reaktör performansını önemli oranda geliştirilebileceğini rapor etmişlerdir. Kesikli sistemlerde gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda deneysel ve teorik değerleri kullanarak bu üç iz metal için optimum konsantrasyonları Fe, Co ve Ni için sırasıyla 200, 6 ve 5.7 mg/kg KOİ olarak rapor etmişlerdir. Ayrıca iz metal ilavesinin biyogaz metan içeriğini 7.8-7.5 kat artırabileceğini rapor etmişlerdir.

Kuru fermantasyonda iz metal ilavesi etkisinin gözlenebilmesi amacıyla ko-substrat çalışmaları da iz metal ilaveli ve iz metal ilavesiz olarak gerçekleştirilmiştir. İz metal ilavesi yine PB istatistiksel analiz metodundan elde edilen optimum iz metan kombinasyonuna uygun olarak gerçekleştirilmiştir. İz metal ilavesi olmayan ko-substrat kuru fermantasyon prosesi 70 gün sürerken iz metal ilavesiyle bu süre 52 güne indirilebilmiştir. İz metal ilavesi olmayan kuru fermantasyon reaktöründen elde edilen sızıntı suyu toplam VFA 'sı maksimum 9000 mg/L değerline çıkmış ve bu VFA konsantrasyon değerleri 40 gün içerisinde 50 mg/L değerine indirilebilmiş fakat süreç boyunca VFA birikimlerinden kaynaklanan pikler ve inhibisyonlar gözlenmiştir. İz metal ilavesi ile 20000 mg/L değerlerine çıkan sızıntı suyu toplam VFA konsantrasyonları 20 gün gibi kısa bir sürede tüketilerek 50 mg/l değerlerine düşürülmüş ve süreç boyunca toplam VFA birikimi gözlenmemiştir. Sızıntı suyu pH değerleri iz metal ilavesi yapılmayan çalışmada 10 gün içinde nötral değerlere çıkarken iz metal ilavesi yapılan denemede sızıntı suyu pH değeri süreç boyunca 8 değerinin üstünde kalmıştır. İz

metal ilavesi yapılmayan ko-substrat çalışmasında kuru fermentasyon reaktörü tepegazı metan içeriğinin %50 değerlerine çıkması 35 gün sürerken, iz metal ilavesiyle birlikte tepegazı metan içeriği 15 günde %63'e kadar yükselmiştir. Ko-substrat kuru fermantasyon denemesinde de iz metal ilavesinin kesikli kuru anaerobik çürütme prosesini hızlandırdığı ve kuru fermantasyon reaktörlerinde VFA birikmesinden kaynaklı olarak ortaya çıkan metanojenik aktivite inhibisyonuna engel olabileceği görülmüştür.

Bu sonuçlar ile paralel olarak Nordell vd. (2016) içerisinde Fe (9%), Co (<100 µg/L), Ni (<100 µg/L), Se (<100 µg/L) ve W (<100 µg/L) bulunan bir iz metal karışımının reaktöre ilavesinin biyogaz üretimlerini %24 oranında artırabileceğini rapor etmişlerdir. Choong vd. (2016) iz metallerin yalnızca metanojen mikroorganizmlar üzerinde değil anaerobic çürütme prosesinin diğer üç basamağında ki mikroorganizmalar üzerinde de stimule edici etkilerinin olduğunu rapor etmişlerdir. Bunun yanısıra, iz metallerin özellikle karbonlu bileşiklerin asetik asite dönüştürüldüğü asetojenik basamakta yer alan enzimlerin yapısında aktif kısımlarda ve kofaktör olarak görev almakta olduğunu rapor etmişlerdir. Yu vd. (2015) termofilik çamurda $FeCl_3$ ilavesinin organik madde yıkımını geliştirerek hidroliz-asidifikasyon prosesinin hızlandırdığını göstermişlerdir.

AÇ prosesinin ara maddeleri olarak ortaya çıkan VFA'ların tüketiminde de iz metallerin oldukça önemli olduğu görülmektedir. Banks vd. (2014) iz metal ilavesinin VFA'ların hızlı yıkımı için kullanılabilecek önemli bir yaklaşım olduğunu belirtmiş ve bu sayede çok daha yüksek organik yüklemelerin gerçekleştirilebileceğini göstermiştir. Benzer şekilde, Wei vd. (2014) yarı sürekli modaa yemek atıklarıyla gerçekleştirdikleri çalışmada Fe, Ni ve Co ilavesinin toplam VFA konsantrasyonlarını 30g/L'den 2.2 g/L değerine düşürebileceğini göstermiş ve iz metal ilavesinin çok daha yüksek organik yüklemelere olanak sağlayabileceğini rapor etmişlerdir.

Kuru anaerobik çürütme prosesinde sıcaklığın proses performans ve hızı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla KKAOF ile mezofilik ve termofilik sıcaklıklarda kuru fermantasyon gerçekleştirilmiştir. Mezofilik sıcaklıkta KKAOF

ile gerçekleştirilen kuru fermantasyon prosesi 60 gün sürerken, termofilik sıcaklıklarla KKAOF ile gerçekleştirilen kuru fermantasyon prosesi 45 gün sürmüştür. Sıcaklığın artırılması anaerobik çürütme prosesinin hızını artırmıştır. Mezofilik sıcaklıkta KKAOF ile gerçekleştirilen kuru fermantasyon prosesinde 60 günük proses süresi sonunda biyogaz ve metan verimleri 598 L biyogaz /kg UKM ve 340 CH4/kg UKM olarak elde edilirken, termofilik sıcaklık uygulamasıyla KKAOF kuru fermantasyonunda biyogaz ve metan verimleri sırasıyla 870 L biyogaz /kg UKM ve 380 L CH_4/kg UKM değerlerine yükselmiştir. Termofilik sıcaklık uygulaması biyogaz verimini %45'e kadar artırabilirken metan verimlerinde %10'luk bir zenginleşme gözlenmiştir. Termofilik sıcaklıklarda da mezofilik sıcaklık denemesinde olduğu gibi kuru fermantasyon reaktörü tepegazı metan içeriği proses boyunca %50 değerinin üztüne çıkamamıştır. Fakat Mezofilik sıcaklıklarda sızıntı suyunda gözlenen 40000 mg/L'lik toplam VFA konsantrasyonlarına karşılık, termofilik sıcaklıklarda sızıntı suyu toplam VFA konsantrasyonları en fazla 450 mg/L değerlerine çıkmıştır. VFA birikiminden kaynaklanan bir inhibisyon gözlenmesede kuru fermantasyon reaktörü içerisinde metanojen aktivite baskın değildir.

Anaerobik çürütme sıcaklıkları mikrobiyal konsorsiyumun yapısının ve bozunma yolaklarının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Sundberg vd., 2013) . Dolayısıyla farklı sıcaklıklar altında gerçekleştirilen anaerobik çürütme proseslerinde ihtiyaç duyulan iz element konsantrasyonlarının değişmesi beklenmektedir. Mezofilik sıcaklıklarla karşılaştırıldığında termofilik sıcaklıklarda daha yüksek konsantrasyonlarda mikro nütrientlere ihtiyaç duyulduğu rapor edilmiştir (Takashima ve Shimada, 2004). Bu durumun termofilik koşullar altında nütrient ihityaçlarının artması ve/veya nütrient biyoyaralanımının düşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir(Speece, 1988). Bu amaçla PB iz metal ortam optimizasyonu çalışmaları kışlık KKAOF ile termofilik sıcklıklarda denenmiş ve termofilik sıcaklıklarda kullanılabilecek optimum bir iz metal kombinasyonu belirlenmeye çalışılmıştır. Fakat gerçekleştirilen çalışmada BMP reaktörlerinde metan üretimi gözlenememiştir. Termofilik sıcaklıklarla birlikte iz metal dozlaması inokulum içerisindeki metanojen mkroorganizmaların inhibisyonuna sebebiyet vermiş ve metan üretiminin hidrojen üretimine kaymasına sebep olmuştur. Büyük ölçekte kuru

fermantasyon sisteminde termoflik sıcaklıklarda iz metal ilavesinin proses performansına etkisini gözlemlemek amcıyla mezofilik sıcaklıklarda elde edilen PB optimum ortam kompozisyonu kullanılarak KKAOF ile termofilik kuru fermantasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Kuru fermantasyon reaktöründe de BMP denemelerine benzer şekilde iz metal ilavesi metanojenik aktiviteyi inhibe ederek hidrojen üretimine sebebiyet vermiştir. İz metal ilavesi ile gerçekleştirilen termofilik sıcaklık kuru fermantasyon çalışması sonucunda sistemden elde edilen biyogaz ve metan verimleri sırasıyla 385 biyogaz /kg UKM ve 225 L CH_4/kg UKM'ye düşmüştür.

Qiang vd. (2013) termofilik sıcaklıklarda yemek atıklarıyla sürekli modda gerçekleştirdikleri kuru anaerobik fermantasyon çalışmasında, prosesin başlangıcından sonuna 100, 50 ve 30 gün olmak üzere üç farklı HRT değerinde iz metallerin proses gaz üretimi, metan içeriği pH'sı ve toplam Vfa konsantrasyonları üzerine etkilerini incelemişlerdir. HRT değerinin 30 güne OLR değerinin ise 6.3 kg/m3 gün değerlerine çıkarıldığı denemede reaktör veriminin iz metal konsantrasyonlarının düşmesine bağlı olarak düştüğünü rapor etmişlerdir. İçeriğinde sırasıyla 10 mg/L Fe, 1 mg/L Co ve 1 mg/L Ni bulunan bir iz metal solüsyonu beslemişler ve iz metal ilavesinin düşük gaz üretimlerini, metan içerikleri ve pH değerlerini stabil değerlere çıkardığını ve proses verimini geliştirdiğini rapor etmişlerdir. Aynı zamanda gerçekleştirdikleri teorik analizler ile termofilik sıcaklılarda yemek atıkları ile gerçkeleştirilen kuru fermnatasyonunda Fe/KOİ, Co/KOİ ve Ni/KOİ optimum değerlerinin sırasıyla 276, 4.96 ve 4.43 mg/kg KOİ olduğunu rapor etmişlerdir.

6. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında ülkemizde oldukça yüksek miktarlarda üretilen ve organik içeriği yüksek olan yumurtalık tavuk atığı ve kentsel katı atıkların organik fraksiyonları gibi atıkların yeni bir kuru fermentasyon sisteminde kullanılabilirliği üzerine çalışılmıştır. Bunun yanısıra, anaerobik çürütme prosesinde oldukça önemli olduğu düşünülen iz metallerin farklı atıklar için optimum konsantrasyonlarının belirlenmesi hedeflenmiş ve bu optimum iz metal içeriklerinin kuru fermentasyon sisteminde kullanılabilirliği ve etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmalar anaerobik çürütücülere optimum oranlarda ilave edilen iz metallerin biyogaz üretimini önemli oranda geliştirebileceğini göstermişitr. İz metal ilavesi ile metanojen mikroorganizmalar stimüle edilerek biyogaz metan içeriklerinin artırılabileceği de gözlenmiştir. Özellikle ko-substrat sisteminde iz metal ilavesinin VFA üretimini ve yıkımını ciddi oranda hızlandırarak proses sürelerinin kısaltılabileceğini göstermiştir.

Bu sonuçlar ayrıca kuru anaerobik çürütme sistemlerinde yüksek KM içeriklerinden kaynaklanan uzun lag fazların iz metal ilavesiyle aşılabileceğini de göstermektedir. İz metal ilavesi yalnızca metanojen mikroorganizmaları değil anaeobik karışık kültürün farklı suşlarını etkileyerek aralarında ki sinerjistik ilişkiyi geliştirebilmekte ve bu durum çürüme prosesinin daha hızlı şekilde gerçekleşmesini sağlayabilmektedir.

Geliştirilen kuru fermentasyon sisteminde perkolasyon sürelerinin ve miktarlarının optimizasyonuyla kuru AÇ proseslerinde substratın yüksek KM içeriğinden kaynaklanan VFA inhibisyonlarının aşılabileceği gözlenmiştir. Aynı zamanda kullanılan sistemde ana gaz üretiminin perkolasyon tankında gerçekleştiği sistemin iki faza ayrıldığı gözlenmiştir. Kuru fermentasyon reaktöründe alınan sızıntı sularında gözelenen yüksek VFA konsantrasyonları ve asidik pH değerleri, AÇ prosesinin hidroliz ve asidifikasyon basamaklarının kuru

fermentasyon reaktöründe gerçekleştğini yani kuru fermentasyon raktörünün asit reaktörü gibi davrandığını göstermektedir. Yükek biyogaz ve biyogaz metan içerikleriyle perkolasyon tankı ise kuru fermentasyon reaktöründen sızan yüksek VFA içeriklerinin ana olarak biyogaza ve metana dönüştürüldüğü metan reaktörü olarak gözlenmiştir. Kuru fermentasyon reakötüründe VFA'lara yıkılan organik maddeler perkolasyon tankında bulunan aktif aşının kuru fermentasyon reaktörü içerisindeki substrat üzerinden spreylenmesi ile perkolasyon tankına yıkanmış ve ana olarak burada biyogaz ve metana çürütülmüştür.

Kuru fermentasyon sistemlerinin en önemli avantajları yüksek KM içerikli organik atıkların ilave su ile seyreltilmesine gerek duyulmamasıdır. Bunun sonucunda proses sonunda ortaya su çeriği çok daha düşük bir nihai ürün çıkmaktadır. Nihai ürünün su içeriğinin düşük olması ıslak AÇ proseslerinin en büyük problemlerinden biri olan ve proses sonunda nihai ürüne uygulanması gereken ileri arıtma sistemlerine olan ihtiyacı ortadan kaldırarak önemli bir ekonomik katkı sağlamaktadır.

7. ÖNERİLER

Anaerobik çürütme prosesi evrensel olarak kullanılan en önemli ve umut vadedici biyolojik arıtım teknolojilerinden biridir. AÇ prosesi ile çok geniş çeşitlilikte organik atık arıtımı gerçekleştirilebilmektedir. AÇ prosesinin en önemli ürünü potansiyel bir yenilenebilir enerji kaynağı olan biyogazdır. Organik atıkların AÇ prosesi ile biyogaza dönüşümü hem sürdürülebilir bir atık yönetim sistemi sunarken aynı zamanda yenilenebilir enerji üretimi yapabilmektedir. Enerji güvenliğinin sağlanması ve çevre dostu enerji üretim sistemlerinin geliştirilmesi için evrensel olarak önemli çabalar sarf edilmekte, yeni araştırmalar ve teknolojiler gerçekleştirilmektedir.

AÇ prosesinin sağladığı avantajlar dünyada bu teknolojinin sıklıkla kullanılmasını sağlarken proses verimliliğini geliştirebilecek çözümlerin bulunmasına yönelik araştırmaları da artırmaktadır. Çürütücülerde daha iyi performansalara ulaşabilmek adına gerçekleştirilen önişlem uygulamaları, ko-substrat uygulamaları ve biyoreaktör modifikasyonları gibi birçok farklı konuda araştırmalar gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalardan bir tanesi de AÇ prosesinde görev almakta olan farklı mikroorganzimaların akitivitelerini önemli ölçüde etkileyen iz metallerin yeterli oranlarda çürütücüler içinde bulunmasıdır. Anaerobik mikroorganizmaların metabolik faaliyetlerinn sağlanabilmesi ve efektif bir şekilde sürdürülebilmesi için bu iz metallerin optimum oranlarda sağlanabilmesi gerekmektedir.

Anaerobik konsorsiyumun ihtiyaç duyduğu iz metallerin türlerinin ve optimum oranlarının belirlenmesi oldukça zor bir araştırma konusudur. AÇ prosesinde kullanılan organik atıkların çok farklı kaynaklardan elde edilebilmesi ve bu substratların büyük ölçüde farklılık gösteren karakteristikleri her AÇ prosesinde kullanılabilecek satndart iz metal formülasyonları geliştirilmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle herbir organik atık için iz metal içerikleri karakterize edilmeli ve özellikle iz metal ilavesi edilecek çalışmalar için bu iz metallerin biyokullanılabilirlikleri belirlenmelidir. Ancak bundan sonra bulunan optimum dozajların diğer substratlara da uygulanabilir olduğu iddia edilebilir.

Kuru AÇ sistemleri yüksek KM içeriğine sahip organik atıklarla gerçkeleştirilen poseslerdir. Islak AÇ prosesleri ile karşılaştırıldığında kuru AÇ proselerinin en önemli avantajları teknik basitlikleri, daha küçük reaktör hacimlerine ihtiayaç duyulması ve düşük ilave su ihtiyacı ile yönetimi ve kullanımı daha kolay nihai ürünlerin ortaya çıkmasıdır. En büyük problemleri ise yüksek KM içeriklerinden kaynaklanan inhibisyon sorunları ve uzun reaksiyon süreleridir. Bu sorunların aşılabilmesi için yeni biyoreaktör konfgürasyonları ve yen inokulasyon sistemleri geliştirlmektedir. Kuru fermentasyon reaktörlerinden sızna sızıntı sularının geri beslendiği perkolasyon sistemleri bu yeni yaklaşımlardan bir tanesidir. Yapılan çalışma ayrı bir perkolasyon takının inokulum üretiminde ve kuru fermentasyon reaktöründen gelen yüksek konsantrasyonlarda VFA'ların çürütülmesinde kullanımının reakötr performanslarını ve verimliliklerini artırabileceğini göstermiştir. Bu sistemde farkı içeriklerde organik atıkların kullanımı ve perkolasyon süreleri ve sıklıkları optimize edilmelidir. Aynı zamanda bu sistemlerin basitlikleri ve organik madde yüklemelerinde pahalı ön işlemlere gerek duyulmaması daha büyük ölçeklerde organik atıkların arıtımında bu sistemlerin kullanılabilir olduklarını göstermektedir. Bu sistemlerden elde edilen düşük nem içerikli nihai ürünlerin zirai gübre olarak kullanılabilirlikleri test edilmelidir. İz metallerin bu sistemlerde ortaya çıkan düşük metan verimleri ve uzun proses sürelerini azaltabilmek amacıyla kullanılabilirliklerinin kanıtlanması için daha çok çalışma yapılmalı ve özellikle proses sonunda ortaya çıkan nihai üründe iz metal birikimleri test edilmelidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abbasi-Guendouz, A., Brockmann, D., Trably, E., Dumas, C., Delgenès, J.P., Steyer, J.P., Escudié, R., 2012, Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation, Bioresource Technology, 111:55-61pp.

Angelonidi, E., Smith, S.R., 2015, A comparison of wet and dry anaerobic digestion processes for the treatment of municipal solid waste and food waste, Water and Environment Journal, 29: 549-557 pp.

APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. DC, American Public Health Association, Washington.

Banks, C.J., Zhang, Y., Jiang, Y., Heaven, S., 2012, Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations, Bioresource Technology, 104: 127-135pp.

Bouallagui, H., Cheikh, R. B., Marouani, L., Hamdi, M., 2003. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester, Bioresource Technology, 86: 85-89 pp.

Brown, D., Shi, J., Li, Y., 2012, comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosiz feedstocks for bogas production, Bioresource Technology, 124: 379-386 pp.

Brulé, M., Bolduan, R., Seidelt, S., Schlagermann, P. and Bott, A. 2013. Modified batch anaerobic digestion assay for testing efficiencies of trace metal additives to enhance methane production of energy crops. Environmental Technology, 1-12.

Bujoczek, G., Oleszkiewicz, J., Sparling, R., Cenkowski, S., 2000, High solid anaerobic digestion of chicken manure, Journal of Agricultural Engineering Research, 76: 51-60 pp.

Cho, S.K., Im, W.T., Kim, D.H., Shin, H.S., Oh, S.E., 2013, Dry anaerobic digestion of food waste under mesophilic conditions:Performance and

methanogenic community analysis, Bioresource Technology, 131: 210-217 pp.

Choong, Y. Y., Norli, I., Zuhairi, A., Yhaya, M. F., 2016, Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review, Bioresource Technology, 209: 369-379 pp.

Demirel, B., Scherer, P., 2011, Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane, Biomass and Bioenergy, 35, 992-998 pp.

Di Maria, F. Sordi, A., Micale, C., 2012, Optimization of solid state anaerobic digestion by inoculum recirculation: the case of an existing mechanical biological treatment plant, Applied Energy, 97: 462-469 pp.

Facchin, V., Cavinato, C., Fatone, F., Pavan, P., Cecchi, F., Bolzonella, D., 2013, Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of foodwaste in batch trials, The influence of inoculum origin, Biochemical Engineering Journal, 70: 71-77pp.

Facchin, V., Cavitano, C., Pavan, P., Bolzonella, D., 2013, Batch and continuous mesophilic anaerobic digestion of food wate: Effect of trace element supplementation, Chemical Engineering Transactions, 32: 457-462pp.

Fermoso, F.G., Bartacek, J., Jansen, S., Lens, P.N.L., 2009, Metal supplementation to UASB bioreactors: from cell-metal interactions to full-scale application, Science of Total Environment, 407: 3652-3667 pp.

Fernández, J., Pérez, M., Romero, L.I., 2008, Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste OFMSW, Bioresource Technology, 99: 6075-6080 pp.

Hinken, L., Urban, I., Haun, E., Urban, I., Weichgrebe, D. and Rosenwinkel, K.H., 2008, The valuation of malnutrition in the mono-digestion of maize silage by anaerobic batch tests, Water Science & Technology, 58: 1453-1459pp.

Karthikeyan, O. P., Visvanathan, C., 2013, Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: a review, Reviews of Environmental Science and Biotechnology, 12: 257-284 pp.

Kayhanian, M., Rich, D., 1995, Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements. Biomass and Bioenergy, 8: 433-444 pp.

Kim, M.D., Song, M., Jo, M., Shin, S. G., Khim, J. H., Hwang, S., 2010, Growth condition and bacterial community for maximum hydrolysis of suspended organic materials in anaerobic digestion of food waste-recycling wastewater. Applied Microbiology and Biotechnology, 85: 1611-1618 pp.

Leung, D.Y.C., Wang, J., 2016, An overview on biogas generation from anaerobic digestion of food waste, International Journal of Green Energy. 13: 119-131 pp.

Li, Y., Park, S.Y., Zhu, J., 2011, Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. Renewable and Sustaiable Energy Reviews, 15: 821–826 pp.

Li, Y., Zhang, R., Chen, C., Liu, G., He, Y., Liu, X., 2013, Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions, Bioresource Technology, 149: 406-412 pp.

Liu, Z.G., Zhou, X.F., Zhang, Y.L and Zhu, H.G., 2012, Enhanced anaerobic treatment of CSTR-digested effluent from chicken manure: The effect of ammonia inhibition, Waste Management, 32, 137-143pp.

Michele, P., Giuliana, D., Carlo, M., Sergio, S., Fabrizio, A., 2015, Optimization of solid state anaerobic digestion of OFMSW by digestate recirculation : A new approach, Waste Management, 35: 111-118 pp.

Moestedt, J., Nordell, E., Shakeri Yekta, S., Lundgren, J., Martí, M., Sundberg, C.,Ejlertsso, J., Svebsson, B.H., Björn, A., 2016, Effects of

trace element addition on process stability during anaerobic co-digestion of OFMSW and slaughterhouse waste, Waste Management, 47: 11-20 pp.

Narra, M., Balasubramanian, V., Kurchania, A., Pathak, B.S., Shyam, M., 2016, Enhanced biogas production from rice straw by selective micronutrients under solid state anaerobic digestion, Bioresource Technology, 22: 666-671 pp.

Nasir, M. I., Mohd Ggazi, T.I., Omar, R., 2012. Production of biogas fro solid organic wastes through anaerobic digestion : a review. Applied Microbiology and Biotechnology, 95: 321-329 pp.

Nges, I.A., Björnsson, L. 2012. High methane yields and stable operation during anaerobic digestion of nutrient- supplemented energy crop mixtures., Biomass and Bioenergy, 47, 62-70pp.

Nordell, E., Nilsson, B., Påledal, S.N., Karisalmi, K., Moestedt, J., 2016, Co-digestion of manure and industrial waste - The effects of trace element addition, Waste Management, 47: 21-27 pp.

Ortner, M., Leitzinger, K., Skupien, S., Bochmann, G., Fuchs, W., 2014, Efficient anaerobic mono-digestion of N-rich slaughterhouse waste: Influence of ammonia, temperature and trace elements, Bioresource Technology, 174: 222-23 pp.

Pezzolla, D., Di Maria, F., Zadra, C., Massaccesi, L. Sordi, A., Gigliotti, G., 2017, Optimization of solid-state anaerobic digestion through the percolate recirculation, Biomass and Bioenergy, 96: 112-118 pp.

Pobeheim, H., Munk, B., Johansson, J. and Guebitz, G.M. 2010. “Influence of trace elements on methane formation from a synthetic model substrate for maize silage”. Bioresource Technology, 101: 836-839pp.

Pobeheim, H., Munk, B., Lindorfer, H. and Guebitz, G.M. 2011. Impact of nickel and cobalt on biogas production and process stability during semi-continuous anaerobic fermentation of a model substrate for maize silage, Water Research, 45: 781-787pp.

Qiang, H., Niu, Q., Chi, Y., Li, Y., 2013, Trace metals requirements for continuous thermophilic methane fermentation of high-solid food waste, Chemical Engineering Journal, 222: 330–336 pp.

Schattauer, A., Abdoun, E., Weiland, P., Plöchl, M., Heiermann, M., 2011, Abundance of trace elements in demonstration biogas plants, Biosystem Engineering, 108: 57-65 pp.

Scherer, P., Lippert, H., Wolff, G., 1983, Composition of the major elements and trace elements of 10 methanogenic bacteria determined by inductively coupled plasma emission spectrometry, Biology of Trace Element Research, 5:149–163 pp.

Thanh, P.M., Ketkeesan, B., Yan, Z., Stuckey, D., 2016, Trace metal speciation and bioavailability in anaerobic digestion: A review, Biotechnology Advances, 34: 122-136.

Wei, Q., Zhang, W., Guo, J., Wu, S., Tan, T., Wang, F., Dong, R., 2014, Performance and kinetic evaluation of a semi-continuously fed anaerobic digester treating food waste: Effect of trace elements on the digester ecovery and stability, Chemosphere, 117: 477-485.

Yang, L., Xu, F., Ge, X., Li, Y., 2015. Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. Renewable and Susainable Energy Reviews, 44: 824- 834.

Zhu, J., Zheng, Y., Xu, F., Li, Y., 2014, Solid-state anaerobic co-digestion of hay and soybean processing waste for biogas production, Bioresource Technology. 154: 240-247.

ÖZGEÇMİŞ

Kübra ARSLAN 1990 yılında Keçiören'de doğmuştur. İlkokul ve lise öğrenimini Yozgat Sarıkaya ilçesinde tamamladıktan sonra 2008 yılında Ege Üniversitesi Biyomühendislik Bölümüne başlamıştır. 2014 yılında biyomühendislik bölümünden mezun olmuş 2015 yılında Ege Üniversitesi çevre bilimleri ana bilimdalında Prof. Dr. Nuri AZBAR danışmanlığında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Çalışma alanları anaerobik biyoteknoloji ile organik atıklardan biyogaz ve biyohidrojen üretimi üzerine yoğunlaşmıştır.