



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (rGO) İLAVESİNİN EVSEL ORGANİK
ATIKTAN BİYOGAZ ve BİYOMETAN ÜRETİMİNE ETKİSİ

RUHULLAH ALİ MERT

Ağustos 2023

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (rGO) İLAVESİNİN EVSEL ORGANİK
ATIKTAN BİYOGAZ ve BİYOMETAN ÜRETİMİNE ETKİSİ

RUHULLAH ALİ MERT

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Öznur Begüm GÖKÇEK

Ağustos 2023

Ruhullah Ali MERT tarafından **Doç. Dr. Öznur Begüm GÖKÇEK** danışmanlığında hazırlanan “**İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) İlavesinin Eysel Organik Atıktan Biyogaz ve Biyometan Üretimine Etkisi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : |Prof. Dr. Sevgi DEMİREL (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi) |

Üye : |Doç. Dr. Deniz UÇAR (Bursa Teknik Üniversitesi) |

Üye : |Doç. Dr. Öznur Begüm GÖKÇEK (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi)|

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Prof. Dr. Mustafa KARATEPE
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ruhullah Ali MERT



ÖZET

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT (rGO) İLAVESİNİN EVSEL ORGANİK ATIKTAN BİYOGAZ VE BİYOMETAN ÜRETİMİNE ETKİSİ

MERT, Ruhullah Ali

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Öznur Begüm GÖKÇEK

Ağustos 2023, 70 sayfa

Bu tez çalışmasının amacı, Niğde Belediyesi Katı Atık Depolama Tesisinden temin edilen organik atıklarından anaerobik fermantasyon yoluyla biyogaz ve biyometan elde etmektir. Kesikli reaktörler kullanılarak yapılan bu çalışmada iletken malzeme olarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanılmıştır. Karakterizasyon işlemlerini takiben ideal S/I oranını ve rGO dozajını belirlemek amacıyla kesikli reaktörlerde optimizasyon çalışması yapılmıştır. Çalışmada 6 farklı S/I oranı (0, 0.5, 1, 2, 3 ve 4 gUK/gUK) ve farklı rGO konsantrasyonları (0-10-20-30 mg/L) çalışılmıştır. Biyogaz ve biyometan üretimi için en yüksek sonuç S/I=1 oranı ve 20 mg/L rGO dozlamasında, 815,66 mL/gUK ve 525,12 mL/gUK olarak elde edilmiştir. En yüksek toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM) giderim oranları en yüksek biyometan verimi ile uyumlu olarak S/I=1 gUK/gUK reaktöründe gözlenmiştir. Biyogaz ve metan üretiminde en iyi üretimin olduğu S/I=1 gUK/gUK ve 20 mg/L rGO içeren reaktörü uçucu organik asit türü sayısı en fazla olan reaktördür (asetik asit %3,65; propiyonik asit %13,82; bütirik asit %15,7; iso-valerik asit %10,16). Reaktörlerdeki toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonları değerlendirildiğinde, S/I=0-0,5 ve 1 gUK/gUK örneklerinde TOK değerleri birbirine yakın gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Biyometan, rGO, organik atık, anaerobik, kesikli reaktör

SUMMARY

EFFECT OF REDUCED GRAPHENE OXIDE (rGO) ADDITION ON BIOGAS AND BIOMETHANE PRODUCTION FROM DOMESTIC ORGANIC WASTE

MERT, Ruhullah Ali

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor : Associate Professor Dr. Öznur Begüm GÖKÇEK

July 2023, 70 pages

The aim of this thesis is to obtain biogas and biomethane from organic wastes obtained from Niğde Municipality Solid Waste Storage Facility by anaerobic fermentation. In this study using batch reactors, reduced graphene oxide (rGO) was used as the conductive material. Optimization studies were carried out in batch reactors to determine the ideal S/I ratio and rGO dosage following the characterization processes. In the study, 6 different S/I ratios (0, 0.5, 1, 2, 3 and 4 gUK/gUK) and different rGO concentrations (0-10-20-30 mg/L) were selected. The highest results for biogas and biomethane production were obtained as 815.66 mL/gUK and 525.12 mL/gUK at the S/I=1 ratio and 20 mg/L rGO dosing. The highest total solids (TKM) and volatile solids (VOC) removal rates were observed in the S/I 1 gUK/gUK reactor, consistent with the highest biomethane yield. The reactor with the best production of biogas and methane, containing S/I=1 gUK/gUK and 20 mg/L rGO, is the reactor with the highest number of volatile organic acid species (acetic acid 3.65%; propionic acid 13.82%; butyric acid) 15.7%; iso-valeric acid 10.16%). When TOC concentrations in the reactors were evaluated, TOC values were close in S/I=0-0.5 and 1 gUK/gUK sample.

Keywords: Biomethane, rGO, organic waste, anaerobic, batch reactor

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, dünya üzerinde kısıtlı bir kaynak olan ve giderek azalan fosil yakıtların yerine yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyometanı organik atıklar kullanılarak üretmek ve biyometan üretimini iletken malzeme kullanarak arttırmak amaçlanmıştır. Karanlık fermantasyon yöntemi sayesinde organik atıklar bir reaktör içerisinde çürütülerek biyometan üretimi gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneyler ve yürütülen çalışmalar boyunca benden bilgilerini esirgemeyen, yönlendiren, her konuda yardım eden, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, hayata dair bakış açımı değiştiren, beni evlatlarından ayrı görmeyen, çalışmalarım konusunda teşvik eden ve aynı zamanda danışmanlığımı kabul ederek bana bu büyük fırsatı veren Doç. Dr. Öznur Begüm GÖKÇEK'e en içten teşekkürlerimi sunar ve ona olan minnettarlığımı bu tez çalışmasında belirtmek isterim. Hem laboratuvar çalışmalarında hem de bilgi birikim ve tecrübesini çalışmalarımın her alanında benden hiçbir zaman esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MURATÇOBANOĞLU'na, akademik bilgi birikimini esirgemeyen, çalışmalarım sırasında beni sürekli olarak destekleyen, her türlü maddi ve manevi konuda desteğini benden esirgemeyen Prof. Dr. Sevgi DEMİREL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tezi bütün yaşantım boyunca benden maddi ve manevi olarak hiçbir zaman desteğini esirgemeyen ve beni sürekli olarak teşvik eden, buralara kadar gelmemde büyük emeği olan annem Hafize Mert'e, her zaman arkamızda duran ve eksikliğini hissettirmeyen babam Yusuf Mert'e, tüm eğitim ve öğretim hayatımın beraber geçtiği, her anımızı beraber paylaştığımız abim Muhammet Hüseyin Mert'e, zor anımda yanımda olan beni güldüren, eğlendiren, sevindiren kardeşim Mina Betül Mert'e ve en önemlisi akademik hayatımın tamamında benden hiçbir şeyi esirgemeyen, üzerine düşeni fazlasıyla yapan, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve sonsuz destekleyen Mehriban Budak'a ithaf ediyorum.

Bu çalışma 119Y145 numaralı proje kapsamında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xii
SİMGE VE KISALTMALAR	xiii
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM II	3
ANAEROBİK ARITIM.....	3
2.1 Anaerobik Arıtım Sisteminin Avantajları.....	4
2.2 Anaerobik Arıtma Sisteminin Dezavantajları.....	5
2.3 Anaerobik Arıtma Sistemleri	5
BÖLÜM III	8
BİYOGAZ ÜRETİMİ.....	8
3.1 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Organik Atıklar.....	9
3.1.1 Hayvansal atıklar	9
3.1.2 Kentsel katı atıklar.....	9
3.1.3 Tarımsal atıklar.....	10
3.1.4 Atıksu çamuru	11
3.1.5 Diğer biyogaz üretimi için biyokütle kaynakları.....	11
3.2 Biyogazın Günlük Yaşamda Kullanımı	12
3.2.1 Biyogazın ısınmada kullanımı	12
3.2.2 Biyogazın enerji amaçlı kullanımı	12
3.2.3 Biyogazın motorlarda kullanımı.....	12
3.3 Biyogaz Üretimini Etkileyen Faktörler.....	13
3.3.1 Fiziksek faktörler.....	13
3.3.1.1 Fermantasyon sıcaklığı	13

3.3.1.2 Yükleme hızı	14
3.3.1.3 Katı madde oranı	14
3.3.1.4 Bekletme süresi	15
3.3.2 Kimyasal faktörler	15
3.3.2.1 C/N oranı	15
3.3.2.2 pH değeri	16
3.3.2.3 Toksik maddeler	16
3.4 Biyogaz Üretiminde İletken Malzemelerin Etkisi	17
3.5 Biyogaz Üretiminde Kullanılan İletken Malzemeler	18
BÖLÜM IV	25
LİTERATÜR TARAMASI	25
BÖLÜM V	30
MATERYAL VE METOT	30
5.1 Materyal ve Yöntem	30
5.1.1 Reaktörlerin hazırlanması ve işletme koşulları	31
BÖLÜM VI	35
BULGULAR	35
6.1 rGO Karakterizasyonu	35
6.2 Aş1 ve Atık Karakterizasyonu	37
6.2 rGO Dozajının Anaerobik Parçalanma Prosesine Etkisi	37
6.3.1 S/I = 0 için değışen rGO konsantrasyonlarının biyogaz ve biyometan üretimine etkisi	39
6.3.2 S/I = 0,5 için değışen rGO konsantrasyonlarının biyogaz ve biyometan üretimine etkisi	40
6.3.3 S/I = 1gU/gUK için değışen rGO konsantrasyonlarının biyogaz ve biyometan üretimine etkisi	42
6.3.4 S/I = 2 gUK/gUK için değışen rGO konsantrasyonlarının biyogaz ve biyometan üretimine etkisi	44
6.3.5 S/I = 3 ve S/I = 4 değerleri için değışen rGO konsantrasyonlarının biyogaz ve biyometan üretimine etkisi	46
6.3.6 Değışen S/I oranlarının ve rGO dozajlarının pH ve ORP üzerindeki etkisi	49
6.3.7 Değışen S/I oranlarının ve rGO dozajlarının TKM ve UKM giderimi üzerindeki etkisi	50

6.3.8 Değişen S/I oranlarının ve rGO dozajlarının Alkalinite ve UYA üzerindeki etkisi.....	51
6.3.9 Değişen S/I oranlarının ve rGO dozajlarının TOK ve TN üzerindeki etkisi...	54
BÖLÜM VII	57
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
KAYNAKLAR	59
ÖZ GEÇMİŞ	70



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Çeşitli yakıtların ısı değerleri	9
Çizelge 3.2. Çeşitli kaynaklardan elde edilebilecek biyogaz verimleri ve biyogazdaki metan miktarları.....	11
Çizelge 3.3. Biyogaz üretimini etkileyen faktörler	13
Çizelge 5.1. Anaerobik kesikli deney koşulları	31
Çizelge 5.2. Anaerobik çalışmalarda yapılan analizler.....	34
Çizelge 5.3. GC-MS kullanılarak yapılacak UYA ölçüm parametreleri	34
Çizelge 6.1. Aşı ve EOKA karakterizasyonu	37
Çizelge 6.2. Farklı S/I ve rGO konsantrasyonlarında üretilen toplam biyogaz ve biyometan hacimleri (ml)	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Anaerobik proseslerde metan oluşumu.....	3
Şekil 2.2. Askıda çoğalan sistemler	6
Şekil 2.3. Biyofilm üzerinde çoğalan sistemler	6
Şekil 3.1. İletken malzeme kullanımı ile elektron taşınımı	18
Şekil 3.2. Grafenin yapısal görünümü	21
Şekil 5.1 Reaktör düzeneği	32
Şekil 6.1. GO ve rGO'ya ait Raman spektrumları	36
Şekil 6.2. S/I = 0 koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı kümülatif biyogaz (ml/g UKM) (A) ve biyometan (ml/g UKM) (B) üretim miktarları	40
Şekil 6.3. S/I = 0.5 koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı kümülatif biyogaz (ml/g UKM) (A) ve biyometan (ml/g UKM) (B) üretim miktarları	41
Şekil 6.4. S/I = 1 koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı kümülatif biyogaz (ml/g UKM) (A) ve biyometan (ml/g UKM) (B) üretim miktarları	43
Şekil 6.5. S/I = 2 koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı kümülatif biyogaz (ml/g UKM) (A) ve biyometan (ml/g UKM) (B) üretim miktarları	45
Şekil 6.6. S/I = 3 gUK/gUK koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı biyogaz (ml/g UKM) üretim miktarları.....	46
Şekil 6.7. S/I = 4 gUK/gUK koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı biyogaz üretim oranları	47
Şekil 6.8. Kesikli reaktörlere ait pH ve ORP değerleri.....	50
Şekil 6.9. Kesikli reaktörlere ait TKM ve UKM giderim verimleri	51
Şekil 6.10. Farklı S/I ve rGO dozajlarındaki reaktörlerin çalışma sonundaki alkalinite konsantrasyonları	52
Şekil 6.11. Farklı S/I ve rGO dozajlarındaki reaktörlerin çalışma sonundaki UYA oranları	54
Şekil 6.12. Farklı S/I ve rGO dozajlarındaki reaktörlerin çalışma sonundaki TOK (a) ve TN (b) konsantrasyonları	55

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 5.1. Niğde Belediyesi'nden alınan katı atıklara uygulanan ön işlem.....	30
Fotoğraf 5.2. Reaktör seti	32
Fotoğraf 5.3. Reaktörlerin termal kamera ile sıcaklık görüntüsü	33
Fotoğraf 6.1. GO (a) ve rGO (b)'ya ait SEM görüntüsü.....	36



SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
CH ₄	Metan
CO ₂	Karbondiyoksit
H ₂ S	Hidrojen sülfür
MWe	Megawatt elektrik
N ₂	Azot
O ₂	Oksijen
rgO	İndirgenmiş grafen oksit
Kısaltmalar	Açıklama
AD	Anaerobik Sindirim
DIET	Türler Arası Elektron Transferi
EOKA	Evsel Organik Katı Atık
GO	Grafen Oksit
ORP	Okisdayon İndirgeme Potansiyeli
RGO-NZVI	Nano Sıfır Değerlikli Demir
TK	Toplam Katı
TKN	Toplam Kjehldahl Azotu
TN	Toplam Azot
TOK	Toplam Organik Karbon
TUK	Toplam Uçucu Katı
UKM	Uçucu Katı Madde
VFA	Uçucu Yağ Asidi

BÖLÜM I

GİRİŞ

Türkiye'nin dünyada bulunan ülkeler içerisindeki jeopolitik konumu son derece önem taşımaktadır. Ülkemiz Avrupa üzerinden Asya ve Ortadoğu ülkelerine bir enerji köprüsü görevi görmektedir. Bu durum sonucunda, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı verilerine göre enerji ihtiyacımız da her geçen gün artmaktadır. Artmakta olan enerji ihtiyacıyla beraber fosil yakıtların giderek tükenmekte olması ve enerji kaynaklarının sürdürülebilir olması ile ilgili düşünceler yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacı arttırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olan biyokütle enerjisi; her çeşit organik atığın parçalanması sonucu bundan elde edilen temiz, çevreye zararı olmayan ve kullanım açısından çok verimli bir enerji kaynağıdır. Dünyada organik atıklardan biyogaz üretimi, farklı ölçeklerde uygulanmakta olup, atıkların değerlendirilmesi meselesinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Avrupa'da hayvan gübresi atıkları ile elde edilen biyogaza ve geri dönüşüm tesislerinin sayısına bakmak gerekirse Almanya 2200 tesis ile Avrupa'da en fazla biyogaz üretimi yapan ülke konumundadır. Türkiye'de ise bu rakam, toplamda 28 adet biyogaz üretim tesisi bulunmakta olup bu tesislerden elde edilen enerji 147,73 MWe'dir (Anonim, Temmuz 2023). Enerji ihtiyacı ve biyogaz potansiyeli düşünüldüğünde bu sayının artırılması ülkemiz menfaatine olacaktır.

Kanalizasyona verilen atıkları ve oluşan dip çamurları, gıda endüstrisinden çıkan atıklar, çözülmüş organik madde miktarı içeriği fazla olan endüstriyel atık sular ve arıtma çamurları biyogaz üretimi için kullanılan biyokütle kaynaklarıdır. Aynı zamanda büyükbaş hayvancılık ve küçükbaş hayvancılıktan gelen gübre, tarımsal organik atıklar ve şehirlerden gelen organik atıklardan da biyogaz eldesi için kullanılmaktadır. Bu durumlarla beraber, biyogaz üretim süreçleri geniş bir aralıkta atık değerlendirme imkânı sunmaktadır. Biyogaz üretimi için yapılan anaerobik arıtım organik maddelerin ve inorganik maddelerin, oksijensiz ortamda mikroorganizmalar tarafından parçalanması sonucu CO₂, CH₄, NH₃ ve H₂S gibi son ürünlere dönüşümünü içeren ve karmaşık biyokimyasal reaksiyonların tamamıdır. Anaerobik arıtım prosesleri arıtma çamurlarının bertarafı, atıksu arıtımı ve katı organiklerin arıtılması için kullanılmaktadır. Başlıca bir problem olan enerji üretim maliyetlerinin büyük bir sorun

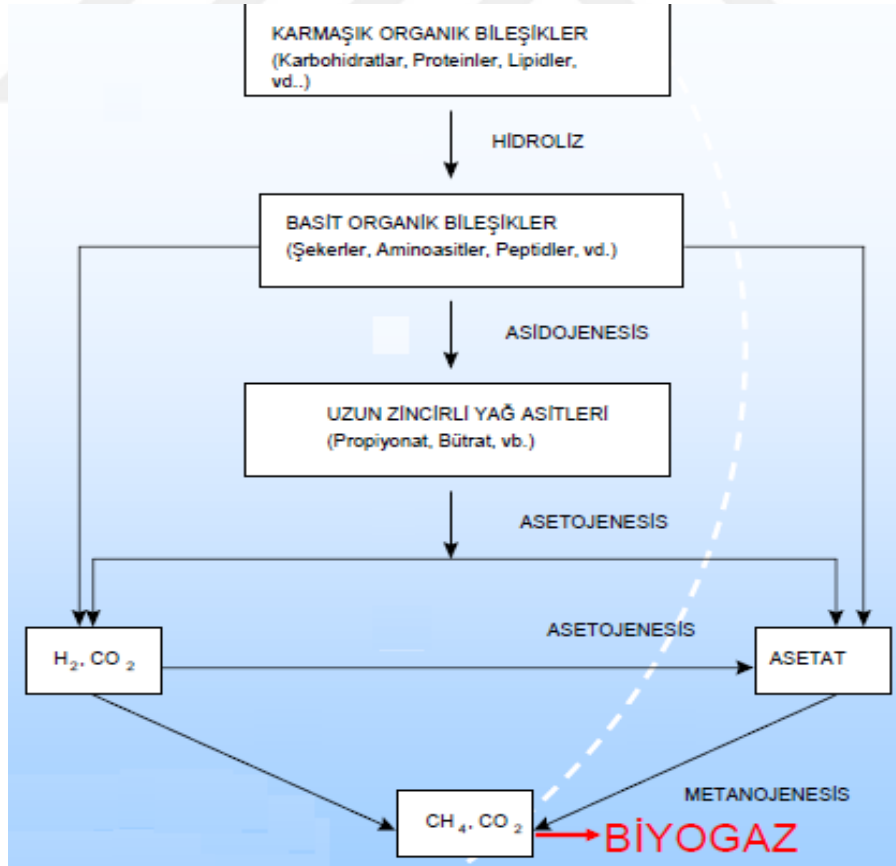
olduğu bu günlerde, aerobik arıtmadan farklı olarak daha az enerji ihtiyacı olması ve atıkların işlenmesi sonucunda oluşan metanın tekrar enerjiye dönüştürülmesi anaerobik arıtımın çok yaygın bir şekilde kullanılmasına ve talep görmesine sebep olmaktadır. Anaerobik arıtım prosesi genel olarak arıtma teknolojisi içermesi sayesinde oluşan atıkların son ürüne dönüşümünü gerçekleştirdiği gibi, hem de biyogaz üretimini gerçekleştirmektedir (Öztürk, 2007).

Bu çalışmada, evsel organik atığın biyogaz üretiminde indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanımının etkisi araştırılmıştır. Bir karbon allotropu olan grafit, geniş yüzey alanına sahip ve aynı zamanda yüksek iletkenliği bulunan bir maddedir (Çuhadaroğlu ve Kara, 2018). Grafen ise grafitin tek katmana indirgenmiş halidir (Shen ve Oyadiji, 2020). rGO'nun bu çalışmada tercih edilmesinin nedeni yüksek iletkenliğe sahip olması, anaerobik arıtım içerisindeki DIET mekanizmasını desteklemesi ve biyogaz veriminin artmasını sağlamasıdır. Yapılan bu tez çalışması ile bütün yerleşim yerlerinde problem teşkil eden evsel organik katı atıkların farklı konsantrasyonlarının substrat olarak kullanıldığı ve farklı rGO dozajlarının biyogaz ve biyometan verimleri karşılaştırılmıştır. Bu tez çalışması ile elde edilecek sonuçlar, rGO ilave edilerek yapılacak olan anaerobik arıtım ile oluşacak biyogazın içeriğini metan yönünden zenginleştirerek literatüre önemli katkılar sağlaması hedeflenmektedir.

BÖLÜM II

ANAEROBİK ARITIM

Anaerobik arıtım, bütünleşmiş halde olan organik maddelerin oksijen içermeyen ortam şartlarında parçalanması ile birçok kademesi olan ve birbirini takip eden reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. Organik atıkların anaerobik olarak ayrışması birkaç basamaktan oluşmaktadır. Hidroliz basamağı, mikroorganizmalar tarafından üretilmiş olan hücre dışındaki enzimlerin organik bileşikleri parçalayarak basit yapıları ve çözünebilen bileşiklere ayrıştırmasıdır. Hidroliz basamağından sonra gelen asit üretim basamağı ise, asit oluşturulmasında rol alan bakterilerin basit yapıda bulunan çözünmüş organik bileşiklerinin formunu değiştirerek uçucu asitlere dönüştürülmesi ile gerçekleşir (Şekil 1). Son basamakta ise asetik asidi kullanan metan bakterileri asetik asidi ayrıştırırlar. Bunun sonucunda hidrojen kullanan metan bakterileri hidrojeni ve karbondioksiti metana dönüştürürler.



Şekil 2.1. Anaerobik proseslerde metan oluşumu (Trzcinski, 2009)

Hidroliz üretim basamağında; bileşik ve karmaşık yapıda bulunan organik maddeler, mikroorganizmalarda bulunan hücre dışı enzimleri sayesinde daha basit yapıda maddelere dönüştürülür. Bu basamakta lignin, hemiselüloz ve selüloz gibi karbonhidratların heksoz glikoz ve pentoza; proteinlerin ise, aminoasitlere ve polipeptidlere, yağlar ise, hidrojene, asitlere ve alkollere dönüşmektedir. Yağların parçalanma evresi çok uzun sürmesinden dolayı, hidroliz basamağı anaerobik proseslerde biyolojik parçalanma sürecinin hızını belirlemektedir.

Asitlerin oluşum sürecinde; hidroliz basamağında kullanılan mikroorganizmaların kullandığı basit yapılara dönüştürülmüş olan organik maddeler propiyonik asit, valerik asit, asetik asit ve bütirik asit gibi metanola ve organik asitlere dönüştürülür. Bu basamakta basit yapıdaki çözünmüş halde bulunan karbonhidratlar CO₂, H₂ ve etanole, amino asitler ise H₂'e ve süksinik asite, yağ asitleri H₂'e ve asetata dönüştürülür.

Son basamak olan metan üretim basamağında ise, asit oluşumundan sonra üretilen organik asitler, asetat ve H₂, metan üreten mikroorganizmalar kullanarak biyogaza dönüştürülür. Son basamakta üretilen metanın %70'i asetatin dekarboksilasyonu için kullanılır. Geriye kalan kısmını ise, metan bakterileri (metanojenler) hidrojeni kullanarak CO₂'ye indirgenme reaksiyonları için kullanırlar (Gökçay ve ark., 2001).

2.1 Anaerobik Arıtım Sisteminin Avantajları

Birçok farklı yapıdaki atık ile anaerobik prosesler; birden fazla farklı şartlar için kullanılabilir sistemlerdir. Bu sistemin temel avantajlarından biri atıklardan geri dönüşüm ile enerji elde edilmesidir (Gökçay ve ark., 2001).

Anaerobik sistemlerin çeşitli avantajları;

- Düşük işletim maliyetleri
- Düşük atık çamur çıkışı
- Aerobik ortamlarda giderilemeyen atık maddelerin giderilmesi
- Atık çamurun gübre olarak kullanımı
- Düşük besin ihtiyacı
- Reaktör hacminin az kullanılması

- Atık gazın arıtmaya ihtiyaç duyulmaması
- Köpük probleminin çok az olması
- Birçok mevsimsel koşulda çalışabilme
- Yüksek hacimsel yükleme olanakları
- Enerji üretiminin 500-2000 kWh/1000 kg KOİ olması
- KOİ gideriminin 0.35 m³ CH₄/kg olması
- Ekipman gereksiniminin az olması

2.2 Anaerobik Arıtma Sisteminin Dezavantajları

Anaerobik sistemlerin avantajlarının yanı sıra birçok dezavantajı da vardır. Bu sistemlerin ısınma ihtiyacı olması en önemli dezavantajdır (Gökçay ve ark., 2001). Anaerobik sistemlerde bu sorunun yanı sıra başka dezavantajları da aşağıdaki gibidir;

- Biyokütle evresinde mikroorganizma gelişiminin uzun sürmesi
- Özellikle seyreltilmiş atıksularda alkalinitenin yetersiz kalması
- Nitrifikasyon gerçekleşmemesi
- Kinetik hızların düşük sıcaklıklarda çok daha azalması
- Azot ihtiyacının biyokütle aktivitesine göre giderek artması
- Metan üreten bakterilerin dışarıdan gelen sistemin bozunmasına sebep olacak maddelere ve ortam koşullarına karşı hassas olması

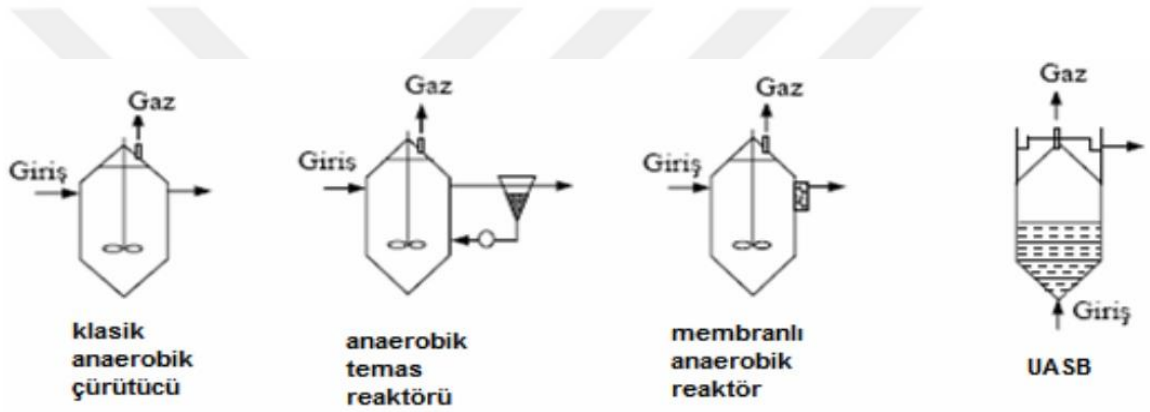
2.3 Anaerobik Arıtma Sistemleri

Anaerobik arıtım prosesinin verimini arttırmak ve yeterli giderimi sağlamak için farklı proses türleri uygulanmıştır. Alternatif proseslerde amaç oluşacak biyokütlenin kullanılan reaktör içerisinde yeterli tutulma süresini sağlamak ve biyokütle ile mikroorganizmaların mümkün olduğunca temas süresinin arttırıldığı bir ortam yaratmaktır. Anaerobik ortamda biyokütlenin hacmini ve kullanılan reaktör içerisindeki bekletme süresini uzatmak için yeni yöntemler denenmektedir. Metan üretim aşamasının anaerobik arıtımda yeri ve önemi büyük olsa dahi, anaerobik arıtım prosesinin başlıca sorunlarını yaratan ve bu proses içerisinde çalışan en hassas kısımdır. (Yang and Speece, 1986).

Anaerobik arıtım reaktörleri; askıda tutunan ve çoğalan mikroorganizmalar veya biyofilm üzerine tutunarak çoğalan mikroorganizmaların oluşturduğu reaktör tiplerinin kullanıldığı prosesler olarak iki grupta yer alabilirler;

Askıda tutunarak çoğalan anaerobik sistemler:

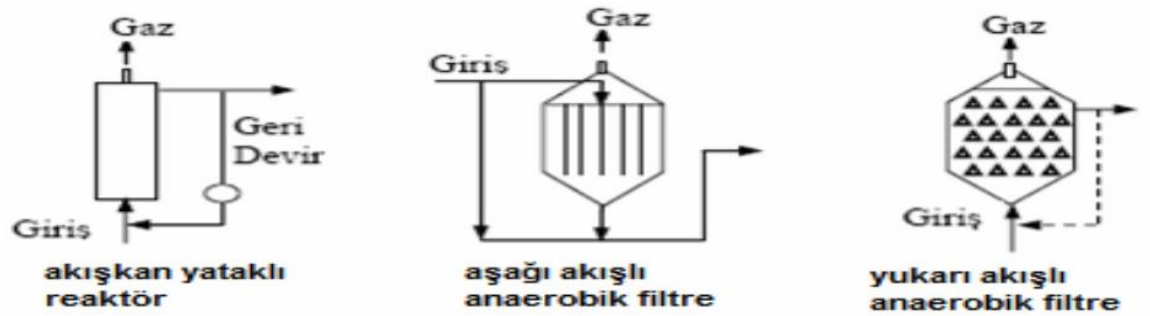
- Klasik Anaerobik Çürütücüler (CSTR)
- Anaerobik Temas Reaktörleri
- Membran Anaerobik Reaktörler
- Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Reaktörler (UASB)
- Genleşmiş Granüler Çamur Yataklı Reaktörler (EGSB)



Şekil 2.2. Askıda çoğalan sistemler (Öztürk, 2005)

Biyofilm üzerinde tutunarak çoğalan anaerobik sistemler:

- Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktörler (FB)
- Anaerobik Filtreler (AF) [Sabit Yatak]



Şekil 2.3. Biyofilm üzerinde çoğalan sistemler (Öztürk, 2005)

Anaerobik arıtım sistemini etkileyen bazı parametreler mevcuttur. Bunlar;

- Sistemlerin kurulum şeması
- Reaktör sıcaklıkları (mezofilik 29-37 °C)
- Hidrolik bekleme süresi ve biyokütlenin çamur yaşı
- Reaktör hacmi
- Reaktörün içerisindeki karışım koşulları
- Biyokütle gelişimi
- Gaz üretim potansiyeli
- Enerji üretim dengesi
- Kirleticinin etki durumu



BÖLÜM III

BİYOGAZ ÜRETİMİ

Anaerobik sistemlerde biyokütlenin parçalanmasından sonra ortaya çıkan %50 ile %80 arasında CH₄ (metan) ve %20 ile %50 arasında CO₂ (karbon dioksit) ve eser miktarlarda H₂ (hidrojen), CO (karbon monoksit), N₂ (azot), O₂ (oksijen) ve H₂S (hidrojen sülfür) gibi gaz karışımları oluşabilmektedir (Yang and Speece, 1986). Biyolojik arıtım ile üretilen bu gaza biyogaz denmektedir.

Biyolojik arıtım ile üretilen bu gazın oluşumu kullanılan hammaddeye ve ortam şartlarına göre değişiklik gösterebilir. Bununla beraber %99 CH₄ (metan) içeren biyogazın (doğalgaz) yanma sonucu ortaya çıkan ısı değeri 37,3 MJ/m³, %65 CH₄ (metan) içeren biyogazın yanma sonucu ortaya çıkan ısı değeri ise 24,0 MJ/m³dür. Çeşitli yakıtların yanma sonucu ortaya çıkan ısı değerleri Çizelge 1 de verilmiştir (Staffort and Hughes, 1981).

Anaerobik reaktörlerde parçalanma sonucu oluşan ve çamur veya atık olarak bilinen maddeler Azot (N), Fosfor (P), Potasyum (K) ve bununla beraber iz element içermesinden dolayı hem besleyici hem de bitkiler için iyi bir besin kaynağı ve organik madde zenginliği açısından toprak için iyileştirici madde olarak kullanılmaktadır (Hanse, 2000).

Anaerobik sistem içerisinde çıkan bu atıklar kurutulduğunda hayvan yemlerine katılan katkı maddesi olarak da değerlendirilmektedir. Bazı durumlarda reaktörlere eklenen hammaddelerde bulunabilecek toksik etkisi olan maddeler (pestisit vs.), reaktörlerin çıkışlarında yoğunlaşacağından dolayı (U.S. Department of Energy, 2004), reaktörlerden çıkan atık veya çamur gibi maddelerin değerlendirilmeden önce gerekli analizler yapılmalıdır.

Çizelge 3.1. Çeşitli yakıtların ısı değerleri (Sugözü ve ark., 2006)

Yakıt Türü	Isıl Değeri	
	MJ/L	MJ/kg
Propan	25,5	50,2
Bütan	28,7	49,2
Gazolin	34,8	47,1
Dizel Fuel	38,7	45,6
Fuel oil (NO:2)	39,0	43,2
Doğalgaz (%99 CH ₄)	37,3	52,0
Biyogaz (%65 CH ₄)	24	33,5
Kömür		
Bitümlü		32,6
Linyit		14,0
Odun		19,8
Elektrik	3,6	

3.1 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Organik Atıklar

3.1.1 Hayvansal atıklar

Kırsal kesimlerde kurulan biyogaz tesislerinde kullanılması için önerilen hayvansal atıklar; sığır, koyun, tavuk, at gibi hayvanların dışkıları, mezbahane atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sonucu oluşan atıklardır. Biyogaz üretimi için büyükbaş hayvanlardan gelen gübreler, çoğunlukla sığır, manda, at ve domuz gübresidir. Küçükbaş hayvanlardan gelen gübreler ise çoğunlukla koyun gübresi ve keçi gübresidir. Büyükbaş ve küçükbaş hayvanlardan gelen gübreler biyogaz üretimi için oldukça önemlidir. Hayvanların beslenme ortamları gübre üretimini etkilemektedir. Örneğin merada veya ahırda beslenen hayvanların günlük olarak gübre üretimi sonuçları daha iyidir. Biyogaz üretiminde kullanılan büyük baş hayvanlardan alınan 1 ton sığır gübresinden 33 m³ biyogaz, küçük baş hayvanlardan alınan 1 ton koyun gübresinden 58 m³ biyogaz ve kümes hayvanlarından alınan 1 ton tavuk gübresinden 78 m³ biyogaz elde edilebilmektedir (Sugözü ve ark., 2006).

3.1.2 Kentsel katı atıklar

Kentsel katı atıklardan biyogaz üretimini yapmak için iki tane genel yöntem bulunabilmektedir. Birinci yöntem kentsel katı atıklardan organik kısmının organik

olmayan diğer kısımlardan ayrılmasıdır. Organik kısımların ayrılmasının nedeni ise oksijensiz ortamda biyogaz üretilebilmesidir. Bu yapılan işleme biyometanizasyon denilmiştir. Biyometanizasyon yöntemi ile oksijensiz ortamda gaz üretimi genellikle daha verimli ve başarılı sonuçlar vermektedir. Biyometanizasyon yöntemi ile elde edilen gazın oluşum kaynağını sadece organik atıklar oluşturmaktadır. Bir diğer yöntem ise kentsel katı atıkların toplanarak atık depolama sahalarında biriktirilmesiyle doğrudan oksijensiz ayrışmaya bırakılması ile biyogaz üretilmesidir. Bu yöntem ile elde edilen gaza ise LFG gaz (Land-fill gas) veya deponi gaz denilmektedir (Özkaya ve Demir, 2010).

Atık toplama hizmeti veren belediyelere bakılacak olursa Türkiye’de toplam 1389 adet belediye bulunmaktadır. Bu belediyeler arasında 1387 belediye atık hizmeti vermektedir. Bu belediyelerde toplanan günlük kentsel atık miktarlarının ortalaması alındığında kişi başına düşen miktar 1,13 kg/kişi.gün’ dür (T.C. Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu, Belediye Atık İstatistikleri. Temmuz 2023).

3.1.3 Tarımsal atıklar

Tarımsal atıklar sap, saman, mısır, çimen, anız artıkları, şeker pancarının sapları gibi bitkilerin kullanılmayan ve işlenmemiş kısımları ile bitkisel ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan artıklardır.

Türkiye’de tarım sektöründen (buğday, pamuk, arpa, çeltik, pamuk, tütün vb. zirai atıklar) çıkan yıllık 65 milyon ton atık bulunmaktadır (Saraç ve Uludağ, 2010). Çıkan atıklar tarımsal alanlarda büyük miktarda kirliliğe sebep olmaktadır. Yakılarak bertaraf edilen buğday samanı atıkları atmosfere çok fazla CO₂ salınmasına sebep olmaktadır. Oluşan CO₂ salınımı durumu hava kirliliğine sebep olmaktadır (Şanlıurfa Ticaret ve Sanayi Odası. 2010). Tarım arazilerinde metre kare başına elde edilebilen verimin artırılması ancak belirli bir seviyeye kadar arttırılabilmektedir. Bununla birlikte tarımsal atıklardan gelir elde edebilmenin, yerel kalkınmayı arttırmanın ve aynı zamanda köyden kente göçlerin azaltılmasını sağlamanın başlıca yollarından bir tanesi de tarımsal atıklardan oluşan organik biyokütlelerinin değerlendirilmesidir. Bu değerlendirmeler için kullanılan alternatif yöntemlerden biri de aneorobik fermentasyonla üretilen biyogazdır (Boztepe ve Karaca, 2010).

250 litre biyogaz üretimi için 1 kg buğday ya da arpa samanı kullanılabilir ve üretilen biyogazın içeriğine bakıldığında %60 ı CH₄(metan)'ten oluşmaktadır. 420 litre biyogaz elde edebilmek için mısır sapları ve atıklar kullanılabilir. Üretilen biyogazın %59 u CH₄ 'ten oluşmaktadır. Ortalama 365 litre biyogaz üretebilmek için 1 kg yer fıstığı kabuğu kullanılmaktadır (Efevbokhanc, 2012).

3.1.4 Atıksu çamuru

Kentsel atıksu çamuru biyogaz üretiminde besin olarak kullanılan biyokütle kaynaklarından birisidir. Atıksu; tarımsal suların ve evsel suların kullanılması sonucu kirletici özellikleri taşıyan ve kirletici özellikleri değişiklik gösterebilen sulardır (Nilüfer Belediyesi, 2016). Atık suların içeriğinde organik madde, besin maddeleri, ağır metaller, patojen mikroorganizmalar içerebilirler. Bu kirletici parametrelerinden dolayı atık suların arıtılması büyük bir önem arz etmektedir. (Kaya, 2010).

3.1.5 Diğer biyogaz üretimi için biyokütle kaynakları

Ülkemizde birçok farklı biyokütle kaynağı biyogaz üretimi için kullanılabilir. Bunlardan bazıları ise orman ürünleri atıkları, arpa samanı, meyve sebze atıkları, kenevir, dökülmüş ağaç yaprakları, her türlü canlının yaş gübresi, atıkların organik kısımları ve kullanılmış organik maddelerdir (Çallı, 2012).

Çizelge 3.2. Çeşitli kaynaklardan elde edilebilecek biyogaz verimleri ve biyogazdaki metan miktarları (Çallı, 2012)

Kaynak	Biyogaz Verimi (litre/kg)	Metan Oranı (Hacim %'si)
Sığır Gübresi	90-310	65
Kanatlı Gübresi	310-620	60
Domuz Gübresi	340-550	65-70
Buğday Samanı	200-300	50-60
Çavdar Samanı	200-300	59
Arpa Samanı	290-310	59
Mısır Sapları ve Artıkları	380-460	59
Keten ve Kenevir	360	59
Çimen	280-550	70
Sebze Artıkları	330-360	Değişken
Ziraat Artıkları	310-430	60-70
Yer Fıstığı Kabuğu	365	---
Dökülmüş Ağaç Yaprakları	210-290	58
Algler	420-500	63
Atıksu Çamuru	310-800	65-80

3.2 Biyogazın Günlük Yaşamda Kullanımı

3.2.1 Biyogazın ısınmada kullanımı

Biyogazın temel özelliklerinden birisi de yanma özelliğidir. Biyogazın içerisinde bulunan metan gazının yanıcı özelliğe sahiptir. Biyogazın bu özelliği basit bir şekilde hava ile 1/7 oranında karışması sonucunda tam yanma gerçekleşebilmektedir. Biyogazın bu özelliği birçok farklı şekilde ısınma amacıyla kullanılabilir. Örneğin gazları yakıt olarak kullanan fırın ve ocaklar aynı zamanda termosifon ve şofben içinde biyogaz kullanılarak çalıştırılabilir. Biyogazın sıvılaştırılmış petrol gazı ile kullanılması, sobaların meme çaplarında basıncın ayarlanması yapılarak kolaylıkla kullanılabilir. Biyogazın sobalarda ısınma için kullanılması sonucu biyogazın içerisinde bulunan hidrojen sülfür gazının yanmadan ortama yayılmasına sebep olabilir. Bu durumda soba üzerinde bir baca sistemi gerekli olabilmektedir. Ortaya çıkabilecek bu sorundan dolayı daha sorunsuz bir ısınma sağlamak amacıyla kalorifer sistemleri tercih edilebilmektedir (Enerji Verimliliği ve Çevre Dairesi Başkanlığı, Temmuz 2023).

3.2.2 Biyogazın enerji amaçlı kullanımı

Biyogazın kullanım alanlarından biri enerji amaçlı kullanımdır. Biyogaz içerisinde bulunan CH_4 doğrudan yanma ile ısı enerjisine hem de elektrik enerjisine çevrilerek evsel aydınlatmada kullanılabilir. Biyogazın aydınlatmada kullanımında sıvılaştırılmış petrol gazları ile çalışan lambalardan yararlanılmaktadır. Bu lamba sistemlerinde aydınlatma alevini arttırmak ve düzenli hale getirmek için bir amyant gömlek ve bir cam fanus kullanılabilir. Bu sistemde cam fanusun görevi ışığı dış etkenlere karşı korumak ve bunun sonucunda sabitleştirdiği ışıktan çıkan ısıyı geri kazandırarak oluşan alevin daha verimli çalışmasını sağlamaktadır (Enerji Verimliliği ve Çevre Dairesi Başkanlığı, Temmuz 2023).

3.2.3 Biyogazın motorlarda kullanımı

Biyogaz, benzinli motorlarda hiçbir katkı maddesine ihtiyaç duymadan motora verilerek doğrudan kullanılabilir gibi içeriğinde bulunan metan gazının saflaştırılması ile beraber de kullanılabilir. Dizel motorlarda ise katkı maddesine ihtiyaç

duyulmaktadır. Dizel yakıt olabilmesi için içerisinde belirli oranlarda (%18-20) motorin koyulması gerekmektedir (Enerji Verimliliği ve Çevre Dairesi Başkanlığı, Temmuz 2023).

3.3 Biyogaz Üretimini Etkileyen Faktörler

Biyogaz yapısı ve içeriğinden dolayı hassas bir yapıya sahiptir. Bu sebepten dolayı biyogaz birçok faktörden dolayı etkilenebilir. Biyogaz üretimi sırasında oluşacak bu faktörler fermentasyonun etkilenmesine doğal olarak üretilen gaz miktarının değişmesine, gazın CH₄ içeriğinin değişmesine sebep olmaktadır. Biyogaz farklı organik atıkların oksijensiz ortamda fermante olarak reaksiyona girmesi sonucu üretilen bir gaz olmasından dolayı, üretilebilecek gazın miktarı ve kalitesi için, tesiste kullanılacak organik atığın fiziksel ve kimyasal olarak birçok farklı özelliklerine dikkat edilmelidir (Çallı, 2012).

Çizelge 3.3. Biyogaz üretimini etkileyen faktörler

Fiziksel Faktörler	Kimyasal Faktörler
Fermantasyon Sıcaklığı	C/N
Karıştırma	pH
Yükleme Hızı	Alkalinite
Bekletme Süresi	Toksik Maddeler
	Besi Ortamı

3.3.1 Fiziksek faktörler

3.3.1.1 Fermantasyon sıcaklığı

Metan bakterilerinin aktif oldukları sıcaklıklar 0 °C ile 70 °C arasında olmaktadır. Ender rastlanan bazı metan bakteri cinsleri ise 90°C 'ye kadar canlılık faaliyetlerini sürdürebilmektedir. Biyogaz fermantasyonun sıcaklığa bağlı olmasının nedenlerinden birisi de enzimlerin fermantasyon sıcaklığından etkilenmesi veya enzim miktarının sıcaklığa bağlı olarak değişmesidir.

Anaerobik fermantasyon içerisinde mikroorganizmalar canlılık faaliyetlerini devam ettirebilmeleri ve buna bağlı olarak çoğalabilmeleri için bazı temel elementlere ihtiyaç

duymaktadırlar. Bu temel elementler içerisinde karbon ve azot gibi elementler de bulunabilmektedir. C/N oranı anaerobik fermantasyonun sürdürebilmesi için önemlidir. Bu oran 25:1 ile 30:1 arasında olması gerekmektedir (İlkiliç ve Deviren, 2011).

Anaerobik çürüme sistemlerinde 3 farklı sıcaklık alanı bulunmaktadır. Bunlar;

- Psikrofilik Çürüme (Fermantasyon) (18-22 °C)
- Mezofilik Çürüme (Fermantasyon) (36-38 °C)
- Termofilik Çürüme (Fermantasyon) (52-58 °C)

Ani ve büyük oranda sıcaklık değişimleri anaerobik fermentasyon için sorun olabilir. Bu sıcaklık değişimleri anaerobik bakteriler üzerinde toksik etki yaratabilmektedir. Metan üreten bakteriler bu ani sıcaklık değişimlerinden ciddi bir şekilde etkilenebilirler.

3.3.1.2 Yükleme hızı

Yükleme oranları katı madde içeriği ve bu katı maddenin fermantasyon içerisinde beklemesi ile belirlenen bir faktördür. Fermaston içerisinde yükleme oranları farkında olunması gereken en önemli özelliklerdendir. Katı madde yükleme oranı sıklıkla kg-UK/m³-reaktör/gün olarak verilebilmektedir.

İnhibisyon meydana gelmesi ve buna bağlı olarak pH ın düşmesi genellikle katı madde yükleme oranı çok yüksek olduğunda oluşabilmektedir. İnhibasyonun oluşma nedeni metan üreten bakterilerinin H₂'i yeterince hızlı bir şekilde uzaklaştırmaması ve bunun sonucunda asit üreten bakterilerinin ortamda baskın hale gelerek uçucu organik asitin üretiminin artması ve asit birikiminin sonucunda oluşmasıdır. İnhibisyon sonucunda gaz üretim hızını düşebilir ve hatta durabilmektedir (İlkiliç ve Deviren, 2011).

3.3.1.3 Katı madde oranı

Fermantasyon içerisinde bulunan katı madde oranlarına göre biyogaz üretilen sistemlerde kullanılacak malzemeler üç kısma ayrılabilir.

- Düşük katı madde miktarı, %2-10 ve toplam katı içeriği
- Orta katı madde miktarı, %10-20 toplam katı içeriği
- Yüksek katı madde miktarı, %20-40 toplam katı içeriği

Fermaston içerisinde katı madde miktarı çok az miktarda bulunduğu zaman, fermantasyon içerisinde katı maddenin çökmesi söz konusu olabilmektedir. Katı madde miktarı çok yüksek seviyede olduğunda ise gaz çıkışının engellenen durumu ortaya çıkabilmektedir. Fermantasyon içerisinde eklenen ve besleme amaçlı kullanılan materyalinin %8-13 arasında TK'ya sahip olması, biyogaz üretimi için daha uygun olabilmektedir (İlkiliç ve Deviren, 2011).

3.3.1.4 Bekletme süresi

Anaerobik fermantasyon içerisinde bekletme süresi ikiye ayrılmaktadır. Bunlar hidrolik bekleme süresi ve katı madde bekleme süreleridir. Uçucu katının kullanılan reaktör içerisinde bulunma süresi anaerobik fermentasyondaki en önemli faktörlerden birisi olabilmektedir. Tek kademedeki oluşan ve bir karıştırıcı bulunan reaktörlerde her iki bekletme süresi birbirine eşittir. Anaerobik fermantasyon içerisinde gaz üretimini etkileyen faktörlerden birisi de bekleme süresidir (İlkiliç ve Deviren, 2011).

3.3.2 Kimyasal faktörler

3.3.2.1 C/N oranı

Biyogaz üretiminde besin maddeleri, tarımsal atıklar, hayvansal gübreler, insan atıkları ve mutfaklardan çıkan atıklar belli oranlarda karbon, azot ve oksijen içerebilmektedirler.

- Biyogaz üretimi için karbon kullanılırken, metan üreten bakterilerinin gelişimi ve yeniden üreyebilmesi için azot gerekmektedir.
- Karbon mikroorganizmalar tarafından enerji kaynağı olarak kullanılabilirken, mikroorganizmalar azotu yeni hücrelerin oluşmasında yapı taşı olarak kullanabilmektedirler (İlkiliç ve Deviren, 2011).

3.3.2.2 pH değeri

Bir çözeltilinin asit veya baz olabilme özelliğini gösteren ve aynı zamanda H⁺ iyonunun konsantrasyonu gösteren şey pH' dır. Aynı zaman da pH, H⁺ iyonunun aktivitesini de gösterebilmektedir.

Anarobik fermantasyon içerisinde pH da düşüş gözlemlendiği zaman iki farklı yaklaşım söz konusu olabilmektedir. Bunlardan birinci yaklaşımda reaktör içerisinde yapılan organik madde yüklemesi durdurulmalıdır. Bu sayede ortam içerisinde bulunan metanojenik bakterilerin varlığı artacak ve yağ asidi konsantrasyonu azaltılabilecektir. Reaktör içerisinde pH tekrar gözlemlenerek normal seviyeye (pH:6.8 gibi) ulaştığında yeniden besin eklemeye devam edilebilmektedir. İkinci yaklaşımda ise pH' i yükseltmek ve ortamda bulunan mikroorganizmaların tamponlama kapasitesini yükseltebilmek için reaktör içerisinde kimyasal madde dozlaması yapılabilmektedir (İlkiliç ve Deviren, 2011).

3.3.2.3 Toksik maddeler

Kullanılan zehirli maddeler, ilaçlar ve özel kullanım amacı taşıyan besinlerden dolayı hayvansal gübreler zehirli materyaller içerebilmektedir. Anaerobik fermantasyon içerisinde bulunabilecek bu gibi zehirli materyaller fermentasyonun kimyasal oluşumunu etkileyebilmektedir.

Mineral bazlı iyonlar, ağır metaller ve deterjan gibi toksik etkiye sahip materyaller anaerobik reaktör içerisinde gaz üreten mikroorganizmaların oluşmasını ve büyümelerini engelleyebilmektedirler.

Temel bazı metaller (bakır, nikel, çinko vs.) çok düşük miktarlarda reaktör içerisinde kullanıldıklarında bakterilerin oluşmasında ve gelişmesinde olumlu etki sunarken, yüksek oranda ağır metal dozlaması toksik etki yapabilmektedir. Reaktörlerin içerisinde toksik madde girişi olduğunda metan üreten bakteriler çok çabuk inhibe olabilmekte ve sistemin çalışması durabilmektedir. Yüksek miktarda sülfür içeren materyallerin reaktör içerisine beslenmesi durumunda ise, H₂S'in oluşumu artarak toksik etkiye neden olabilmektedir (Çallı, 2012).

3.4 Biyogaz Üretiminde İletken Malzemelerin Etkisi

Genellikle yavaş bir süreç olarak kabul edilen metan üretim aşaması anaerobik prosesler içerisinde hız sınırlayıcı aşama olarak kabul edilmektedir. Metan üretimi asetik asit, CO₂ ve H₂'nin parçalanması sonucu üretilmektedir.

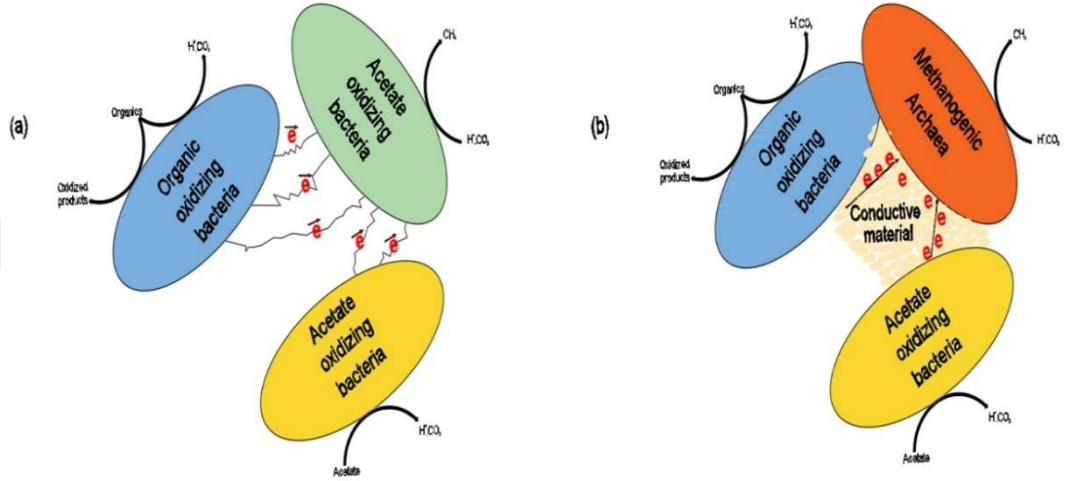
Metan üretimi anaerobik reaktörler içerisinde parçalanmış organik maddeden elde edilmektedir. Bu organik maddelerin %30'u H₂ ve CO₂'e %70'i ise asetik asidin parçalanmasından oluşmaktadır.

Metan üreten bakteriler iki alt sınıfta incelenebilirler;

- Organik maddenin parçalanması sonucu ortaya çıkan hidrojeni kullanan kemolitotrofik metan bakterileri: Bu bakteriler ototrofik olup, CO₂'yi karbon kaynağı olarak, H₂'yi de enerji kaynağı olarak kullanmaktadırlar.
- Asetat kullanarak metan üreten bakteriler: Methanosarcina ve Methanosaeta bu gruba giren en önemli metan üreten bakterilerdir. Üretilen metanın sıklıkla 2/3'ü asetatin bakteriler tarafından besin olarak kullanılması sonucu üretilmektedir. Geriye kalan 1/3'ü ise karbondioksit ve hidrojenin kullanılması sonucu üretilmektedir.

Mikroorganizmalar bazen doğrudan bazen ise dolaylı olarak elektron transferi yapmaktadırlar. Bu yapılan elektron transferi ile de enerji elde etmektedirler. Mikroorganizmalar üretilen bu enerjiyi metabolik faaliyetlerini devam ettirmek için kullanmaktadırlar. Bakteriler arasında yapılan bu faaliyet türler arası elektron transferi olarak da adlandırılabilir. Türler arası elektron transferi bakterilerin metan üretiminin merkezinde yer aldığı gibi aynı zamanda da anaerobik proseslerde enerjinin elde edilerek kullanılmasında önemli bir rol almaktadır (Dang ve ark., 2017). Türler arası elektron transferi (DIET) Şekil 3.1(a)'da ki gibi belirtilmiştir. Bu DIET mekanizması anaerobik proseslerde, bakteriler arasında elektron taşınımı için kullanılmaktadır. Elektron alışverişi sırasında mikroorganizmalar arasındaki transfer hücre dışı pili adı verilen, nanoteller veya elektron taşıyıcı protein yapıları oluşmaktadır. Elektron transferi bu yapılar vasıtasıyla doğal olarak gerçekleşebilmektedir. Ortamda iletken malzemelerin bulunması durumunda ise Şekil 3.1 (b)'deki gibi

mikroorganizmalar metabolik olarak daha avantajlı konuma gelmektedir. Bu yapı içerisinde aktif karbon gibi biyolojik olmayan iletken malzemeleri kullanarak da doğrudan türler arası elektron transferini gerçekleştirmek mümkün olabilmektedir. Mikroorganizmalar arasındaki türler arası elektron transferini gerçekleştirmek için iletken malzeme kullanımı elektron taşınım hızını arttırabilmektedir. (Gökçek ve ark., 2019).



Şekil 3.1. İletken malzeme kullanımı ile elektron taşınımı

DIET mekanizmasının çalışması ve kontrol altında tutulabilmesi organik atıkların anaerobik proses içerisinde parçalanma sürecinde önemli bir süreçtir. Bakteri ve metanojenlerin arasında gerçekleşecek olan DIET bazlı elektron transferi için biyokömür, aktif karbon, manyetit, karbon kumaş, grafit, grafen gibi iletken malzemeler kullanılabilir.

Anaerobik prosesler içerisinde kullanılan iletken malzemeler oluşabilecek olumsuz işletme koşullarında dayanıklılığın artmasını sağladığı gibi aynı zamanda anaerobik proses içerisinde oluşan lag fazının süresinin kısaldığı gözlemlenebilmektedir (Demirel ve ark., 2019).

3.5 Biyogaz Üretiminde Kullanılan İletken Malzemeler

Anaerobik proseslerde biyogaz üretimini arttırmak için kullanılacak iletken malzemeler iki farklı kategoride gruplandırılabilir. Bunlar, karbon bazlı ve karbon bazlı

olmayan iletken malzemelerdir. Son zamanlarda anaerobik prosesleri iyileştirmek için biyokömür, karbon nanotüpler, grafen, grafit, aktif karbon, karbon giydirme ve bunların kompozit türlerini içeren karbon bazlı malzemeler kullanılabilmektedir (Lu ark., 2016).

➤ Karbon kumaş

Teknoloji ürünü olan karbon elyaf aynı zamanda bir diğer adı olan karbon fiber ipliksi olarak da anılmaktadır. elik malzemeden 3 kat daha dayanıklı ve 4,5 kat daha hafif olan bu malzeme katran, naylon ve orlondan oluşmaktadır. Günümüzde bu malzemenin kullanım alanları çok fazladır. Bu kullanım alanlarından bahsedecek olursak uçaklarda, roket sistemlerinde, uydularda ve yarış arabalarının iskelet sistemlerinde yaygın olarak kullanılabilmektedir Birçok önde gelen Airbus, Boeing gibi havacılık firmaları da uçakların imalatında karbon elyaf teknolojisini yaygın olarak kullanabilmektedir. Bu malzemenin değeri dünyada sadece 40 bin ton retilbilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu malzemeyi üreten ülkeler ise ABD, Tayvan, Macaristan, Japonya, Almanya, İngiltere, Fransa, in ve Fransa gibi ülkelerdir. Günümüz şartlarında ülkemizde de üretimi başlamış olan bu malzeme deprem bölgelerinde yapılan binaların glendirmelerinde sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Karbon fiber malzemenin ipliksi yapısı sayesinde bu malzeme çelikten daha dayanıklı bir hale gelmektedir.

Karbon elyafın avantajları oldukça fazla olabilmektedir. Karbon elyaf yapısından dolayı hafiftir ve bu nedenle oldukça kullanışlıdır. elikten daha dayanıklı olan bu malzeme hafifliğinden dolayı kullanım alanlarında daha fazla verim alınabilmesine imkn sağlamaktadır (Havacılık, otomotiv vb.). Yapısında bozulma veya oksitlenme gibi bir problemi olmadığından dolayı görsel olarak da çekici olabilmektedir. Bunun yanı sıra uzun ömürlü bir malzeme olması sebebiyle de tercih edilebilecek bir malzemedir. Bunlarla beraber her ne kadar çelikten daha dayanıklı bir malzeme olsa da karbon elyafın yoğunluğu çeliğe oranla daha düşüktür. Bu durum da karbon elyafı ağırlık oranı fazla olan uygulamalar için eşsiz bir malzeme yapabilmektedir (Kalender, M., Temmuz 2023).

➤ Aktif karbon

Çevre kirliliğini kontrol etmek için kullanılan yaygın adsorbanlardan birisi de aktif karbondur. Aktif karbon endüstriyel adsorbanlar arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla kullanılan adsorbanların en önemlisi olmakla beraber yüksek gözenekliliğe sahiptir. Aktif karbonların ticari amaç için kullanılması istenirse, pirinç kabuğu, kemik, linyit, kömür, odun, turba, mangal kömürü, hindistan cevizi kabuğu, fındikkabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen çeşitli karbonların birçok işlemlerden geçirilerek aktive edilmesi sonucu elde edilebilmektedir.

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözültedeki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar (Gider, Y., Temmuz 2023).

➤ Grafit

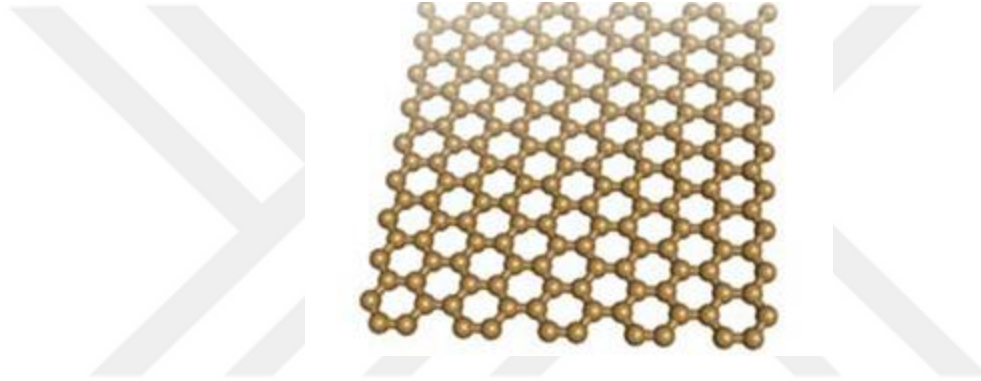
Bir karbon minerali olan grafit aynı zamanda yumuşak, yağsı ve ince levhalar halinde bükülebilme özelliğini de taşımaktadır. Grafitin sertliği 1, yoğunluğu 2'dir. Siyah ve gri renklerine sahip olan grafit, çizgi rengi kül renginde ve yağlı bir yapıya sahiptir. Doğa içerisinde kristal ve pul olarak "amorf" diye tanımlanan iki farklı şekilde bulunabilmektedir. Tenörü en yüksek olanı ve en iyi formu kristal grafitir.

Grafitin kullanım alanları yapısal özellikleri ve kullanımı açısından oldukça geniştir. Hareketli metal akşamların yağlanması ve kurşun kalem yapımında kullanılması yumuşaklığı nedeniyle olmaktadır. Ateşe ve asitlere karşı dayanıklılığı olan grafit döküm sanayisinde, refrakter sanayisinde, pota imalatı ve laboratuvar malzemeleri imalatında kullanılabilir. Grafitten elde edilen boyalar siyah renkli ateşe dayanıklı boyalardır Elektrik iletkenliği fazla olan grafit, elektrod, motor fırçaları, pil çubukları ve birçok elektronik aletlerin imalatında kullanılabilir. Grafitin diğer kullanım alanları lastik üretimi, araba balataları üretimi, kibrit üretimi ve motor

yağlarında katkı malzemesi olarak da kullanılabilir (Maden Teknik ve Arama Genel Müdürlüğü, Temmuz 2023).

➤ Grafen

Grafitin tek katmanlı hali olan grafen, grafit gibi altıgen şeklindeki karbon dizilimine sahiptir. Grafitten farklı olarak grafen tek atom olarak incelğinde iki boyutlu kabul edilir. Bal peteği şeklinde olan ve kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının altılı bağlanması sayesinde kusursuzca dizilmiş ve bu örüntünün oluşturduğu üstün özelliklere sahip bir nanomateryal olarak tanınabilmektedir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Grafenin yapısal görünümü (Bedeloğlu ve Taş, 2016)

Grafenin diğer iletken malzemelere göre temel birkaç üstün özellikleri vardır. Bu özellikler yüksek young modülü (~ 1100 Gpa), geniş yüzey alanı (2630 m²), yüksek ısı iletkenliği (5000 Wm⁻¹K⁻¹) ve yüksek elektron mobilitesi (200000 cm²/(Vs)) şeklinde sıralanabilir (Gedikoğlu, 2017).

Günümüzde bilinen en ince malzeme grafen bilinen en ince malzemedir. Çok ince olan grafen buna rağmen çelikten 200 kat daha sağlam olabilmektedir. Elektrik iletkenliği mükemmel olan grafen ayrıca mükemmel bir ısı iletkenliğine sahip olup aynı zamanda ışık absorbe etme yeteneğine de sahip olabilmektedir. Dünyayı geliştirebilecek bir materyal olan grafen, neredeyse tüm endüstriyel uygulamalara entegre edilebilme potansiyeline de sahip olabilmektedir.

➤ Fiziksel özellikleri

- Dünyanın en ince malzemelerinden birisi olma özelliğine sahiptir.
- Kalınlığı bir karbon atomu kadardır (yaklaşık 0,34 nm).
- İki boyutlu ve aynı zamanda çelik ve elmadan çok daha serttir.
- Gerilme dayanımı da oldukça yüksektir.

➤ Elektriksel özellikleri

- Grafen diğer malzemelerle kıyasla çok yüksek elektrik akım şiddetine sahiptir ve bu yüksek iletkenlik bakırın 1 milyon katı olabilmektedir.
- Oda sıcaklığında diğer malzemelerden daha düşük bir öz dirence sahip olabilmektedir. Buna gümüş de dahil olmaktadır.
- Bazı yöntemler kullanılarak grafen süper iletkene dönüştürülebilmektedir. Bilindiği üzere süper iletken malzemeler elektriği %100'e yakın bir verimle iletebilen malzemelerdir (Leblebicioğlu, Temmuz 2023).

Yukarıda bahsedilen grafenin diğer malzemelere oranlar birçok üstün özelliklerinden dolayı grafen, günümüz koşullarına bakıldığında birçok farklı uygulama alanında yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Grafen kolay uygulanabilir olup geleceğin malzemesi olarak da umut vaat edebilmektedir.

➤ Karbon nanotüpler

Lijima tarafından 1991 yılında bulunan ve boru şeklindeki olan CNT materyali fullerinlerin ark boşalmasının buharlaştırılması yöntemiyle bulunmuştur (Lijima, 1991). Uzunlukları milimetre ile ölçülebilirken çapları birkaç nanometre olabilmektedir. Yapılarına göre en ve boy oranları milyonlarca kat olabilmektedir. İlk karbon nanotüpler Lijima tarafından bulunmuş ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) olarak adlandırılmıştır. Çalışmalarına devam eden Lijima ve arkadaşları iki yıl sonra tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWCNT) sentezlemişlerdir (Lijima, 1993).

Çok yüksek mekanik özelliklere sahip olan CNT'ler, bireysel MWCNT'ler için 1 TPa'ya yaklaşan bir elastik modül ve 100 GPa'lık bir gerilme kuvvetine ulaşabilmektedirler (Peng B. ve ark., 2008). Bir endüstriyel elyafından daha yüksek mukavemete sahip olabilmektedirler. Metalik veya yarı iletken olmaları bireysel CNT duvarlarının kiralitesine bağlı olarak değişebilmektedir. 10^9 A cm²'e akım kapasitesine sahip olan MWCNT'ler normalde metaliktir.

CNT'lerin kendi yapıları baz alınarak bazı önemli özellikleri şöyle sıralanabilir (Rajiv N. 2003);

- Geniş yüzey alanına sahiptirler (Yaklaşık 1000 m² / g).
- Havada 800 °C ye kadar sıcaklık kararlılığına sahiptirler.
- CNT'lerin kimyasal olarak stabilitesi mükemmel olabilmektedir.
- Belirgin bir anizotropi duyarlılığı gösteren CNT'ler aynı zamanda diyamanyetiklerdir.
- Doğrusal olmayan optik özelliklere sahiptirler ve aynı zamanda bu özellik tüplerin çapına ve simetrisine güçlü bir şekilde bağlı olabilmektedir.
- CNT'lerin mekanik mukavemetleri ve rijitliği, herhangi bir malzemeyle karşılaştırıldığında istisnai bir durum oluşmaktadır. Young'ın SWNT modülü ~ 1 TPa olabiliyorken, MWNT'nin değeri ~1.28 T Pa olabilmektedir. CNT'ler için maxilim gerilme mukavemeti ~30 GPa olarak bildirilmektedir.
- Özdirenç değeri 10-4 Ω cm olan CNT'ler mükemmel elektriksel özelliklere sahiptir.
- CNT'lerin termik iletkenliği ~ 2000 /m/ K'dir.

➤ Biyokömür

Organik kaynaklı bir kömür olan biyokömür, yüksek organik karbon içeriği, çok uzun sürede çözünebilen, çok ince yapılı olmaktadır. Çok verimli toprak alanlarından olan Amazon havzasının keşfi ile bulunan biyokömür, çok koyu renkli, yüksek karbon içeriğine sahip ve organik madde içeriği yüksek olan bir kömürdür. İnsan yerleşimlerine yakın noktalarda bulunan biyokömür, Amazon yerlilerinin topladıkları ağaç ve dalları açtıkları çukurlarda (derinliği yer yer 2 metreyi bulan) yakarak kömüre dönüştürmek

istemeleri ve bu kömürleri de toprağa gömmeleri sonucu elde edildiği ortaya çıkmıştır. (Doğrul, Temmuz 2023).

Aktif karbondan farklı bir materyal olan biyokömür için aktif karbon üretiminde uygulanan sıcaklıklar ve biyokömür üretiminde uygulanan sıcaklıklar daha farklıdır. Biyokömür üretiminde daha düşük sıcaklıklar uygulanmaktadır. Biyokömür daha düşük sıcaklıklarda karbonlaştırılarak yüzde kalan fonksiyonel gruplar tahrip edilmeden ve daha çok aktif hale getirilerek farklı uygulamalar için hazır bir materyal haline getirilebilmektedir. Bunun yanı sıra aktif karbon üretiminde ise biyokütle, barındırdığı fonksiyonel grupların birçoğunu kaybedebilmektedir ve yüksek oranda karbonlaşmalar gerçekleşebilmektedir. Aktif karbon için karbonlaşan yüzeyin aktive edilmesini sağlamak ve gözenekliliğini arttırabilmek için ayrıca buhar veya farklı kimyasallar ile işleme tabi tutulabilmektedir (Akgül, 2017).

Biyokömüre özel olarak bakmak gerekirse hidrojen sülfür (H_2S) gibi gazları tutma yeteneğinin olduğu yapılan araştırmalarda gösterilmektedir (Shang ve diğ., 2013; Xu ve diğ., 2014). Anaerobik faaliyetler sonucunda ortaya çıkan H_2S , atık sularda, çöp toplama alanlarında ve biyogaz oluşumu sırasında ortaya çıkan bir gazdır. Doğal gaz, petrol arıtım tesisleri ve kömür gazlaştırma proseslerinde yan ürün olarak açığa çıkabilmektedir. Hidrojen sülfür gazı yapısı bakımında çok zehirli, yanıcı, uçucu ve renksiz bir gazdır. Proses içerisinde ve yapısında bulunan ekipmanlar için hem korozif hem de kullanımı bakımından insan sağlığı için tehlikeli olabilmektedir. Kullanılan proseslerden güvenli bir şekilde uzaklaştırılmaz ise asit yağmurlarına neden olabilmekte ve çevreye ciddi derecede zarar vereceği düşünülmektedir.

BÖLÜM IV

LİTERATÜR TARAMASI

Dünya genelinde, atıklardan elde edilen biyogaz potansiyelini arttırmak ve işletme sorunlarının çözümü ile ilgili çalışmalar giderek artmaktadır. Çünkü anaerobik arıtma prosesi, bu süreçte rol alan metanojenlerin büyüme hızlarının düşük olması, olumsuz işletme koşullarına karşı hassas olması gibi dezavantajlara sahiptir. Biyogaz tesislerinin işletme koşullarında yapılacak iyileştirmeler üretilecek biyogaz miktarını doğrudan etkileyecektir. Anaerobik arıtım, atık giderimi sağlamanın yanı sıra aynı zaman da yenilenebilir bir enerji kaynağıdır (Barati vd., 2017). Anaerobik arıtım, hayvan gübreleri, tarımsal atıklar, gıda endüstrisi atıkları ve kanalizasyon atık suyu gibi çeşitli organik bileşiklerin biyogaza dönüştürüldüğü karmaşık bir mikrobik işlemdir (Dehghani vd., 2019). Biyogaz içerik olarak, %60-70 CH₄ (metan), %30-40 CO₂ (karbondioksit) ve bunların yanı sıra H₂ (hidrojen), H₂S (hidrojen sülfür), N₂ (azot), O₂ (oksijen) ve H₂O (su buharı) bulunmaktadır (Rajaeifar vd., 2019). Anaerobik arıtım sonucu ortaya çıkan biyogaz 3 aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama olan hidroliz aşamasında kompleks organik bileşikler (karbonhidrat, proteinler vb.) basit yapılu organik bileşiklere (aminoasit vb.) dönüştürülür (Shirzad vd., 2019). İkinci aşama basit organik yapılu bileşiklerden asit üretim aşamasıdır. Üçüncü aşama olan metan üretim aşamasında ise üretilen asit ve asetatı kullanan metan üreten bakteriler tarafından CH₄ ve CO₂ oluşturulur (Angelidaki vd., 2018).

Anaerobik arıtımda biyogaz içerisinde bulunan CH₄ (metan) yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve metan üretimini etkileyen bazı faktörler vardır. Bu faktörler fiziksel ve kimyasal faktörler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel faktörler, fermantasyon sıcaklığı, karıştırma, organik madde yükleme hızı ve bekletme süresidir. Kimyasal faktörler, C/N oranı, pH, alkalinite, toksik madde etkisi ve besi ortamıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar göstermiştir ki anaerobik arıtımı etkileyen bir diğer faktör iletken malzemelerin etkisidir (Ajay vd., 2020). Yapılan çalışmalarda kullanılan iletken malzemeler genellikle karbon bazlı malzemelerdir. Bu malzemeler; karbon kumaş, karbon nanotüpler (Anjum vd., 2018), aktif karbonlar ve biyokömür (Rasapoor vd., 2020), grafit (Muratçobanoğlu vd., 2020), grafen (Liu vd., 2020) gibi malzemelerdir (Hassaneen vd., 2020).

Anaerobik parçalanma, organik maddelerin farklı mikroorganizma grupları tarafından oksijenin yokluğunda, metan bakımından zengin biyogaz üretimi ile sonuçlandığı karmaşık bir biyokimyasal işlemdir. Bu metan gazı karışımı, elektriğe dönüştürmek üzere yakılabilen $17-25 \text{ MJ/m}^3$ lük yüksek bir kalorifik değere sahiptir (Lin ve ark., 2018).

Anaerobik reaktörlerin kullanılmasında ve işletilmesinde etkili olan birçok farklı inhibisyon meydana gelebilmektedir. Örneğin işletme şartları, toksik maddeler ve besi maddesi gibi etkenler anaerobik reaktörlerde inhibisyona neden olabilmektedirler. Reaktör içerisinde gerçekleşecek olan inhibisyonlar sistem içerisindeki mikroorganizmayı etkiler. Bu etkilenme neticesinde biyogaz üretimi arıtma verimi olumsuz etkilenebilmektedir. Bununla beraber geri dönüşü olmayan (sistemin en baştan kurulmasına sebep olabilen) sorunlara yol açılabilmektedir. Karbon bazlı iletken malzemelerle anaerobik arıtım prosesinin iyileştirilmesine yönelik oldukça fazla çalışma bulunmaktadır.

Karbon bazlı iletken malzemeler anaerobik proseslerde mikroorganizmalar arasındaki doğrudan türler arası elektron transferini (DIET) arttırmak için tercih edilmektedir (Gahlot vd., 2020). Bu karbon bazlı iletken malzemeler granül aktif karbon (GAC), toz aktif karbon (PAC), biochar, karbon kumaş, karbon nanotüp, grafit ve grafen içerir (Ajay vd., 2020). DIET mekanizmasını etkileyen bu malzemeler mikroorganizmalar arasındaki simbiotik ilişkiyi desteklemektedir (Dubé ve Guiot, 2015).

Lin vd., 2017, yaptıkları çalışmada atık çamur içeren anaerobik çürütücüye grafenin eklenmesi, aktif karbona göre metan üretimini %25 arttırmıştır. Grafen konsantrasyonunun anaerobik sindirim üzerindeki etkisi iki konsantrasyon (30 mg/l ve 120 mg/l) için incelenmiş ve metan oluşumunda sırasıyla %17 ve %51'lik artışlar gözlemlenmiştir. Yin vd., 2020, yaptığı çalışmada iletken malzemeler, anaerobik sindirim sırasında uçucu yağ asidi (VFA) birikimini önleyerek uçucu yağ asidinin (VFA) giderilmesini sağlamış ve yüksek amonyak konsantrasyonları altında, iletken malzemelerin hücre içi pH ve proton dengesini korumak için metanojenler için yeterli enerji tasarrufu sağlayabildiğini göstermişlerdir. Ponzelli vd., 2022, yaptıkları çalışmada anaerobik sistem içerisine grafen oksit (GO) ilavesi ile anaerobik sindirim (AD) kinetik performansını iyileştirmeyi amaçlamaktadır. Anaerobik reaktör olarak kesikli reaktör

seçilmiş ve iki ayrı besin incelenmiştir. Bu çalışma iki ayrı besin için düşük miktarda GO ilavesinin kesikli reaktörlerde AD sürecini hızlandırdığı ve biyogaz metan potansiyelini %120 oranında arttırdığı belirtilmektedir. Sasidharan vd., 2023, yaptıkları çalışmada indirgenmiş grafen oksit ve nano sıfır değerlikli demir (RGO-NZVI) karışımı ekleyerek süt atık suyunun anaerobik kesikli reaktörde arıtılması ile elektron taşınımını kullanarak CH₄ zenginleştirmesini geliştirmeyi amaçlamaktadırlar. Yapılan analizler sonucu metanojenik bakteri türlerinin çoğunlukta olması ve çeşitliliğinin eklenen iletken karışım ile değiştirilebileceğini ortaya koymuştur. Bu nedenle, yüksek oranda yağ atığı işleyen bir anaerobik sisteme RGO-NZVI karışımının eklenmesi fayda olmuştur. Mikrobiyal dağılımı etkileyen iletken malzemeler aynı zamanda mikroorganizmalar arasındaki elektron transferini de etkileyebilmektedirler (Zhang vd., 2018).

Rasapoor vd., 2020, tarafından yapılan çalışmada besin olarak evsel katı atık ve iletken malzeme olarak biyokömür ve aktif karbon kullanılmış, biyogaz üretiminin %93 oranında arttığını aynı zamanda asit üretim aşamasının hızlı gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Chen vd., 2020, tarafından yapılan bir çalışmada besin olarak hayvan gübresi ve iletken malzeme olarak karbon bazlı iletken malzemeler kullanılmış, biyogaz veriminin %34,2 arttığı ve bununla birlikte karbon bazlı iletken malzemenin DIET için önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir. Muratçobanoğlu vd., 2020, tarafından yapılan çalışmada besin olarak hayvan gübresi ve iletken malzeme olarak grafit kullanılmış, biyogaz üretiminde %18,61 ve metan üretim hızında %67' lik bir artış olmuştur.

Lin vd., 2017, yaptıkları çalışmada 3 farklı grafen konsantrasyonu (0.5, 1.0 ve 2.0 g/L) kullanmış ve mikrobiyal analizler sonucu, arkea türü olan Methanobacterium ve Methanospirillum ile birlikte geobacter ve Pseudomonas elektrojenik bakterilerinin doğrudan türler arası elektron transferine (DIET) katılabileceğini ortaya koymuştur. Bununla beraber grafen, metan verimini %25 oranında arttırmıştır. Ren vd., 2018, yaptıkları çalışma da reaktörlerin içerisine 0.1 g/L grafit eklenmiştir. Bu çalışmada metan üretimini sağlayan Methanobacterium ve Methanosarcina bakterilerinin yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber metan üretim veriminde %54.3 oranında bir artış gözlemlenmiştir. Bu iki farklı çalışmada kullanılan karbon bazlı iki farklı iletken malzeme metan verimini arttırmış ve doğrudan türler arası elektron transferine (DIET) katılmışlardır. Bu iletken malzemelerin mikrobiyal toplulukları etkilediği ve metan

üreten bakterilerin artmasını sağladıkları gözlemlenmiştir. Aynı zamanda reaktörler içerisinde kullanılan grafen miktarı, grafit oranla daha yüksek oranda kullanılmıştır. Bu duruma bakıldığında farklı miktarlarda eklenen iletken malzemeler reaktör içindeki mikrobiyal topluluğu farklı yönlerde etkilemiştir (Chen vd., 2020). Reaktörler içerisine daha az miktarda eklenen grafitin metan verimi, grafene göre daha fazla olmuştur.

Biyogazla ilgili teorik ve uygulamalı bilgiler oldukça anlaşılır düzeyde olmasına rağmen biyogaz üretim potansiyeli arttırmak için araştırmalar devam etmektedir. Örneğin termofilik koşulların hidroliz ve asidojen safhayı olumlu etkilediğini ortaya koyan çalışmalar mevcuttur (Mao ve ark., 2015). Fakat termofilik koşulları sağlayabilmek için maliyet artışı söz konusudur. Bu amaçla hidroliz ve asidojen aşamalarında termofilik (55-70°C), metanojenik safhada ise mezofilik (37°C) koşulları sağlayan çözümler üretilmiştir. pH, biyogaz üretimini doğrudan etkileyen çok önemli parametrelerden birisidir. En yüksek biyogaz üretiminin pH 6,8-7,4 aralığında elde edildiği gözlemlenmiştir (Fang ve Liu, 2002). Biyogaz üretimine etki eden bir diğer işletme parametresi C/N oranıdır. Yüksek C/N oranı, düşük azot içeriği nedeniyle hücre biyokütlesinin oluşumunu olumsuz etkilemekte dolayısıyla üretilen biyogaz miktarını da düşürmektedir. Bununla birlikte düşük C/N oranı ise NH₃ inhibisyonu riski oluşturmaktadır. Yapılan araştırmalar optimum C/N oranını 20-30 olarak belirlemiştir (Puñal ve ark., 2000).

Anaerobik reaktörlerin gözlenebilmesi ve iyileştirilmesi için en önemli parametrelerden birisi de uçucu yağ asitlerinin (UYA) varlığıdır. Yüksek verimlerle çalışması istenen anaerobik reaktörlerin çıkış sularında uçucu yağ asidi bulunmaması gerekmektedir. Anaerobik reaktörler içerisinde üretilen metan miktarında olası bir düşüş uçucu yağ asidinin reaktör içerisinde yüksek seviyelere çıkmasına sebep olabilmektedir. Bu durum karşısında önlem alınmazsa pH'da sürekli düşüş gözlemlenecek ve anaerobik prosesin sonlanmasına sebep olabilecektir (Zhao ve ark., 2017).

Yapılan araştırmaların birçoğu biyogaz üretimini ve verimini arttırmaya aynı zamanda bunu yaparken karşılaşılabilecek işletme problemlerinin çözümüne yönelik olacak şekilde yapılmaktadır (Lin ve ark., 2017; Ariunbaatar ve ark., 2014). Yapılan bu araştırmalar bazıları göstermiştir ki reaktörlere uygulanan ön işlemlerin (mikro dalga, ultrasound, oksidant kullanımı, yüksek sıcaklık vs.) anaerobik arıtım içerisindeki

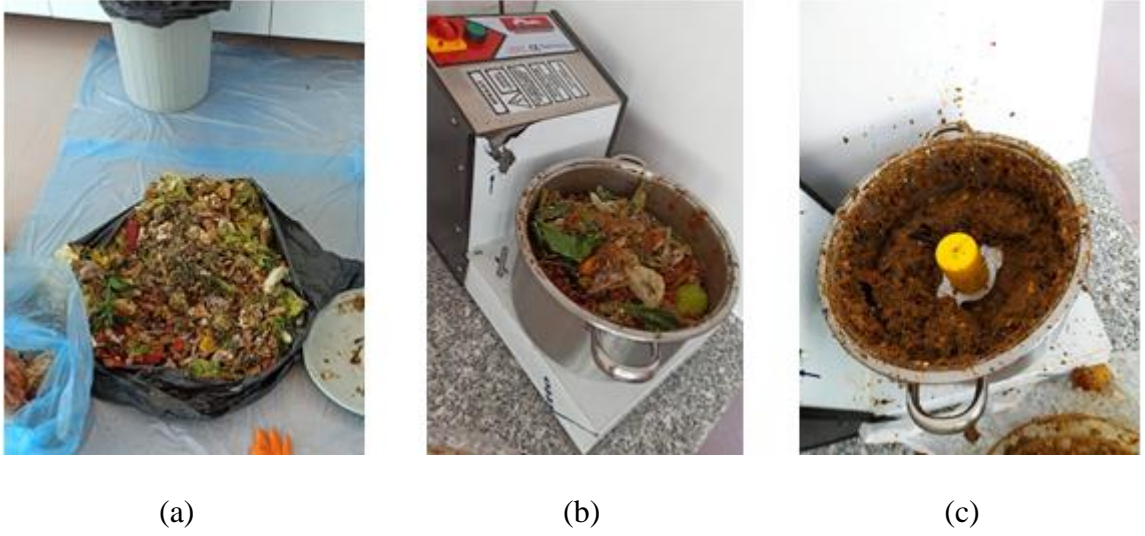
sürecin etki edebilmektedir. Yapılan bazı çalışmalar göstermiştir ki Fe, Ni, Zn, Cu, Co gibi katalistler kullanıldığı zaman anaerobik proses içerisinde yaşanan işletme problemlerinin önüne geçilebilmektedir (Wang ve ark., 2017). Yapılan bu uygulamalar da anaerobik prosesin işletme sürecinin yavaş ilerlemesine bir çözüm üretememiştir (Park ve ark., 2018). Bu araştırmalar göstermiştir ki anaerobik parçalanma sürecindeki verimin az olması ve anaerobik prosesin kararsız yapısının temel sebebini mikrobiyal süreçlerde rol alan türler arası elektron transferindeki gerçekleşen sorunlardan kaynaklandığını göstermektedir (Lin ve ark., 2018). Biyogaz üretimini arttırmak ve anaerobik proses içerisindeki parçalanma hızını arttırmak için elektron transferinin iyileştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Elektron transferini iyileştirmek ve optimize etmek için karbon bazlı (granül ve toz aktif karbon, karbon kumaş, biyokömür, karbon nano tüpler vb.) ya da karbon olmayan (paslanmaz çelik, magnetit, hematit vb.) iletken malzemeler kullanılabilir. Oluşabilecek dezavantajlara karşı (uzun lag fazı, düşük pH, amonyak etkisi vb.) iletken malzeme kullanımı pratik bir çözüm olabilmektedir. Aynı zamanda iletken malzemeler uzun lag fazı, yavaş metan üretimi gibi durumlar içinde kolay bir çözüm yolu olabilmektedir. Bu çalışmada anaerobik parçalanma sürecinde grafen ilavesinin ve organik yükleme hızının biyogaz üretimi üzerindeki etkisi araştırılacaktır.

BÖLÜM V

MATERYAL VE METOT

5.1 Materyal ve Yöntem

Evsel organik katı atıklar (EOKA), Niğde Belediyesi katı atık birliğinin işlettiği düzenli depolama tesisinden temin edilmiştir. Temin edilen atıkların organik kısımları ayrılmış, parçalayıcı vasıtası ile parçalanarak partikül çapının 1 cm altına düşmesi sağlanmıştır (Şekil 1.2.1). Parçalama işleminden sonra atıklar karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Kesikli reaktörlerin tümünde, aynı atık malzemeyi kullanabilmek amacıyla paketler halinde -18 °C’de saklanmıştır. Anaerobik aşı için kullanılacak çamur tam karışimli ve mezofilik şartlarda işletilen bir atıksu arıtma tesisi anaerobik çamur çürütücüsünden alınmış ve kullanılana kadar 4 °C’de saklanmıştır. Aşı ve atık karakterizasyonu için örneklere; toplam katı (TK), toplam uçucu katı (TUK), pH, toplam organik karbon (TOK), toplam azot (TN), toplam kjehldahl azotu (TKN), C-N-H-O (elemental analiz) ve aşı için alkalinite analizleri gerçekleştirilmiştir.



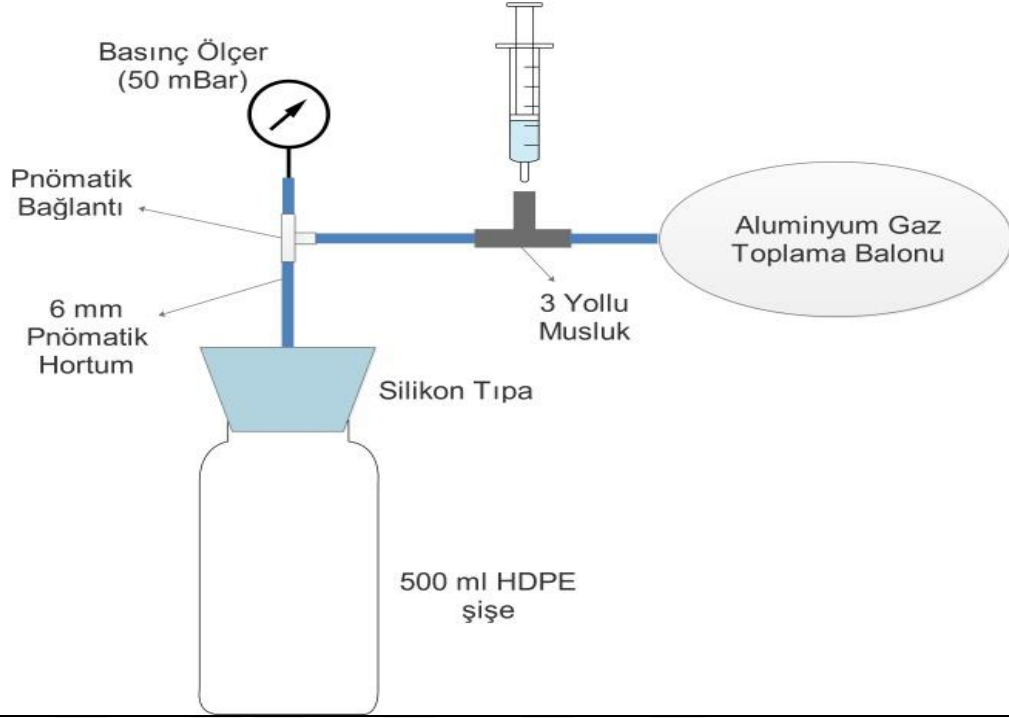
Fotoğraf 5.1. Niğde Belediyesi’nden alınan katı atıklara uygulanan ön işlem

5.1.1 Reaktörlerin hazırlanması ve işletme koşulları

Hazırlanan deney koşulları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Anaerobik kesikli deneyler, 300 mL çalışma hacmindeki reaktörlerde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1). 300 ml aşı çamuru kesikli reaktörlere eklenmiş ve belirlenen S/I oranlarında gerekli EOKA eklenmiştir. Sonrasında reaktörler sıcaklık kontrollü odaya (Fotoğraf 5.1) alınmıştır, sıcaklık kontrollü odada sıcaklığın $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ olması sağlanmış ve durum termal kamera ile incelenmiştir. Reaktörler sıcaklık kontrollü odaya alınmadan önce, pH değerleri ölçülmüştür. Reaktörler hava geçirimsiz şekilde silikon kapaklarla kapatılmadan önce N_2 gazı ile 2 dk süresince O_2 sıyırılarak anaerobik ortam şartı sağlanmıştır. Başlangıç aşamasında, gaz balonlarında kalan gazın alınması için, reaktörün numune alma portundan (3 yollu musluktan) vakum pompası ile 0.5 atmosfer mutlak basınca kadar vakumlanarak alınmıştır.

Çizelge 5.1. Anaerobik kesikli deney koşulları

Deney Set No	Örnek İsmi*	Paralel reaktör adedi	Deney Set No	Örnek İsmi*	Paralel reaktör adedi
1	S/I =0 G=0	3	13	S/I =2 G=0	3
2	S/I =0 G=10	3	14	S/I =2 G=10	3
3	S/I =0 G=20	3	15	S/I =2 G=20	3
4	S/I =0 G=30	3	16	S/I =2 G=30	3
5	S/I =0,5 G=0	3	17	S/I =3 G=0	3
6	S/I =0,5 G=10	3	18	S/I =3 G=10	3
7	S/I =0,5 G=20	3	19	S/I =3 G=20	3
8	S/I =0,5 G=30	3	20	S/I =3 G=30	3
9	S/I =1 G=0	3	21	S/I =4 G=0	3
10	S/I =1 G=10	3	22	S/I =4 G=10	3
11	S/I =1 G=20	3	23	S/I =4 G=20	3
12	S/I =1 G=30	3	24	S/I =4 G=30	3
S/I: Besin/Aşı oranı					



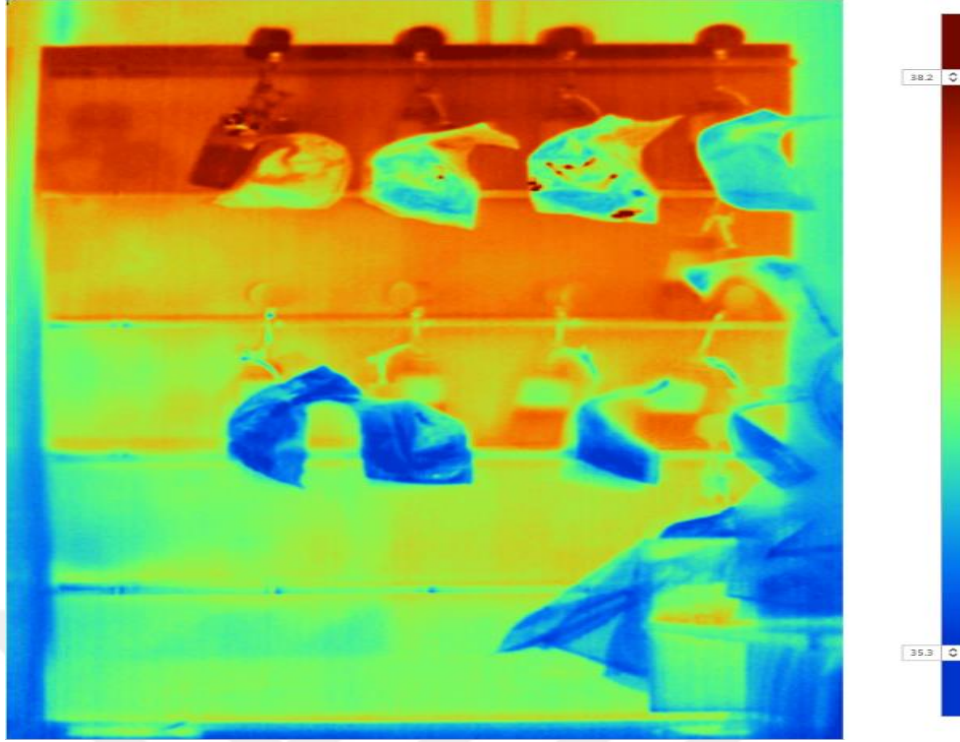
G:GrO dozajı (mg/L)

S/I=0 olan reaktörlere besin eklenmemiş, sadece aşı eklenmiştir.

Şekil 5.1 Reaktör düzeneği



Fotoğraf 5.2. Reaktör seti



Fotoğraf 5.3. Reaktörlerin termal kamera ile sıcaklık görüntüsü

Reaktörlerden alınan biyogaz numunelerinin, haftada üç kez GC (Agilent Technologies 7820A) ile CH₄ analizi yapılmıştır (Çizelge 5.2). Enjeksiyon ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 115 ve 230 °C dir. Kolon (Agilent crbxen) ilk sıcaklığı 1 dk süreyle 100 °C'ye, daha sonrasında 20°C/dk artışla 220 °C' ye getirilmiş ve burada 6 dk boyunca tutulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılmış olup gaz akış hızı 30 ml/dk ve örnek enjeksiyon hacmi 200 µL dir. Reaktörler işletmeye alınmadan önce ve inkübasyon sonrasında TKM ve UKM analizleri yapılarak giderim performansları belirlenmiştir. İnkübasyon sonrasında NH₄⁺-N ve NH₃-N konsantrasyonları Hachlange analiz kitleri ile spektrofotometrik (HACH DR2800) olarak ölçülmüştür. Reaktörlerin pH değerleri WTW Inolab pH 7110 SET 2 Model pH metre, ORP ise multiparametre (Thermo-Orion Dual Star) kullanılarak belirlenmiştir. TKM ve UKM analizleri SM 2540 D ve SM 2540 (APHA, 2005) yöntemlerine göre gerçekleştirilmiştir. TOK ve TN analizleri TOK analizörü (Shimadzu TOC analyzer-SSM) ile yapılmıştır.

Çizelge 5.2. Anaerobik çalışmalarda yapılan analizler

Parametre	Ölçüm Yöntemi
pH, ORP	Elektrometrik
CH ₄ analizi	GC (Agilent Technologies 7820A)
NH ₄ ⁺ -N ve NH ₃ -N	Küvet test (LCK 304-2604545)
Biyogaz miktarı (kesikli reaktörler)	Cam şırınga ile yer değiştirme
TKM, UKM, TKN	SM 2540 D-SM 2540 E 4500-N _{org} D. 2320-B
UYA	GC-MS (Shimadzu GC2010 plus MS)
TOK-TN	TOC analyzer-SSM (Shimadzu)
Morfolojik gözlem	Taramalı Elektron Mikroskobu (Zeiss Evo 40)

EOKA karakterizasyon analizleri için alınan örnekler oda sıcaklığında kurutulduktan sonra öğütücü ile (İKA MF10) çapı 1 mm'nin altına düşecek şekilde parçalanmıştır. Daha sonra TKN analizi Standard Metotlar'a (SM 4500-Norg D.) göre infrared yakma ünitesi (Behr inKjel) ve buhar distilasyon ünitesi (Behr S1) kullanılarak titrimetrik olarak gerçekleştirilmiştir. Protein analizi TKN analizi sonuçlarının katsayı (6,25) ile çarpılması ile elde edilmiştir (De Lourdes Mendes Finete vd., 2013). Karbonhidrat analizi modifiye fenol-sülfürik asit metodu ile spektrofotometrik (Hach DR2800) olarak 490 nm dalga boyunda belirlenmiştir (Zhang vd., 2020). C-N-H-O analizleri elementel analiz (ThermoFisher Scientific/Flash Smart) cihazı kullanılarak hizmet alımı yolu ile yapılmıştır.

UYA için 45 gün sonunda alınan numuneler 0,45 µm'lik membrandan geçirilip %10'luk (v/v) ortofosforik asitle pH 2'ye ayarlanak -18 °C'de ölçümler yapılanaya kadar saklanmıştır. UYA ölçümleri Shimadzu marka GC-MS QP2010 Plus model cihazda yapılmıştır. Çizelge 1.2.3'te ölçüm koşulları belirtilmektedir.

Çizelge 5.3. GC-MS kullanılarak yapılacak UYA ölçüm parametreleri

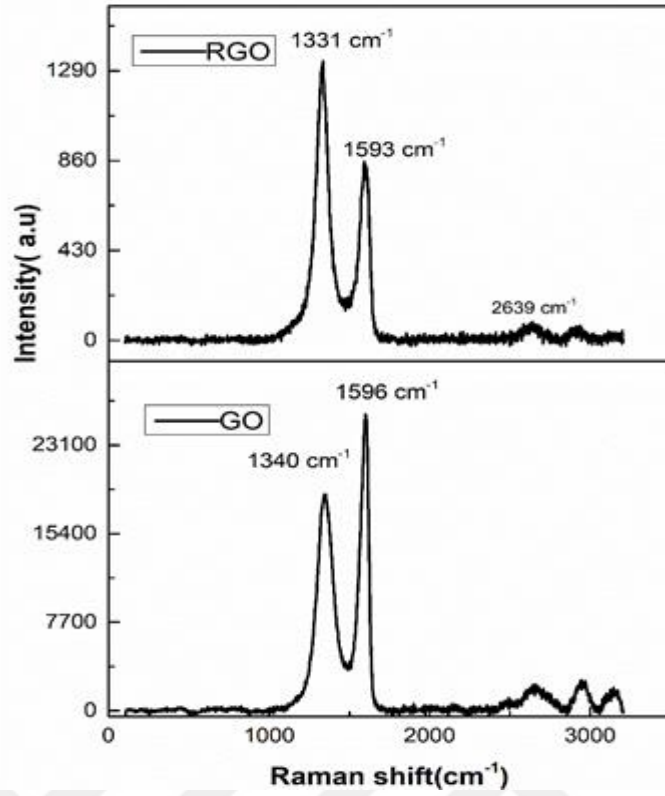
Parametre	UYA
Enjeksiyon Sıcaklığı (°C)	250
Split Oranı	20
Dedektör	Headspace
Kolon Türü	StabilWAX-280 Capillary Column
Kolon Boyutları (uzunluk, iç çap, et kalınlığı)	30 m x 0.53 mm x 0.25µm
Taşıyıcı Gaz	He
Taşıyıcı Gaz hızı (ml/dak)	1,5
Fırın sıcaklık programı °C	60-240 (10 °C /dk artış)
Toplam Süre (dk)	21
Parametre	UYA

BÖLÜM VI

BULGULAR

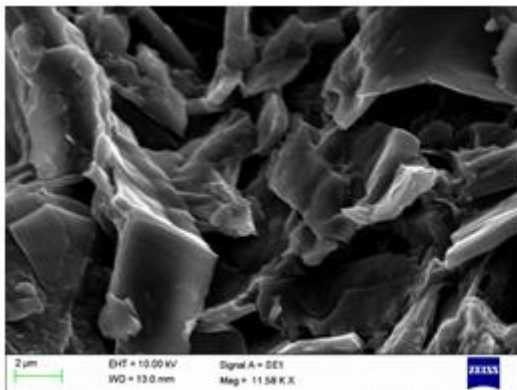
6.1 rGO Karakterizasyonu

GO ve rGO'nun karakterizasyonu için temel olarak Raman Spektroskopisi ve SEM kullanılmış olup, sentezlenen numunelerin kalitesi belirlenmiştir. Raman spektroskopisi karbon malzemeler için kullanılan en önemli karakterizasyon tekniklerinden bir tanesidir. Bu anlamda Raman spektroskopisi ile GO karakterizasyonu; hızlı, yapıya zarar vermeden ve kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 6.1'de GO için verilen Raman spektrumunun literatür verileri ile uyumlu olarak sırasıyla D pikinin 1340 cm^{-1} ve G pikinin 1596 cm^{-1} bandında olduğu belirlenmiştir. GO'nun indirgeme işlemi sonrasında elde edilen rGO'nun Raman spektrumunda G pikinin yoğunluğunda azalma D pikinin yoğunluğunda ise artış tespit edilmiştir. Bu pik pozisyonları D pikinin 1331 cm^{-1} ve G pikinin 1593 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. D pik şiddetindeki bu artış beklenildiği üzere indirgeme işleminin yapıdaki kusurların artışına neden olmasından kaynaklanmaktadır (Casiraghi vd., 2009). Ayrıca ID/IG oranı GO yapısının hibritleşme (bağ durumu) durumu hakkında yorum yapabilme imkânı sağlamaktadır. Bu kapsamda GO yapısının ID/IG oranı 1,5; rGO yapısının ID/IG oranı ise 0,9 olarak tespit edilmiştir. Bu durum indirgenme reaksiyonu sonucunda yapıdan uzaklaşan fonksiyonel gruplar yerine yeni sp² yapılarının oluşumuna ve böylelikle düzenli yapı miktarının artışına işaret etmektedir (Malard vd., 2009).

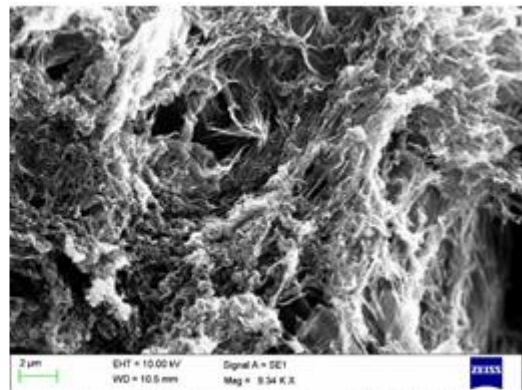


Şekil 6.1. GO ve rGO'ya ait Raman spektrumları

GO ve rGO yapılar için aynı zamanda SEM karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve bu yapılara ait topoğrafik görüntüler elde edilmiştir. Fotoğraf 6.1'de verilen SEM görüntülerinde GO ve rGO'ya ait yapısal farklılıklar görülmektedir. GO tabakasında üst üste yığılmış tabakaların indirgeme işlemi sonrasında tabaka açıklıklarının daha da açıldığı tespit edilmiştir.



(a)



(b)

Fotoğraf 6.1. GO (a) ve rGO (b)'ya ait SEM görüntüsü

6.2 Aşı ve Atık Karakterizasyonu

Kesikli reaktörlerde kullanılan aşı ve EOKA'ya ait karakterizasyon değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Aşı ve EOKA karakterizasyonu

	Aşı	EOKA
TKM (%)	3,12	18,0
UKM (%)	1,66	15,6
C (%)	35,73	48,82
H (%)	3,54	6,26
N (%)	9,47	8,98
O (%)	8,90	22,00
TOK (%)	23,32	40,34
TKN (%)	3,30	2,14
Protein (%)	20,67	13,43
C/N	3,77	5,43

Atık karakterizasyonu bölgesel, mevsimsel ve sosyo-ekonomik özelliklere bağlı olarak değişmektedir (Tyagi vd., 2018). Karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) değerleri, aşı için C 35,73%, H 3,54% ve N 9,47% ve EOKA için C 48,82%, H 6,26% ve N 8,98% şeklindedir.

6.2 rGO Dozajının Anaerobik Parçalanma Prosesine Etkisi

Yapılan çalışmaların bu aşamasında rGO dozajlarının, değişen substrat/aşı oranlarında biyogaz ve biyometan üretim verimine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla S/I = 0, 0.5, 1, 2, 3 ve 4 değerlerinin her biri için farklı rGO konsantrasyonları (0-10-20-30 mg/L) uygulanmıştır. Çalışmada substrat eklenmemiş bir set reaktör farklı rGO konsantrasyonları ile teste tabi tutulmuş ve sadece eklenen biyokütleden kaynaklanabilecek biyometan ve biyogaz miktarları belirlenmiştir. Bu miktarlar çalışmanın diğer setlerinde elde edilen biyogaz ve biyometan miktarlarının aşuya göre normalize edilmesi için kullanılmıştır. Bu bağlamda biyogaz ve biyometan üretim oranları aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır (Denklem 1 ve 2).

Biyogaz üretim oranı (ml/g UKM)

$$\frac{\text{Üretilen Biyogaz Hacmi (ml)} - S/I=0 \text{ da Üretilen Biyogaz Hacmi (ml)}}{\text{Eklenen UKM (g)}} \quad (6.1)$$

Biyometan üretim oranı (ml CH₄ /g UKM)

$$\frac{\text{Üretilen CH}_4 \text{ Hacmi (ml)} - S/I=0 \text{ da Üretilen CH}_4 \text{ Hacmi (ml)}}{\text{Eklenen UKM (g)}} \quad (6.2)$$

rGO ilavesine bağlı olarak en yüksek biyogaz ve metan üretimleri 20 mg/L rGO eklenmesi ile S/I =1 gUK/gUK değeri için elde edilmiştir. Takip eden en iyi S/I oranı 0.5 olup 1'den daha yüksek S/I değerleri için biyometan konsantrasyonları azalış trendindedir. S/I 3 ve 4 için reaktörlerinde kıyaslanabilir metan üretimi gözlenmemiş olup, bu reaktörler 20 gün sonra sonlandırılmıştır. Bu reaktörlerinde pH değerleri 4,7-4,9 arasında ölçülmüştür, asit inhibisyonu söz konusudur.

Çalışmada en yüksek biyogaz ve metan üretimi S/I=1 gUK/gUK ve G20 reaktöründe sırasıyla 815 ±69 ml/gr UK ve 525±97 ml/gr UK'dır. Aşağıdaki Çizelge 6.2'de her bir S/I ve bu S/I değerleri için uygulanan rGO konsantrasyonları için toplam üretilen biyometan ve biyogaz miktarları sunulmuştur.

Çizelge 6.2. Farklı S/I ve rGO konsantrasyonlarında üretilen toplam biyogaz ve biyometan hacimleri (ml)

	S/I Oranları	rGO Dozu (mg/L)			
		0	10	20	30
Biyogaz ml/g UKM	0*	715.3±159	728.67±234	483.3±149	544.00±276
	0.5	470±50	565±62	720±6	720±30
	1	540.43±31	755.49±15	815.66±14	667.34±12
	2	76±13	94±7	200.3±7	134.54±16
	3	210.87±13	152.39±33	231.01±35	151.32±64
	4	208.08±44.3	150.23±12.8	168.74±10.9	203.31±38
Biyometan ml/g UKM	0*	435.9±89	472.59±127	275.77±99	271.23±208
	0.5	292±24	326±34	382±24	486±16
	1	323.65±23	448.4±21	525.12±20	401.83±13
	2	0.87±0.7	1±1.2	2.9±2.9	4.5±8
	3	-	-	-	-
	4	-	-	-	-

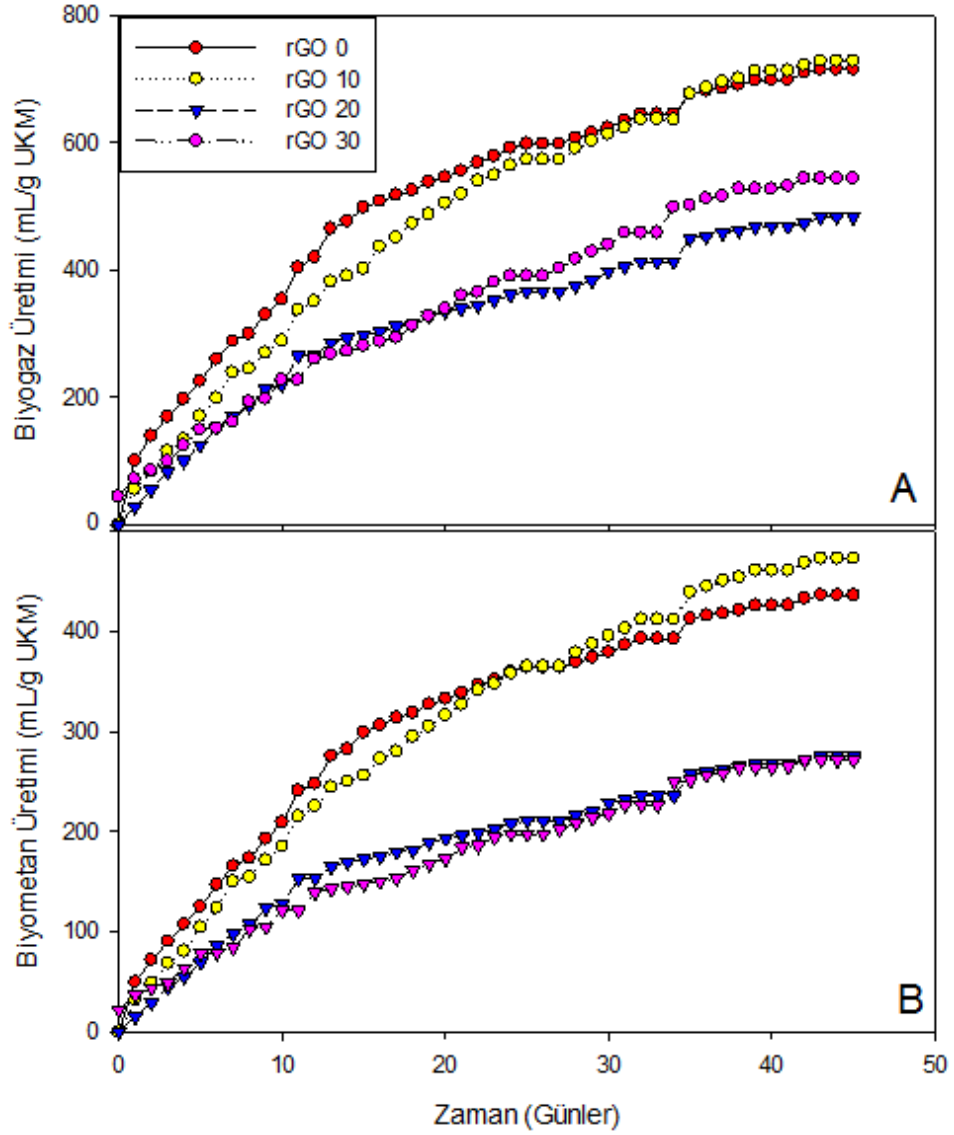
* ml biyogaz ve biyometan hacimleridir. Diğer deney setlerinde sadece eklenen toplam katı miktarına bağlı biyogaz ve biyometan miktarlarının hesaplanması için Denklem 1 ve 2'de kullanılmıştır.

6.3.1 S/I = 0 için değişen rGO konsantrasyonlarının biyogaz ve biyometan üretimine etkisi

S/I=0 reaktörü için substrat eklenmemiş deney setleri sadece aşı çamuru ile farklı rGO konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Bu amaçla (1) farklı S/I değerlerinde elde edilen biyometan ve biyogaz değerlerinin normalizasyonu için sadece çamura bağlı üretim değerleri ve (2) grafen eklenmesinin biyokütlenin anaerobik bozunmasına olası etkileri değerlendirilmiştir. Bu amaçla S/I = 0 olan kesikli reaktörlere 0, 10, 20 ve 30 mg/L'lik rGO dozajları eklenmiştir.

Çalışmada rGO eklenmemiş durumda 45 günlük işletim sonundaki kümülatif biyogaz ve biyometan miktarları sırası ile 715.3±159 ve 435,9±89 ml'dir. 10 mg/L'lik rGO konsantrasyonunda kümülatif biyogaz ve biyometan konsantrasyonları sırası ile 728.67±234 ve 472.6±127 ml olarak bulunmuş olup anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Ancak rGO'nun 20 ve 30 mg/L'lik konsantrasyonlarında biyogaz ve biyometan hacimlerinde kayda değer oranda düşüşler gözlenmiştir. rGO'nun 20 mg/L'lik konsantrasyonda eklenmesi ile üretilen kümülatif biyogaz ve biyometan konsantrasyonları 483.3±149 ve 275.7±99 iken 30 mg/L'lik rGO eklenmesi durumunda aynı değerler sırası ile 544±276 ve 271.2±208 ml seviyesine gerilemiştir.

Substrat eklentisi olmayan koşullarda üretilen biyogaz ve biyometan konsantrasyonlarının düşüklüğü mikroorganizmaların açlık koşullarına olan dirençleri ile açıklanabilir. rGO eklenmemiş set ile 30 mg/L rGO eklenmiş set mukayese edildiğinde rGO eklenen setin %38 oranında daha düşük biyometan ürettiği gözlenmiştir. Bu durum mikroorganizma kütlelerinin rGO varlığında anaerobik bozunma sürecine substrat olarak daha az katıldığı şeklinde yorumlanabilir. S/I=0 değeri için farklı rGO konsantrasyonlarında elde edilen kümülatif biyogaz ve biyometan hacimleri Şekil 6.2.a ve b'de sunulmuştur. Şekillerden görülebileceği üzere artan rGO dozları yapılan setlerde daha düşük biyogaz ve biyometan üretimi gözlenmiştir.

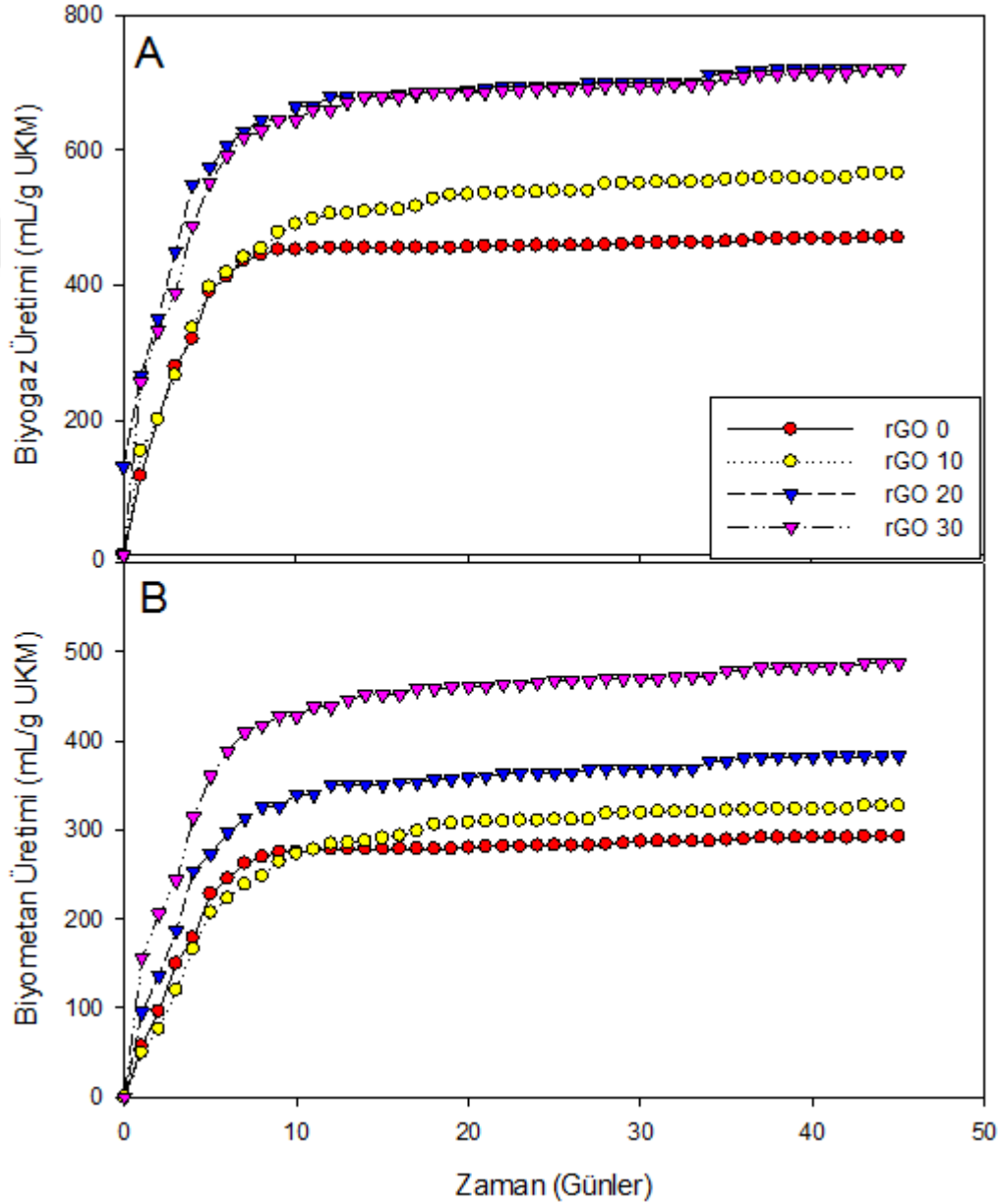


Şekil 6.2. S/I = 0 koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı kümülatif biyogaz (ml/g UKM) (A) ve biyometan (ml/g UKM) (B) üretim miktarları

6.3.2 S/I = 0,5 için değişen rGO konsantrasyonlarının biyogaz ve biyometan üretimine etkisi

S/I=0,5 gUK/gUK reaktörü için, rGO konsantrasyonları (0, 10, 20 ve 30 mg/L) uygulanmış ve kümülatif biyogaz ve biyometan üretimleri izlenmiştir. rGO'nun kümülatif biyogaz üretimi üzerine etkileri Şekil 6.2'de sunulmuştur. Artan rGO konsantrasyonu ile biyogaz üretiminin de arttığı görülmektedir. İlk 5-10 günlük süreçte tüm deneme koşullarında biyogaz üretimi dengeye ulaşırken takip eden günlerde kayda değer bir artış gözlenmemiştir. Bu bağlamda toplam biyogaz üretiminin %70 (S/I=0,5 G0)-82 (S/I=0 G30)'lik bir kısmı ilk 5 günlük süreçte tamamlanmıştır.

Her bir rGO konsantrasyonu ayrı ayrı incelendiğinde artan rGO konsantrasyonunun biyogaz üretiminde de artışa sebep olduğu gözlenmektedir. rGO eklenmeyen deney setinde 45 günlük deneme süreci sonrasında kümülatif üretim miktarı 470 ± 50 ml/g UKM iken, rGO eklenen setlerde bu değerler artış göstermektedirler. 10, 20 ve 30 mg/L'lik rGO eklenmesi 45 günde sırası ile 565 ± 62 , 720 ± 6 ve 720 ± 30 ml/g UKM biyogaz üretimi ile sonuçlanmıştır.



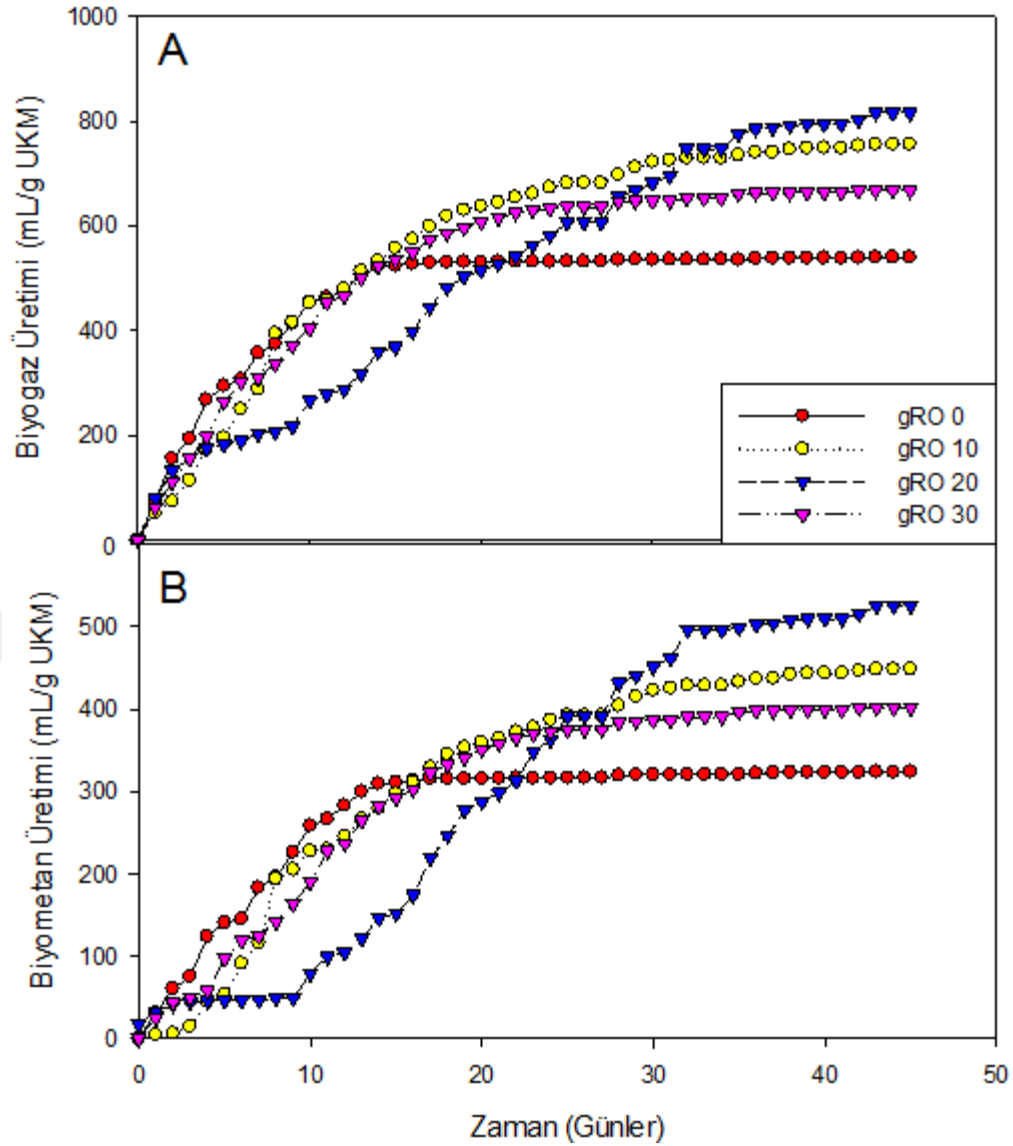
Şekil 6.3. S/I = 0.5 koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı kümülatif biyogaz (ml/g UKM) (A) ve biyometan (ml/g UKM) (B) üretim miktarları

Benzer şekilde biyometan değişimleri de Şekil 6.3.-b'de sunulmuştur. 45 günlük süreç sonunda rGO eklenmeyen deney setinde üretilen toplam biyometan miktarı 292 ± 24 ml/g UKM iken 10, 20 ve 30 mg/L'lik rGO eklenmeleri ile biyometan üretimi sırasıyla 326 ± 34 , 382 ± 24 ve 486 ± 16 ml/g UKM'ye yükselmiş olup sırasıyla %11, %30 ve %66'lık biyometan verimi artışına karşılık gelmektedir.

6.3.3 S/I = 1gU/gUK için değişen rGO konsantrasyonlarının biyogaz ve biyometan üretimine etkisi

S/I=1gUK/gUK için değişen rGO konsantrasyonlarında biyogaz üretim oranları Şekil 6.4'te sunulmuştur. 45 günlük süreç sonunda rGO eklenmesinin kümülatif biyogaz miktarını arttırdığı gözlenmektedir. rGO eklenmemiş olan kontrol reaktörü için ilk 14 günlük süreçte biyogaz üretiminin büyük kısmı tamamlanmış ve geri kalan günlerde ihmal edilebilir derecede artış gözlenmiştir. Bu grup için toplam biyogaz üretimi 540 ± 31 ml/g UK'dir.

10 mg/L rGO eklenen grupta ise kümülatif biyogaz üretimi 755 ± 15 ml/g UKM olup rGO eklenmemiş reaktöre nazaran %40 daha fazla biyogaz üretimine işaret etmektedir. Bu grup için biyogaz üretimi daha yayılmış bir zaman aralığında gerçekleşmiştir (Şekil 6.4.). S/I= 1gUK/gUK için elde edilen en yüksek biyogaz üretimi ise 20 mg/L'lik rGO eklenmesi ile elde gözlenmiştir. Her ne kadar ilk 10 günlük süreçte kayda değer bir biyogaz üretimi gözlenmese de takip eden günlerde biyogaz miktarı artış göstermiş ve 45. gün sonunda 816 ± 14 ml/g UKM seviyesine ulaşmıştır (rGO eklenmeyen gruba nazaran %50 daha fazla). rGO'nun 30 mg/L'lik konsantrasyonu da rGO eklenmemiş kontrol reaktörüne göre %23 daha fazla olup 667 ± 12 ml/g UKM'dir. Sonuç olarak en yüksek biyogaz üretimi 20 mg/L'lik rGO eklenmiş grupta gözlenmiştir.



Şekil 6.4. S/I = 1 koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı kümülatif biyogaz (ml/g UKM) (A) ve biyometan (ml/g UKM) (B) üretim miktarları

Metan üretimleri ise Şekil 6.4.-b’de sunulmuştur. Biyogaz üretim oranlarına benzer sonuçlar gözlenmiştir. En yüksek kümülatif biyometan üretimi 20 mg/L’lik rGO eklenen reaktörde 525 ± 20 ml/g UKM olarak gözlenmiştir. Takip eden diğer biyometan üretimleri ise 10, 30 ve rGO eklenmeyen grup için sırası ile 448 ± 21 , 401 ± 13 ve 323 ± 23 ml/g UKM ’dir.

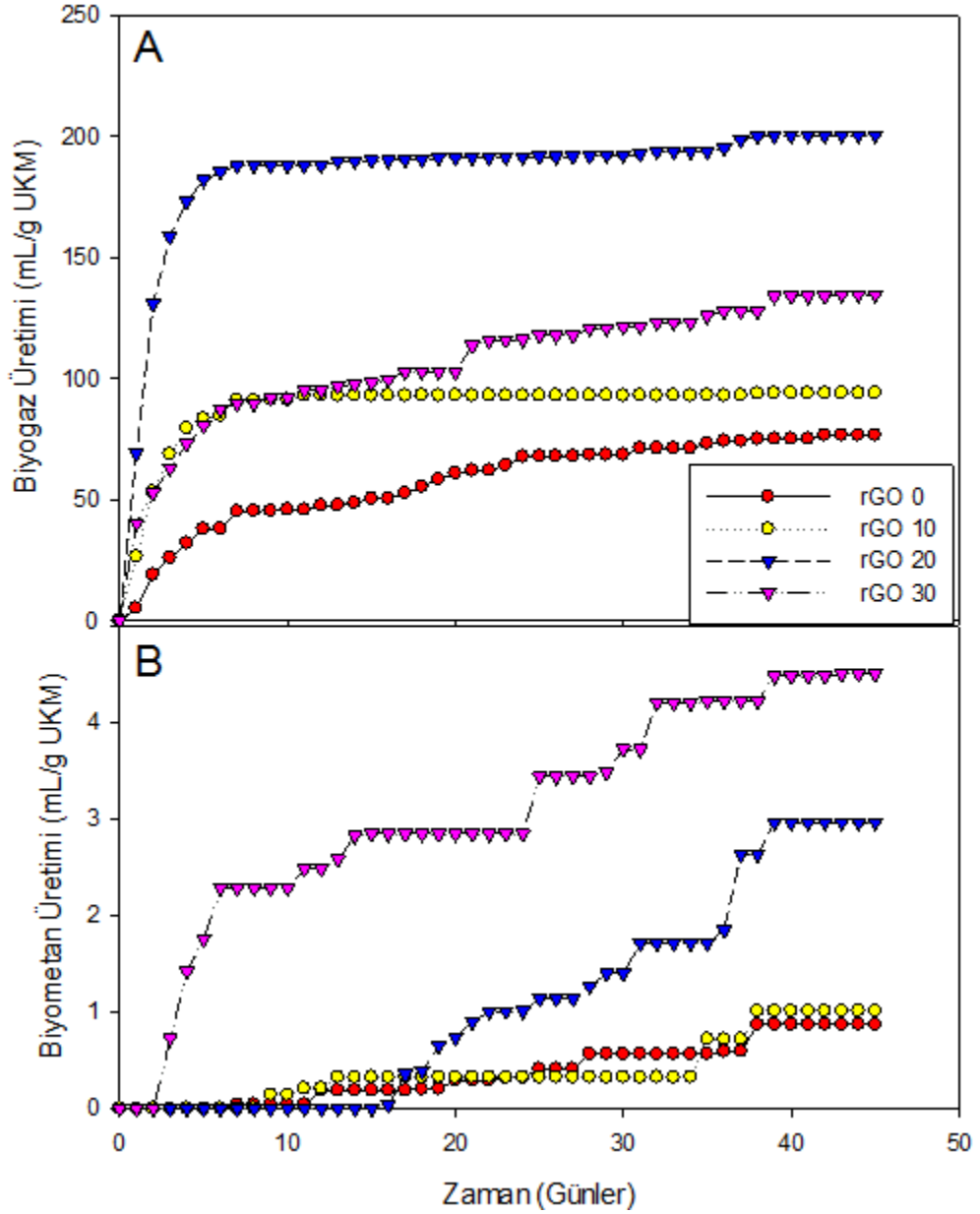
Günlük biyometan üretimi incelendiğinde rGO eklenmeyen set için 45 günlük işletimin ilk günlerinde hızlı bir artışın ve geri kalan günlerde ise değişimin ihmal edilebilir derecede olduğu izlenmektedir. Ancak rGO eklenen reaktörlerde daha yavaş ancak kararlı bir üretim vardır. Özellikle 20 mg/L’lik rGO eklenmesi durumunda rGO’nun

biyometan potansiyelini arttırmasından söz edilebileceği gibi üretimin başlama sürecinin gecikmesinden de bahsedilebilir.

6.3.4 S/I = 2 gUK/gUK için değişen rGO konsantrasyonlarının biyogaz ve biyometan üretimine etkisi

S/I = 2 gUK/gUK için rGO konsantrasyonlarına bağlı kümülatif biyogaz miktarları Şekil 6.5'te sunulmuştur. rGO eklenmeyen kontrol grubunda 45 günlük süreç boyunca biyogaz üretimi gözlenmiş olup kümülatif üretim kademeli bir şekilde 76 ± 13 ml/g UKM'ye ulaşmıştır. rGO eklenen diğer setlerde ise daha yüksek biyogaz üretimi izlenmiştir. 10 mg/L rGO eklenen sette 45 gün sonunda kümülatif biyogaz miktarı 94 ± 7 ml iken 20 ve 30 mg/L rGO eklenen setlerde sırası ile 200 ± 7 ve 134 ± 16 ml/g UKM biyogaz üretimi gözlenmiştir.

En yüksek biyogaz üretimi 20 mg/L'lik rGO dozlaması ile gerçekleşmiş olup S/I=1 gUK/gUK deney seti ile benzerlikler göstermektedir. Ancak artan S/I oranı, S/I =1 gUK/gUK kadar verimli biyogaz üretimi göstermemiştir. Bu durum yüksek substrat konsantrasyonunun reaktör stabilitesini bozması ile açıklanabilir. 45 gün sonunda açılan reaktörlerin pH değerlerinin de 4,5 (rGO 0)-6,6 (rGO 30) arasında olması olası bir asit birikiminin (inhibisyonunun) de göstergesi olarak değerlendirilebilir.



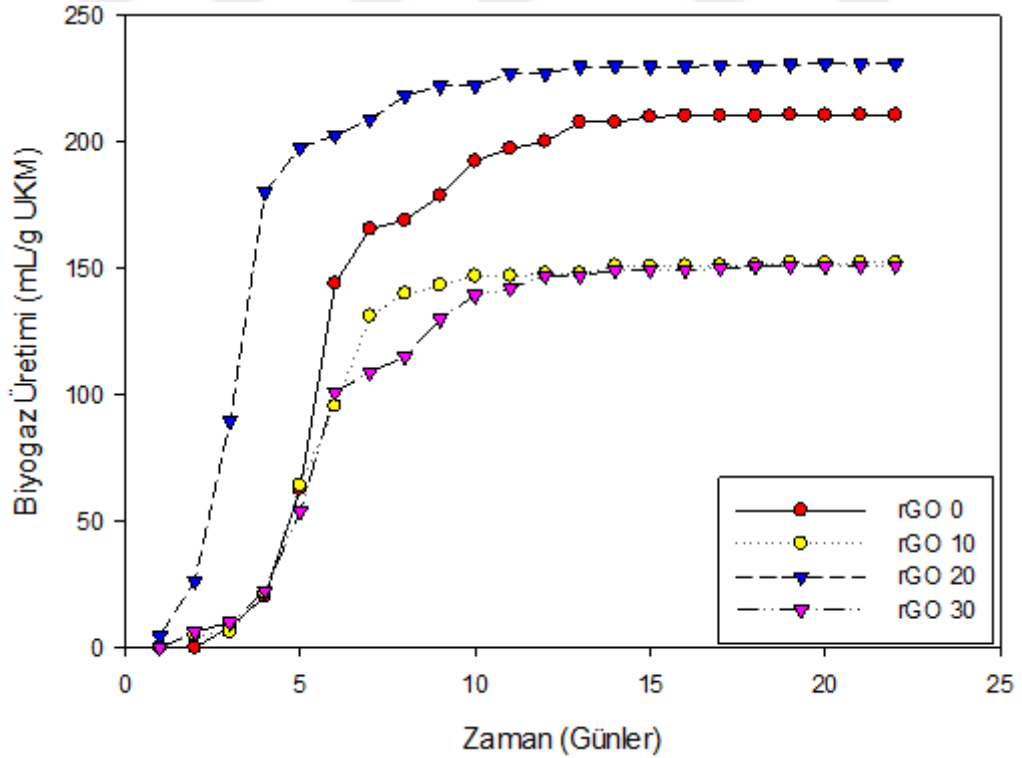
Şekil 6.5. S/I = 2 koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı kümülatif biyogaz (ml/g UKM) (A) ve biyometan (ml/g UKM) (B) üretim miktarları

Biyometan üretim miktarları ise Şekil 6.5 -b'de sunulmuştur. 45 günlük süreç sonunda rGO eklenmeyen grupta üretilen toplam metan miktarı sadece 0.87 ± 0.7 ml/g UKM iken 30 mg/L'lik rGO eklenen reaktörde bu değer 4.5 ± 0.8 ml/g UKM olarak gözlenmiştir (en yüksek üretim oranı). 10 ve 20 mg/L'lik rGO eklenen deney setlerinde ise kümülatif metan miktarları 1 ± 1.2 ve 2.9 ± 2.9 ml/g UKM olarak ölçülmüştür. Biyometan üretimlerinin bu denli düşük olması sebebiyle, metan üretiminin neredeyse tamamen inhibe olduğu sonucuna varılabilir. Bu noktada S/I=2 gUK/gUK oranının biyometan üretimine elverişsiz olduğu sonucuna varılabilir.

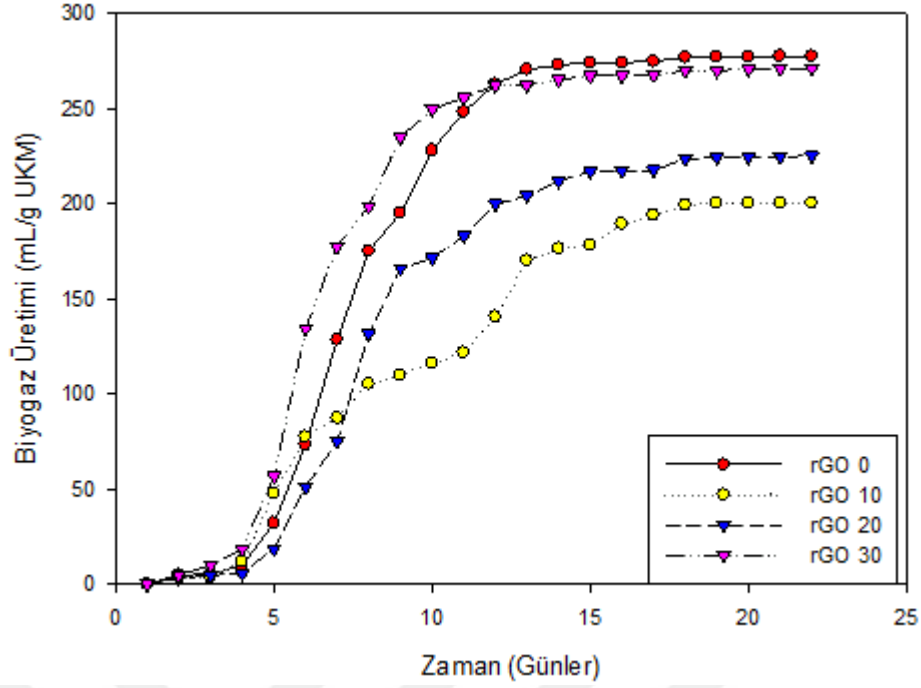
6.3.5 S/I = 3 ve S/I = 4 değerleri için değişen rGO konsantrasyonlarının biyogaz ve biyometan üretimine etkisi

S/I = 3 gUK/gUK ve S/I = 4 gUK/gUK koşullarında reaktörlerde biyogaz oluşumu gözlenmesine rağmen oluşan biyogazdaki biyometan konsantrasyonu ihmal edilebilecek seviyelerde izlenmiştir. Bu durum yüksek organik yüklemeye bağlı oluşan asidifikasyon süreci ile açıklanabilir. Reaktördeki en muhtemel durum mikroorganizma miktarına nazaran yüksek substrat girişi, metanojenlerin tüketmesi gereken uçucu yağ asitlerinin reaktörde birikimi ile sonuçlanmış, bu da metan üretimini inhibe etmiştir. Oluşan biyogaz ise büyük oranda (%95+) CO₂'den oluşmakta olup muhtemel kaynakları metan üretmeyen fermentasyon süreçleri olarak açıklanabilir.

Bu süreçlerde oluşan biyogaz miktarları S/I=3 gUK/gUK ve S/I=4 gUK/gUK durumları için Şekil 6.6 ve 6.7'de sunulmuştur. Oluşan biyogaz miktarları ile eklenen rGO arasında bu koşullarda bir korelasyon mevcut değildir. S/I = 3 için 151 – 231 ml/g UKM arasında; S/I=4 için 150 – 208 ml arasında biyogaz üretimi gerçekleşmiştir.



Şekil 6.6. S/I = 3 gUK/gUK koşulu için farklı rGO dozlamaları ile zamana bağlı biyogaz (ml/g UKM) üretim miktarları



Şekil 6.7. S/I = 4 gUK/gUK koşulu için farklı rGO dozlamları ile zamana bağlı biyogaz üretim oranları

Sonuç olarak S/I=1 gUK/gUK değeri üzerine çıktığında biyogaz ve biyometan verimlerinin düştüğü her bir S/I değerinde ise ideal rGO konsantrasyonlarının 20 – 30 mg/L arasında değiştiği gözlenmiştir (Çizelge 6.2).

Çalışmada en yüksek TKM ve UKM giderim oranları S/I'nın 1 gUK/gUK değeri için gözlenmiştir (Şekil 6.9). Bu değerlerle uyumlu bir şekilde en yüksek biyometan verimi yine S/I= 1 gUK/gUK için üretilmiştir. S/I= 3 gUK/gUK ve 4 gUK/gUK değerleri için gözlenen inhibisyon durumları reaktörlerdeki metan üretimini durdururken, S/I= 2 gUK/gUK değerinde ise yine çok düşük biyometan üretimi gerçekleşmiştir (tüm rGO dozajları için 1-4 mL/g UK aralığında). Bu durum S/I=2 gUK/gUK için çalışma sonunda gözlenen yüksek TOK kalıntısı ile uyumludur (Şekil 6.12-a).

S/I oranı, anaerobik arıtım sistemlerinin hızlı başlatılması ve verimli işletilmesi için oldukça önemli bir parametredir. Yüksek S/I oranları, metanojenlerin sınırlı reaksiyon hızları değerlendirildiğinde reaktörde uçucu yağ asitlerinin birikimine ve stabilitenin bozulmasına sebep olabilmektedir (Okoro-Shekwaga ve ark., 2020; Peller ve Gidarakos, 2016).

Pellera ve ark., 2016, yaptıkları çalışmada S/I'nin optimum değerini substrata bağlı olarak 0.25 ile 0,5 arasında (şarap ve meyve suyu endüstrisi atıksuyu için 0.5; pamuk çırçır atığı ve zeytin ezmesi için 0.25) bildirmişlerdir.

Mezofilik koşullarda kesikli reaktörlerde yemek artıkları için substrat partikül boyutu ile S/I oranları arasında bir ilişki gözlemlenmiş ve 1mm ve 2 mm çapındaki partiküller için S/I'nin ideal değerlerinin 0.33 ve 0.25 olduğunu bildirmişlerdir. İdeal S/I ile metan üretiminde %38'lik bir artış elde etmişlerdir (Okoro-Shekwa ve ark., 2020).

Sebze artıkları ile yapılan başka bir çalışmada ise yukarı akışlı çamur yataklı reaktörde S/I'nin 0.5 değerinin en yüksek biyogaz ve biyometan verimi sağladığını bildirilmiştir. Saman ve gübre için yapılan başka bir çalışmada ise en yüksek metan verimi 209.1 ml/g toplam katı ve en yüksek hacimsel metan üretiminin 0.4 L/(L.gün) ile sırasıyla S/I 0.66 ve 2 değerlerinde elde edildiği bildirilmiştir (Ma ve ark., 2019).

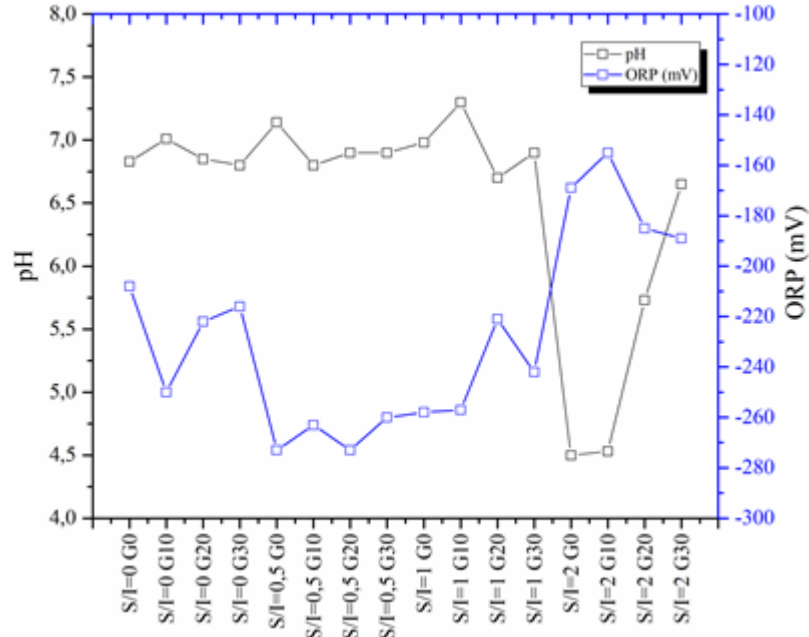
İdeal S/I değeri kullanılan substrata (biyolojik olarak indirgenebilir ve kolay indirgenebilir kısım oranına, KM ve UKM oranına vb.), reaktör türüne, besleme rejimine, substratın partikül boyutuna, reaktör sıcaklığına (mezofilik-termofilik) ve kullanılan aşı çamurunun karakteristiğine bağlı olarak büyük değişiklik göstermekle beraber çalışmaların büyük çoğunluğunda 1 ve altında değerler ideal değer olarak bildirilmiştir (Shahbaz ve ark., 2019). Bu noktada rGO'nun ideal S/I'ye olası etkilerini kapsamlı bir şekilde değerlendirebilmek için 0.5 ile 4 aralığında geniş bir yelpazede deney setleri kurulmuş ve literatürle uyumlu bir şekilde S/I'nin 1 değerinin ideal değer olduğu tespit edilmiştir.

İdeal rGO konsantrasyonu ise 20 mg/L olarak tespit edilmiştir. Daha yüksek rGO ilavesi reaktör stabilitesini bozucu etki (bazı türlerin reaksiyon hızlarını dengesiz hızlandırmak ya da bazı hassas türlere toksik etki) göstermesi ile açıklanabilir. Literatürde grafen gibi iletken malzemelerin anaerobik parçalanma performansını arttırdığı bildirilmekle birlikte bu artış kullanılan atık türüne, reaktörün işletme koşullarına iletken malzemenin özelliklerine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir (Muratçobanoğlu ve ark., 2019). Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda grafen ilavesiyle toksisiteye bağlı olarak kısmi inhibisyon gerçekleşebilmektedir (Lin ve ark., 2017; Tian ve ark., 2017).

6.3.6 Değişen S/I oranlarının ve rGO dozajlarının pH ve ORP üzerindeki etkisi

Reaktörlere ait pH ve ORP değerleri Şekil 6.8’de görülmektedir. Oksidasyon-reduksiyon potansiyeli (ORP) ya da bir başka ifadeyle redoks potansiyeli, sistem içerisindeki hâkim reaksiyonların indirgenme mi yükseltgenme mi yönünde olduğunun göstergesidir, anaerobik sistemlerdeki hidroliz, metan üretimi ve asit üretimi safhalarının indirgenme reaksiyonları ile gerçekleştiği bilinmektedir. Metan üreten bakteriler zorunlu anaeroburlar ve indirgen ortamlarda faaliyet gösterirler (Vongvichiankul ve ark., 2017). ORP-200 ve üstünde iken metan üretim faaliyetinin durması beklenir (Nghiem ve ark., 2014). S/I=2 gUK/gUK reaktörlerinde farklı rGO dozajlarında pH değerleri asidik şartlarda iken, ORP -155 ve -190 aralığında gözlemlenmiştir, buna bağlı olarak asit inhibisyonu gerçekleştiği ve biyometan üretiminin azaldığı düşünülmektedir. Diğer reaktörlerde ise metanojenik aktivite için uygun ORP değerleri (<-200 mV) elde edilmiştir. Benzer sonuçlar, granül aktif karbon ilavesi ile metan üretiminin artırıldığı bir çalışmada, iletken malzeme ilavesiyle ORP’nin -200 mV’un altına düştüğü ve metan üretiminin arttığı sonucu elde edilmiştir (Johnravindar ve ark., 2020).

Anaerobik reaktörlerde pH değeri, prosesin kararlılığı açısından önemli bir faktördür. Prosesin kararlılığını sağlamak için kolay parçalanabilir atık tercih edilmesi ya da alkalinite ilavesi ile sistemin tamponlanması gibi çözümler uygulanabilmektedir (Wu vd., 2020). Son yıllarda ise karbon kumaş, grafit, rGO gibi karbon kökenli iletken malzeme ilavesi ile sistem kararlılığı sağlanmakta ve buna bağlı olarak biyometan üretiminde artışlar gözlemlenmektedir (Lin ve ark., 2017). Bununla birlikte, fermantatif bakteriler pH 4.0-8.0 aralığında etkili bir performans gösterirken, metanojenik bakteriler pH 6.0-8.0 aralığında etkili performans gösterirler (Matheri ve ark., 2016). S/I 0, 0,5 ve 1 gUK/gUK olan reaktörlerin tüm kombinasyonlarında pH nötr düzeyde ölçülmüş olup, asidifikasyon gözlemlenmemiştir.



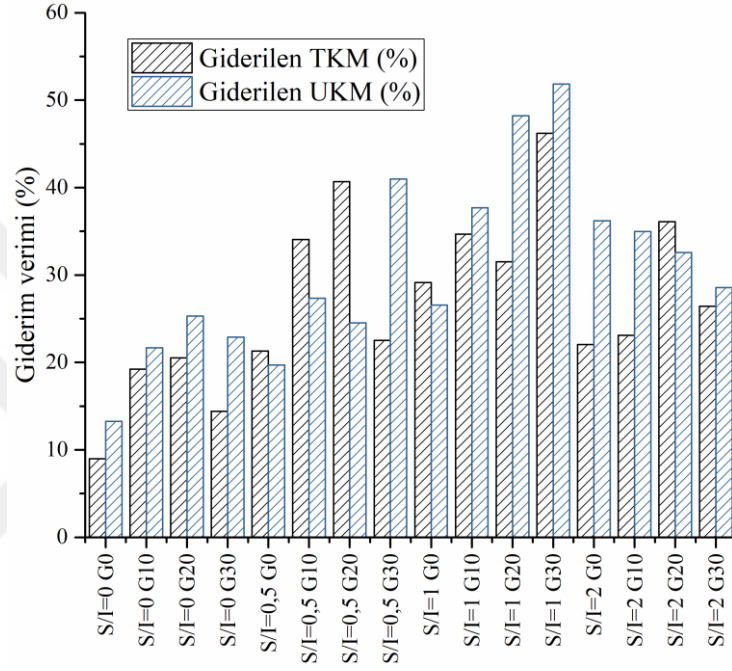
Şekil 6.8. Kesikli reaktörlere ait pH ve ORP değerleri

S/I=2 gUK/gUK reaktörlerinde 0 ve 10 mg/L rGO eklenenlerde pH 4,5 ve 20 ve 30 mg/L rGO eklenenlerde ise pH sırasıyla 5,5 ve 6,5 olarak ölçülmüştür (Şekil 6.8). Bu reaktörlerde, iletken malzeme olan rGO dozajının artmasıyla sistemin tamponlandığı ve pH'nın nötr seviyelere yaklaştığı düşünülmektedir. S/I= 3 gUK/gUK ve 4 gUK/gUK'te ise metanojenik aktivite inhibe olmuş ve pH 4,7-4,9 aralığında ölçülmüştür. Ayrıca, ORP değerlerinin -200'ün üstünde olması da metan üretim için gerekli indirgenme potansiyelinin sağlanamadığını göstermektedir.

6.3.7 Değişen S/I oranlarının ve rGO dozajlarının TKM ve UKM giderimi üzerindeki etkisi

Reaktör kombinasyonlarındaki biyobozunurluk (biodegradation) süreçlerini yorumlayabilmek amacıyla TKM ve UKM analizleri yapılmıştır. TKM ve UKM giderim verimleri incelendiğinde, en yüksek giderim verimleri S/I=1 gUK/gUK G30 (TKM %46,2-UKM %51,8) reaktöründe elde edilmiştir (Şekil 6.9). Aynı S/I oranlarında, rGO ilavesinin UKM giderimini arttırdığı söylenebilir. Aynı atıklarla yapılan farklı çalışmalarda da iletken malzeme ilavesiyle, katı madde gideriminin arttığı benzer sonuçlar elde edilmiştir (Dang ve ark., 2017; Pan vd., 2020). Bununla birlikte S/I= 2 gUK/gUK reaktörlerinde, rGO ilavesinin düşük bir etki de olsa UKM giderimini

olumsuz etkilediği görülmüştür. Ayrıca en yüksek biyogaz ve biyometan üretiminin gözlemlendiği S/I=1 gUK/gUK ve 20 mg/L rGO içeren reaktörde uçucu gideriminin de yüksek (%48,2) olduğu görülmektedir. Bu durum, rGO'nun yüksek iletkenlik ve yüzey alanı vs. gibi üstün özellikleri ile mikrobiyal faaliyetler için uygun fiziksel gelişme ortamı sağlaması ile açıklanabileceği gibi, proses sonucu ortaya çıkan inhibitörlerin rGO tarafından adsorbe edilmesi ile de gerçekleşmiş olabilir (Lin vd., 2017).



Şekil 6.9. Kesikli reaktörlere ait TKM ve UKM giderim verimleri

6.3.8 Değişen S/I oranlarının ve rGO dozajlarının Alkalinite ve UYA üzerindeki etkisi

Kararlı bir anaerobik çürütücü prosesi için, alkalinite 2000-4000 mg CaCO₃/L aralığında olmalıdır (Velmurugan ve Ramanujam, 2011). Alkalinite parametresinin trendi metan üretiminde hangi yolun kullanıldığını anlamak için önemli bir parametredir. Asetat kullanılarak iki metanojenik yol bulunmaktadır. Bunlardan biri asetoklastik üretim yolu (Denklem 3) ile metanojenik arkea kullanarak doğrudan metanojenez, diğeri ise asetoklastik olmayan oksidasyon, yani asetat oksitleyen bakteriler (Denklem 4) ve hidrojenotrofik metanojenler (Denklem 5) ile kometabolizma yoludur. Alkalinite parametresinin trendi metan üretiminde hangi yolun kullanıldığını anlamak için önemli bir parametredir. Eğer alkalinite sürekli düşüş halinde ise metan

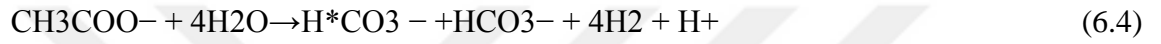
hidrojenotrofik yollardan üretilmektedir. Buna karşılık trend sürekli artış gösteriyorsa metan üretimi asetoklastik yollardan olmaktadır (Sasaki vd., 2011).

Bu sistem şu şekilde formülize edilebilir:

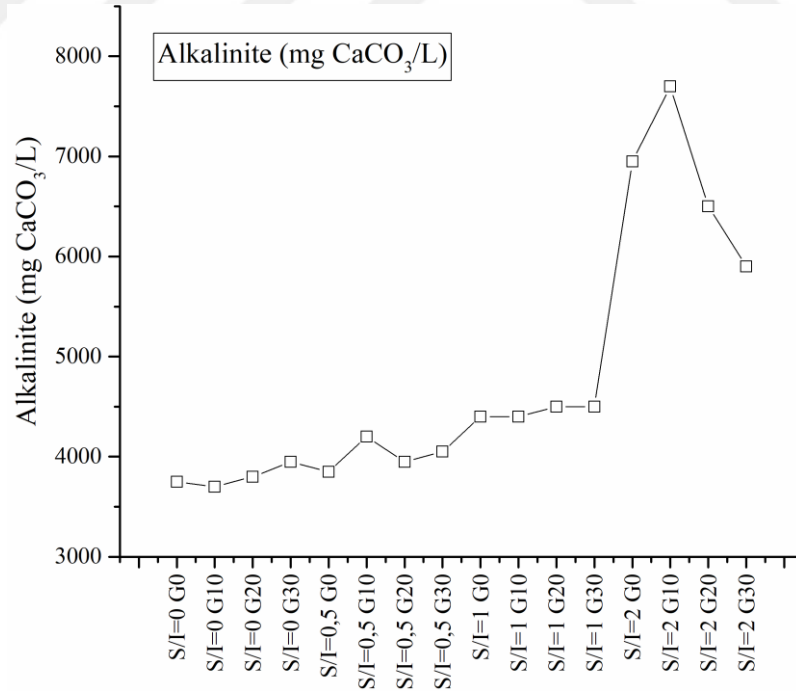
Asetoklastik üretim yolu:



Hidrojenotrofik üretim yolu:



Asetattaki metil grubundaki karbon



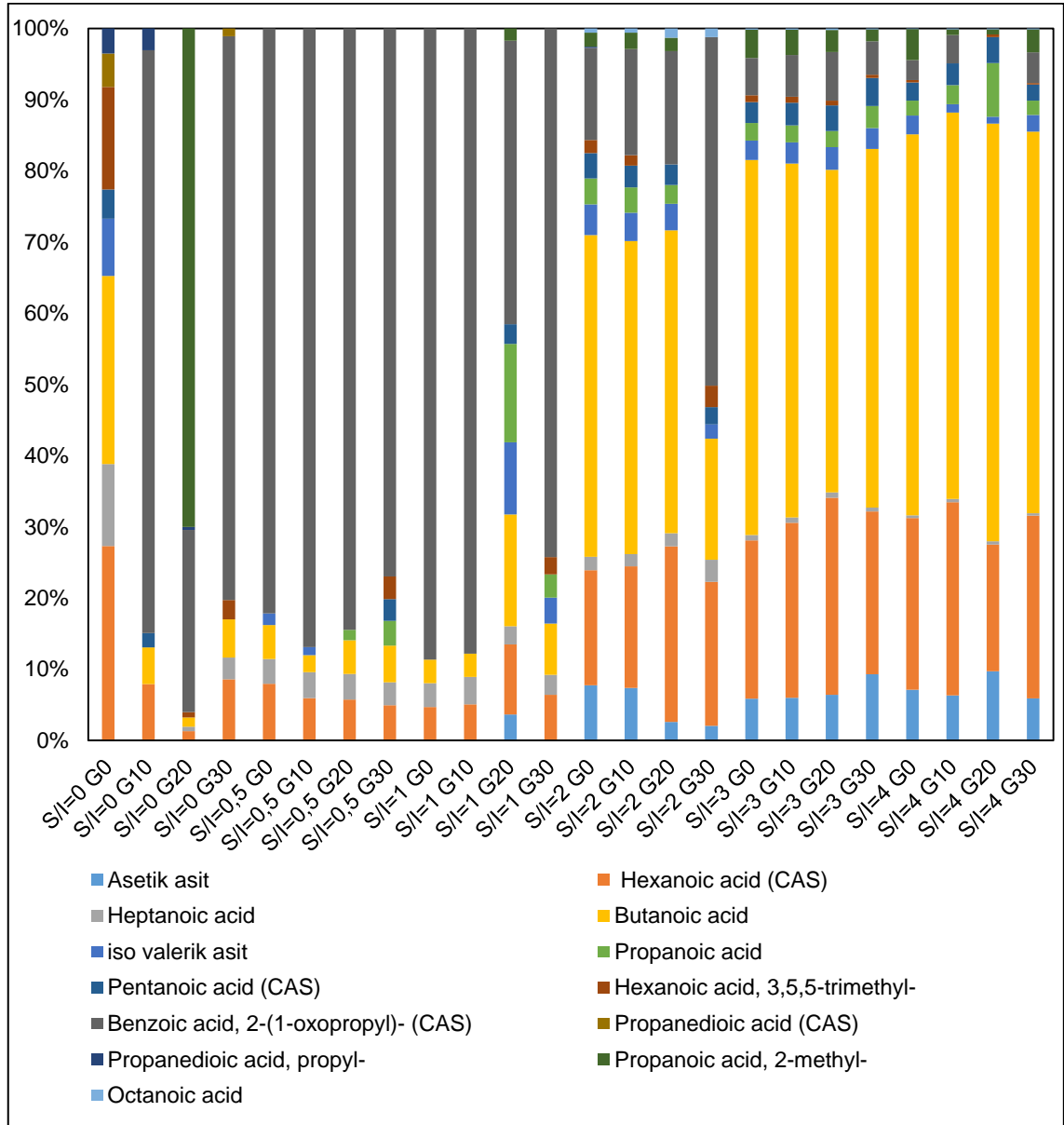
Şekil 6.10. Farklı S/I ve rGO dozajlarındaki reaktörlerin çalışma sonundaki alkalinite konsantrasyonları

S/I=3 gUK/gUK ve S/I=4 gUK/gUK olan reaktörlerde alkalinite değerleri düşük pH'larda olduğundan ölçüm aralığının altında kalmıştır. S/I=0 gUK/gUK reaktöründe rGO konsantrasyonu arttıkça alkalinite konsantrasyonu 3750 mg CaCO₃/L'den 3950 mg CaCO₃/L'ye yükselmiştir. S/I=0,5 gUK/gUK reaktöründe en yüksek alkalinite konsantrasyonu rGO 10 mg/L'de görülürken (4200 mg CaCO₃/L) rGO 20 mg/L ve 30 mg/L'de alkalinite konsantrasyonunda azalmalar gözlenmiştir. S/I=1 gUK/gUK'de rGO konsantrasyonunun artması ile alkalinite konsantrasyonunda önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 6.10).

Uçucu yağ asidi konsantrasyonu (UYA) ise pH'ın bir fonksiyonudur. pH'ın metanojenlerin tolere edebileceği değerlerin dışına çıkması halinde, bu durumdan daha az etkilenen asidojenler baskın hale gelip, reaktörde UYA birikimine neden olabilirler. Kararlılığı bozulan bir reaktörde, dengesizlik ilk önce toplam uçucu asit konsantrasyonunun artması sonucu pH'da ani bir düşüşün gözlenmesiyle ortaya çıkar. Reaktörlerden alınan numunelerin UYA analizleri incelendiğinde, S/I=3 gUK/gUK ve S/I=4 gUK/gUK reaktörlerinde hızlı asitlenmeden dolayı diğer reaktörlere kıyasla asetik asit, propiyonik asit ve bütirik asit türleri bulunma yüzdelerinde artış meydana gelmiştir (Şekil 6.11). Biyogaz ve metan üretiminde en iyi üretimin olduğu S/I=1 gUK/gUK reaktörü için rGO konsantrasyonu değerlendirildiğinde rGO 20 mg/L konsantrasyonunda uçucu organik asit türü sayısı en fazla olan reaktördür (asetik asit %3,65; propiyonik asit %13,82; bütirik asit %15,7; iso-valerik asit %10,16). S/I=0; 0,5 ve 1 reaktörlerinde pH düşüşü gözlemlenmediği ve reaktörlerde bulunan organik maddenin tüketilmesi sonucu UYA türlerinin daha az olduğu, bunun sonucunda da metanojenik bakterilerin asidojenik bakterilere üretim tüketim dengesi açısından uyumlu olduğu söylenebilir.

Propiyonik, bütirik, izobütirik, valerik ve izovalerik asit gibi daha kompleks uçucu yağ asitlerinin asetat üreten bakteriler tarafından asetata dönüşüm oranları düşüktür. Ayrıca organik yüklemenin fazla olması durumunda bakteriler tarafından (2'den fazla karbonlu asitlerin yüksek oranda üretilmesine bağlı olarak) yeteri kadar parçalanamayan asetik asit, uçucu yağ asiti birikimine ve sistem pH'sının düşmesine sebep olabilmektedir. Metanojenik bakterilerin çalışmasını olumsuz yönde etkileyen bu pH düşüşünün devam etmesi ise metanojenik faaliyetin tamamen durmasına sebep olabilmektedir (Jiang vd., 2019). Bu durum S/I= 2-3 ve 4 gUK/gUK reaktörlerinde de gözlemlenmiş, organik

yüklemenin görece yüksek olmasına bağlı olarak UYA türlerinin asetata dönüşmediği, pH'ın düştüğü ve nihai olarak metan oluşumunun gözlemlenmediği söylenebilir.

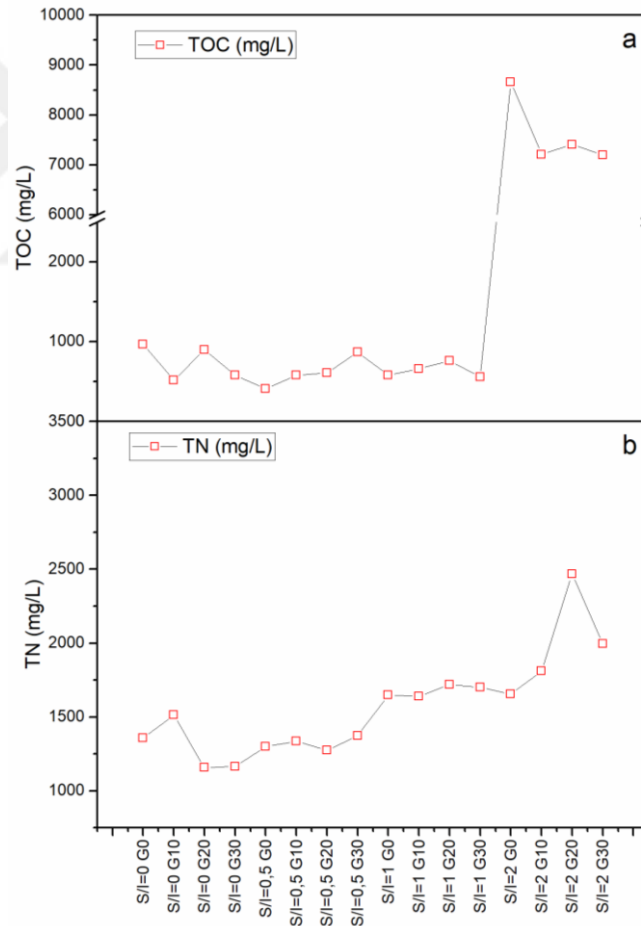


Şekil 6.11. Farklı S/I ve rGO dozajlarındaki reaktörlerin çalışma sonundaki UYA oranları

6.3.9 Değişen S/I oranlarının ve rGO dozajlarının TOK ve TN üzerindeki etkisi

Reaktörlerden alınan numunelerin toplam organik karbon (TOK, mg/L) (Şekil 6.12-a) ve toplam azot (TN, mg/L) (Şekil 6.12.-b) sonuçları incelendiğinde, rGRO eklenmiş ve eklenmemiş farklı S/I oranlarına sahip örneklerin TOK konsantrasyonları 578-8660 mg/L arasında değişiklik göstermiştir. Şekil 6.10'da görüldüğü üzere, S/I=2 gUK/gUK

örneğinde TOK konsantrasyonlarında yükseliş görülmektedir. Diğer örneklere kıyasla konsantrasyondaki artışın yüksek besin maddesi yüklemesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Daha düşük olan S/I oranlarında TOK konsantrasyonlarının benzer olduğu ve 578 ila 870 mg/L arasında değişiklik gösterdiği görülmektedir. Bu durumun reaktörlere yüklenen besi maddesinin reaksiyon süresince yüksek oranda tüketilmesine bağlı olduğu düşünülebilir. Benzer sonuçlar literatürde de (1120-420 mg/L) gözlemlenmiştir (Loganath ve Mazumder, 2018; Qiao ve ark., 2011). Bu durum istisnası; besi maddesinin görece yüksek olduğu S/I=2 gUK/gUK örneklerinde (S/I=2 gUK/gUK G0 - S/I=2 gUK/gUK G30 değerlendirmesi) rGO eklenmesinin TOK konsantrasyonlarında %18 (S/I=2 gUK/gUK G30) e kadar düşüşe neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun rGO eklenmesinin biyokimyasal reaksiyonlarının desteklenmesine (mikroorganizma desteklenmesi) bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.12. Farklı S/I ve rGO dozajlarındaki reaktörlerin çalışma sonundaki TOK (a) ve TN (b) konsantrasyonları

Anaerobik koşullarda çözünür azot oluşumu proteinlerin biyodegradasyonu sonucunda gerçekleşmektedir (Nair ve ark., 2014). Yüksek azot konsantrasyonunun biometan üretimi üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu bilinmektedir ve bir inhibisyon göstergesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Yenigün ve Demirel, 2013). En düşük ve en yüksek TN (mg/L) konsantrasyonları S/I 0 gUK/gUK G20 ve S/I=2 gUK/gUK G30 örneğinde sırasıyla 1158 ve 1995 mg/L olarak gözlemlenmiştir (Şekil 6.12-b). TN konsantrasyonunu etkileyen temel parametre S/I olarak görünmektedir, özellikle en fazla yükleme olan S/I=2 gUK/gUK reaktörlerinde TN konsantrasyonunda 1995 mg/L seviyesine kadar yükselme gözlemlenmiştir. Literatürde benzer konsantrasyonlar geçiştli araştırmacılar tarafından (1345-1578 mg/L) da rapor edilmiştir (Shen ve ark., 2013; Serrano ve ark., 2016). rGO eklenmesinin sistemdeki azot konsantrasyonu üzerine etkisinin kısıtlı olduğu söylenebilir zira rGO eklenen ve eklenmeyen reaktörlerdeki azot konsantrasyonunda farklılıklar düşük mertebededir.

Bu durumun istisnası olarak S/I=2 gUK/gUK' ya rGO eklenen örnekler verilebilir, rGO eklenmesi ile azot konsantrasyonlarının %65'e varan oranlarda artış gözlemlenmiştir. Bu durum görece besin maddesi bolluğunda protein indirgeyen mikroorganizmaların rGO desteğii ile daha fazla çoğaldığı ve protein degradasyonunun daha fazla gerçekleşmesi ile olabileceğii düşünülebilir. Bilindiğii üzere yüksek S/I oranlarında sisteme yüklenen protein miktarı da artmaktadır buna bağılı olarak indirgenen protein kütlesi de artış göstermektedir, biyokimyasal reaksiyonlar ve yeni hücre üretimi için kullanılan azot miktarı anaerobik sistemlerde kısıtlı olduğundan dolayı sistemde biriken azot konsantrasyonu da artış göstermektedir. Amonyak için inhibisyon limitleri literatürde farklı aralıkla belirtilmektedir fakat genel görüş 1500-3000 mg/L arasında pH değerine bağılı olarak 3000 mg/L den fazla olması durumunda pH dan bağımsız olarak inhibisyon gerçekleştiğii görüşündedir (Perry L. McCarty ve Ross E. McKinney, 1961). Reaktörlerdeki azot konsantrasyonlarının inhibisyon limitlerinin çok altında olduğii gözlemlenmiştir, buna bağılı olarak reaktörlerde amonyak inhibisyonu gerçekleşmediğii sonucuna varılabilir.

BÖLÜM VII

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında öncelikle kullanılacak olan GO ve rGO sentezlenmiştir. GO'nun indirgeme işlemi sonrasında elde edilen rGO'nun Raman spektrumunda G pikinin yoğunluğunda azalma D pikinin yoğunluğunda ise artış tespit edilmiştir. Bu pik pozisyonları D pikinin 1331 cm^{-1} ve G pikinin 1593 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. GO ve rGO yapılar için aynı zamanda SEM karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve bu yapılara ait topoğrafik görüntüler elde edilmiştir.

Niğde Belediyesi'nden temin edilen atık ve bir atıksu arıtma tesisinden alınan anaerobik çamur (aşı) karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon işlemlerini takiben ideal S/I oranını ve rGO dozajını belirlemek amacıyla kesikli reaktörlerde optimizasyon çalışması yapılmıştır. S/I=2 gUK/gUK reaktörlerinde, farklı rGO dozajlarında ORP -155 ve -190 aralığında gözlemlenmiş, buna bağlı olarak inhibisyon gerçekleştiği ve biyometan üretiminin azaldığı düşünülmektedir. Diğer reaktörlerde ise metanojenik aktivite için uygun ORP değerleri (<-200 mV) elde edilmiştir. S/I=0; 0,5 ve 1 gUK/gUK olan reaktörlerin tüm kombinasyonlarında pH nötr düzeyde ölçülmüş olup, asidifikasyon gözlemlenmemiştir.

S/I=2 reaktörlerinde 0 ve 10 mg/L rGO eklenenlerde pH 4,5 ve 20 ve 30 mg/L rGO eklenenlerde ise pH sırasıyla 5,5 ve 6,5 olarak ölçülmüştür. Bu reaktörlerde, iletken malzeme olan rGO dozajının artmasıyla sistemin tamponlandığı ve pH'ın nötr seviyelere yaklaştığı düşünülmektedir. S/I= 3 ve 4'te ise asidifikasyon gerçekleşmiş ve metanojenik aktivite inhibe olmuş ve pH 4,7-4,9 aralığında ölçülmüştür. En yüksek TKM ve UKM giderim oranları en yüksek biyometan verimi ile uyumlu olarak S/I=1 gUK/gUK reaktöründe gözlenmiştir. Biyogaz ve metan üretiminde en iyi üretimin olduğu S/I=1 gUK/gUK ve 20 mg/L rGO içeren reaktörü uçucu organik asit türü sayısı en fazla olan (S/I=0 ve 0,5 gUK/gUK olan reaktörlerin tüm rGO dozajları ile karşılaştırıldığında) reaktördür (asetik asit %3,65; propiyonik asit %13,82; bütirik asit %15,7; iso-valerik asit %10,16). Reaktörlerdeki TOK konsantrasyonları değerlendirildiğinde, S/I=2 gUK/gUK reaktörlerinde reaksiyon sonu konsantrasyonların 8 kat arttığı gözlemlenmektedir, bu durumun reaktörlerdeki inhibisyona bağlı olarak

karbon gideriminin yüksek oranda sekteye uğramasına bağlı olduğu düşünülebilir. Diğer taraftan $SI=0-0,5$ ve 1 gUK/gUK örneklerinde TOK değerlerinin yakın seyrettiği ($578-963 \text{ mg/L}$) gözlemlenmektedir. rGO ilavesi ile TOK arasında tam olarak doğrusal veya ters ilişki kurmak, reaktör sonu konsantrasyonları ile mümkün olamamaktadır, farklı örneklerde rGO ilavesi ile TOK konsantrasyonlarında artış ($S/I=0,5 \text{ gUK/gUK}$), azalış ($S/I=1 \text{ gUK/gUK}$) ve dalgalanma ($S/I=0 \text{ gUK/gUK}$) gözlemlenmektedir. Anaerobik sistemler açısından bakıldığında TOK konsantrasyonlarının görece düşük seviyelerde olmasının bu anlamda değerlendirmeyi zorlaştırdığı düşünülmektedir.

En yüksek biyogaz ve biyometan üretimi $S/I=1 \text{ gUK/gUK}$ oranında 20 mg/L rGO dozajında, $815,66 \text{ mL/gUK}$ ve $525,12 \text{ mL/gUK}$ olarak elde edilmiştir. $S/I=2$ değerinde çok düşük biyometan üretimi gerçekleşmiştir. $S/I=3 \text{ gUK/gUK}$ ve $S/I=4 \text{ gUK/gUK}$ değerlerinde ise asidifikasyon gerçekleşmiş, reaktörlerdeki metan üretimi inhibe olmuştur.

KAYNAKLAR

Abou-Shanab, B. O. R., El-Gammal, M., Fotidis, I. A., Kougias, P. G., Zhang, Y., Angelidaki, I., “Simultaneous biogas upgrading and biochemicals production using anaerobic bacterial mixed cultures”, *Water Research*, 142, 86-95, 2018.

Ajay, C.M., Dinesha, S. M. P., Rosen, M. A., “Review of impact of nanoparticle additives on anaerobic digestion and methane generation”, *Fuel*, 277, 118234, 2020.

Akgül G., “Biyokömür Üretimi ve Kullanım Alanları”, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik Bilim ve Teknik Dergisi*, 5, 4, 485-499, 2017.

Anjum, M., Kumar, R., Abdelbasir, S.M., Barakat, M.A., “Carbon nitride/titania nanotubes composite for photocatalytic degradation of organics in water and sludge: Pre-treatment of sludge, anaerobic digestion and biogas production”, *Journal of Environmental Management*, 223, 495-502, 2018.

Anonim, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Biyogaz Tesisleri, https://www.simurgmuhendislik.com/assets/images/dokumanlar/KE_TurkeyBiogas_r04.pdf, 7 Temmuz 2023.

Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., Lens, P. N. L., “Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste”, *Applied Energy*, 123, 143-156, 2014.

Barati, M. R., Aghbashlo, M., Ghanavati, H., Tabatabaei, M., Sharifi, M., Javadirad, G., Dadak, A., Soufiyan, M. M., “Comprehensive exergy analysis of a gas engine-equipped anaerobic digestion plant producing electricity and biofertilizer from organic fraction of municipal solid waste”, *Energy Conversion and Management*, 151, 753-763, 2017.

Bedeloğlu A., Taş M., “Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*; 16, 544-554, 2016.

Boztepe E, Karaca A., “Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Tarımsal Atıklar”, *A.Ü. Ziraat Fakültesi*, Toprak Bölümü, Ankara,Türkiye, 2010.

Chen, J., Yun, S., Shi, J., Wang, Z., Abbas, Y., Wang, K., Han, F., Jia, B., Xu, H., Xing, T., Li, B., “Role of biomass-derived carbon-based composite accelerants in enhanced anaerobic digestion: Focusing on biogas yield, fertilizer utilization, and density functional theory calculations”, *Bioresource Technology*, 307, 123204, 2020.

Cuhadaroğlu, A. D., ve Kara, E., “Grafit: Bir Genel Değerlendirme”, *Teknik Bilimler Dergisi*, 8(1), 14-33, 2018.

Çallı B., “Atıklardan Biyogaz Üretimi”, *Türkiye Kimya Derneği -Genç Kimyacılar Platformu*, 2012.

Dahunsia S.O., Oranusib S., Efevbokhanc V.E., “Optimization of Pretreatment, Process Performance, Mass and Energy Balance in the Anaerobic Digestion of Arachis Hypogaea (Peanut) Hull”, *Energy Conversion and Management*, 139, 260-275, 2012.

Dang, Y., Sun, D., Woodart, T. L., Wang, L. Y., Nevin, K. P. and Holmes, D. E., “Stimulation of the anaerobic digestion of the dry organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with carbon-based conductive materials”, *Bioresource Technology*. 30–38, 2017.

Demirel S., Gökçek Ö. B., Muratçobanoğlu H, Zan R., Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, *Uluslararası Türk Dünyası Fen ve Mühendislik Kongresi*, 2019.

Dehghani, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Panahi, H. K. S., Nizami, A. S., “A state-of-the-art review on the application of nanomaterials for enhancing biogas production”, *Journal of Environmental Management*, 251, 109597, 2019

Doğrul, H., “Biyokömür (Biochar) Nedir, Nasıl Elde Edilir?”, <https://permakulturplatformu.org/2012/09/06/biyokomur-biochar-nedir-nasil-elde-edilir-1/> 4 Temmuz 2023.

Dubé C. D., Guiot S. R., “Direct Interspecies Electron Transfer in Anaerobic Digestion: A Review”. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 151, 101-15, 26337845, 2015.

Enerji Verimliliği ve Çevre Dairesi Başkanlığı, “Yenilenebilir Enerji”, www.yegm.gov.tr, 2 Temmuz 2023.

Fang, H. H. P., Liu, H., “Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture”, *Bioresource Technology*, 82, 1, 87-93, 2002.

Gahlot, P., Ahmed, B., Tiwari, S. B., Aryal, N., Khursheed, A., Kazmi, A. A., Tyagi, V. K., “Conductive material engineered direct interspecies electron transfer (DIET) in anaerobic digestion: Mechanism and application”, *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101056, 2020.

Gider, Y., “Aktif Karbon Nedir?”, <https://kimyaca.com/aktif-karbon-nedir/>, 3 Temmuz 2023.

Gökçay, C. F., Duran, M. M., ve Demirer, G. N., “Anaerobik biyoteknoloji teorik altyapı ve uygulamalar”, *IV. Ulusal Çevre Müh. Kongresi*, 7-10 Kasım İçel, 2001.

Hanratty, M., Trzcinski, E., “Who benefits from paid family leave? Impact of expansions in Canadian paid family leave on maternal employment and transfer income”, *Journal Population Economics*, 22, 693–711, 2009.

Hanse M. T., “Center for Biomass Technology”, *Danish Energy solutions, reliable&efficiency*, 2000.

Hassaneen, F. Y., Muhammed S., Ahmed, A. N., Taha, M. M., Abd ElAziz, M. M., El-Mokhtar, M. A., Badary, M. S., Allam, N. K., “Innovative nanocomposite formulations for enhancing biogas and biofertilizers production from anaerobic digestion of organic waste”, *Bioresource Technology*, 309, 123350, 2020.

Iijima, S., Ichihashi, T., “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature*, 603-605, 1993.

İlkiliç C. ve Deviren H., “Biyogazın Oluşumunu Etkileyen Fiziksel Ve Kimyasal Parametreler”, *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, 2011.

Johnravindar, D., Liang, B., Fu, R., Luo, G., Meruvu, H., Yang, S., Yuan, B., Fei, Q., “Supplementing granular activated carbon for enhanced methane production in anaerobic co-digestion of post-consumer substrates”, *Biomass and Bioenergy*, 136, 105543, 2020.

Kalender M., “Karbon Fiber Nedir? Nerelerde Kullanılır”, <https://malzemebilimi.net/karbon-fiber-nedir-nerelerde-kullanilir.html>, 4 Temmuz 2023.

Kaya D., “Evsel Kaynaklı Arıtma Çamurlarının Biyogaz Üretiminde Kullanımının Değerlendirilmesi”, *ICCI - Uluslararası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı*, 2010.

Koçer N.N., Öner C., Sugözü İ., “Türkiye’de Hayvancılık Potansiyeli ve Biyogaz Üretimi”, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 4 (2): 17-20, 2006.

Leblebicioğlu E., “Grafen Nedir? Grafenin Özellikleri ve Kullanım Alanları”, <https://muhendistan.com/grafen-nedir-grafenin-ozellikleri-ve-kullanim-alanlari/>, 4 Temmuz 2023.

Li, Y., Li, Y., Zhang, D., Li, G., Lu, J. and Li, S., “Solid state anaerobic co-digestion of tomato residues with dairy manure and corn stover for biogas production”, *Bioresource Technology*, 217, 50–55, 2016.

Lin R, Cheng J, Ding L, Murphy J. D., “Improved efficiency of anaerobic digestion through direct interspecies electron transfer at mesophilic and thermophilic temperature ranges”, *Chemical Engineering Journal*, 350, 681-691, 2018.

Lin, R., Cheng, J., Zhang, J., Zhaou, J., Cen, K., Murphy, J. D., “Boosting biomethane yield and production rate with graphene: The potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion”, *Bioresource Technology*, 239, 345–352, 2017.

Liu, Y., Li, Y., Gan, R., Jia, H., Yong, X., Yong, Y. C., Wu, X., Wei, P., Zhou, J., “Enhanced biogas production from swine manure anaerobic digestion via in-situ formed graphene in electromethanogenesis system”, *Chemical Engineering Journal*, 389, 124510, 2020.

Loganath, R., Mazumder, D., “Performance study on organic carbon, total nitrogen, suspended solids removal and biogas production in hybrid UASB reactor treating real slaughterhouse wastewater”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 2, 3474-3484, 2018.

Ma, S., Wang, H., Li, J., Fu, Y., Zhu, W., “Methane production performances of different compositions in lignocellulosic biomass through anaerobic digestion”, *Energy*, 189, 116190, 2019.

Maden Teknik ve Arama Genel Müdürlüğü., “Grafit”, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/grafit>, 4 Temmuz 2023.

Mao, C., Feng Y., Wang, X., Ren, G., “Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion”, *Renewable Sustainable Energy*, 45, 540–555, 2015.

Matheri, A. N., Belaid, M., Seodigeng, T., Ngila, C. J., “Modelling the kinetic of biogas production from co-digestion of pig waste and grass clippings” *Proceedings of the World Congress on Engineering*, London, 29 Haziran – 1 Temmuz 2, 978-988, 2016.

McCarty, R. L., McKinney, R. E., “Volatile Acid Toxicity in Anaerobic Digestion”, *Water Pollution Control Federation*, 33, 223-232, 1961.

Muratçobanoğlu H., Gökçek Ö. B., Demirel S., “İletken Malzemelerin Katı Organik Atıklardan Biyogaz Üretimine Etkisi”, *Omer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, 8, 712-720, 2019.

Muratçobanoğlu, H., Gökçek, Ö. B., Mert, R. A., Zan, R., Demirel, S., “Simultaneous synergistic effects of graphite addition and co-digestion of food waste and cow manure: Biogas production and microbial community”, *Bioresource Technology*, 309, 123365, 2020

Nair, A., Sartaj, M., Kenndy, K., Coelho, N. M. G., “Enhancing biogas production from anaerobic biodegradation of the organic fraction of municipal solid waste through leachate blending and recirculation” *Waste Management & Research*. 32, 939-946, 2014.

Nghiem, L. D., Manassa, P., Dawson, M., Fitzgerald, S. K., “Oxidation reduction potential as a parameter to regulate micro-oxygen injection into anaerobic digester for reducing hydrogen sulphide concentration in biogas”, *Bioresource Technology*, 173, 443-447, 2014.

Nilüfer Belediyesi., “Bursa Nilüfer Belediyesi Sürdürülebilir Enerji Eylem Planı”, https://www.nilufer.bel.tr/dosya_yoneticisi/enerjieylem.pdf, 3 Temmuz 2023.

Okoro- Shekwaga, C. K., Suruagy, M. V. T., Ross, A., Valero, M. A.C., “Particle size, inoculum-to-substrate ratio and nutrient media effects on biomethane yield from food waste”, *Renewable Energy*, 151, 311-321, 2020.

Özkaya B., Demir A., “Kompost Teknolojileri ve Uygulama Örnekleri”, *Organik Atıklardan Kompost ve Yenilenebilir Enerji Üretimi & Kompost Kullanım Alanları Çalıştayı*, 2010.

Öztürk İ., Timur H., Koşkan U., “Atıksu Arıtımının Esasları”, *T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı*, 2005.

Öztürk, İ., “Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları”, *Su Vakfı Yayınları*, İstanbul, Türkiye, 2007.

Pan, J., Gao, B., Wang, S., Guo, K., Xu, X., Yue, Q., “Waste-to-resources: Green preparation of magnetic biogas residues-based biochar for effective heavy metal removals”, *Science of The Total Environment*, 737, 140283, 2020.

Park, J., Lee, B., Tian, D., Jun, H., “Bioelectrochemical enhancement of methane production from highly concentrated food waste in a combined anaerobic digester and microbial electrolysis cell”, *Bioresour. Technol.*, 247, 226–233, 2018.

Pellera, F. M., Pasparakis, E., Gidarakos, E., “Consecutive anaerobic-aerobic treatment of the organic fraction of municipal solid waste and lignocellulosic materials in laboratory-scale landfill-bioreactors”, *Waste Management*, 56, 181-189, 2016.

Ponzelli, M., Radjenovic, J., Drewes, J. E., Koch, K., “Enhanced methane production kinetics by graphene oxide in fed-batch tests”, *Bioresour. Technol.*, 360, 127642, 2022.

Puñal, A., Trevisan, M., Rozzi, A., Lema, J. M., “Influence of C:N ratio on the start-up of up-flow anaerobic filter reactors”, *Water Research*, 34, 9, 2614-2619, 2000.

Qiao, W., Yan, X., Ye, J., Sun, Y., Wang, W., Zhang, Z., “Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment”, *Renewable Energy*, 36, 12, 3313-3318, 2011.

Rajaeifar, M. A., Hemayati, S. S., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Mahmoudi, S. B., “A review on beet sugar industry with a focus on implementation of waste-to-energy strategy for power supply”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 103, 423-442, 2019.

Rajiv N., “Nanocomposites based on carbon nanotubes and poly (3-alkylthiophenes) for sensor and charge storage applications”, *Theses Rochester Institute of Technology*, Sangoi, 2003.

Rasapoor, M., Young, B., Asadov, A., Brar, R., Sarmah, A. K., Zhuang, W.-Q., Baroutian, S., “Effects of biochar and activated carbon on biogas generation: A thermogravimetric and chemical analysis approach”, *Energy Conversion and Management*, 203, 112221, 2020.

Rittman, B., McCarty, P. L., *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, **Mc Graw Hill**, America, 2000.

Sailer, G., Eichermüller, J., Poetsch, J., Paczkowski, S., Pelz, S., Oechsner, H., Müller, J., “Optimizing anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) by using biomass ashes as additives”, *Waste Management*, 109, 136-148, 2020.

Saraç, M., Uludağ, O., “Dünyada ve Türkiye’de Atıktan Enerji Üretimi” *Elektrik Mühendisleri Odası*, 2010.

Sasidharan, R., Kumar, A., Sahoo, B. P. A., “Reduced graphene oxide-nano zerovalent iron assisted anaerobic digestion of dairy wastewater: A potential strategy for CH₄ enrichment”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 3, 110035, 2023.

Serrano, A., Siles, J. A., Martin M. A., Chica, A. F., Estévez-Pastor, F. S., Toro-Baptista E., “Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge through microwave pre-treatment”, *Journal of Environmental Management*, 177, 231-239, 2016.

Shahbaz, M., Ammar, M., Zou, D., “An Insight into the Anaerobic Co-digestion of Municipal Solid Waste and Food Waste: Influence of Co-substrate Mixture Ratio and Substrate to Inoculum Ratio on Biogas Production”. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 187, 1356–1370, 2019.

Shang, G., Shen, G., Liu, L., Chen, Q., Xu, Z., "Kinetics and Mechanisms of Hydrogen Sulfide Adsorption by Biochars", *Bioresource Technology*, 133, 495–499, 2013.

Shen, C., Oyadiji, O. S., “The processing and analysis of graphene and the strength enhancement effect of graphene-based filler materials: A review”, *Materials Today Physics*, 15, 2020.

Shen, F., Tian, L., Yuan, H., Pang, Y., Chen, S., Zou, D., Zhu, B., Liu, Y., Li, X., “Improving the Mixing Performances of Rice Straw Anaerobic Digestion for Higher Biogas Production by Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulation”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 171, 626–642, 2013.

Shirzad, M., Panahi, H. K. S., Dashti, B. B., Rajaeifar, M. A., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., “A comprehensive review on electricity generation and GHG emission reduction potentials through anaerobic digestion of agricultural and livestock/slaughterhouse wastes in Iran”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 111, 571-594, 2019.

Stafford D. A., Hughes, D. E., “Energy from the Biomass”, *3. International Conference on Future Energy Concepts*, London UK, 1981.

T.C. Başbakanlık Türkiye İstatistik Kurumu, Belediye Atık İstatistikleri., *TÜİK Haber Bülteni*, Sayı:50, TÜİK, Ankara, Türkiye, 2008.

Thi, N. B. D., Lin, C. Y., Kumar, G., “Electricity generation comparison of food waste-based bioenergy with wind and solar powers: A mini review”, *Sustainable Environment Research*, 26, 197-202, 2016.

Tian, Y., Cheng, Y., Wang, X., Zhang, Y. Y. Z., Lei, Z., Shimizu, K., Utsumi, M., Adachi, Y., Lee, D. J., “A novel anaerobic digestion system coupling biogas recirculation with MgCl₂ addition for multipurpose sewage sludge treatment”, *Journal of Cleaner Production*, 230, 499-507, 2019.

U.S. Department of Energy, “Methane (Biogas) from Anaerobic Digesters”, *Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Clearinghouse*, 2004.

Velmurugan, B., Ramanujam, R. A., “Anaerobic Digestion of Vegetable Wastes for Biogas Production in a Fed-Batch Reactor”, *International Journal of Emerging Sciences*, 3, 478-486, 2011.

Vongvichiankul, C., Deebao, J., Khongnakorn, W., “Relationship between pH, Oxidation Reduction Potential (ORP) and Biogas Production in Mesophilic Screw Anaerobic Digester”, *Energy Procedia*, 138, 877-882, 2017.

Wang, Y., Ren, G., Zhang, T., Zou, S., Mao, C., Wang, X., “Effect of magnetite powder on anaerobic co-digestion of pig manure and wheat straw”, *Waste Management*, 66, 46–52, 2017.

Wu, H. W., Lin, K. W., “Hydrogen-rich syngas production and carbon dioxide formation using aqueous urea solution in biogas steam reforming by thermodynamic analysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 20, 11593-11604, 2020.

Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Sun, T., "Comparison of Sewage Sludge- and Pig Manure-derived Biochars for Hydrogen Sulfide Removal", *Chemosphere*, 111, 296–303 2014.

Yang, J., and Speece, R. E., “The effects of chloroform toxicity on methane fermentation”, *Water Research*, 20, 1273-1279, 1986.

Yenigün, O., Demirel, B., “Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review” *Process Biochemistry*, 48, 901-911, 2013.

Yin, C., Shen, Y., Dai, X., Zhu, N., Yuan, H., Lou, Z., Yuan, R., “Integrated anaerobic digestion and CO₂ sequestration for energy recovery from waste activated sludge by calcium addition: Timing matters”, *Energy*, 199, 117421, 2020.

Zhang, L., Loh, K.C., Zhang, J., “Enhanced biogas production from anaerobic digestion of solid organic wastes: Current status and prospects”. *Bioresource Technology*, 5, 280-296, 2018.

Zhao, Z. Zhang, Y., Li, Y., Dang, Y., Zhu, T., Quan, X., “Potentially shifting from interspecies hydrogen transfer to direct interspecies electron transfer for syntrophic metabolism to resist acidic impact with conductive carbon cloth”, *Chemical Engineering Journal*, 313, 10–18, 2017.



ÖZ GEÇMİŞ

tarihinde a doğdum. İlköğretimimi okulunda tamamladım. Lise eğitimimi ilçesinde bulunan tamamladıktan sonra Üniversiteye yılında Üniversitesinde Çevre Mühendisliği Lisans bölümünde başladım. İngilizce hazırlık eğitimimi tamamladıktan sonra 1 yılda daha Karabük üniversitesinde eğitimimi sürdürdüm. Daha sonra Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümüne yatay geçiş yaptım. Lisans eğitimimi 9 Ocak ayında tamamladım. Ağustos ayında Yüksek Lisansımı Öznur Begüm Gökçek danışmanlığında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği bölümünde başladım. yılının Ağustos ayında Yüksek Lisans eğitimi 4 adet uluslararası makale, 6 adet uluslararası bildiri ve 1 adet kitap bölümü yayınlayarak tamamladım.

