

**ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YÖRESEL HAYVANSAL ATIKLARDAN (SIĞIR VE TAVUK GÜBRESİ),
ŞEHİR ŞEBEKE SUYU ARITMA ÇAMURU VE ŞEHİR KATI ATIK SIZINTI
SULARINDAN MİKRODALGA ÖNİŞLEMİ YARDIMIYLA ANAEROBİK EŞ-
SİNDİRİMLE BİYOGAZ ÜRETİMİNDE DENEYSEL PARAMETRELERİN
OPTİMİZASYONU**

Koray GÜNAY

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ÇANKIRI
2023**

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Koray GÜNAY tarafından hazırlanan “**Yöresel Hayvansal Atıklardan (Sığır ve tavuk gübresi), Şehir Şebeke Suyu Arıtma Çamuru ve Şehir Katı Atık Sızıntı Sularından Mikrodalga Önışlemi Yardımıyla Anaerobik Eş-sindirimle Biyogaz Üretiminde Deneysel Parametrelerin Optimizasyonu**” adlı tez çalışması 06/06/2023 tarihinde aşğıdaki jüri tarafından oy birliğı ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı’nda **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Zehra Gülten YALÇIN

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Abdülkadir TEPECİK
Bilgisayar Mühendisliğı Anabilim Dalı
Yalova Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Zehra ÖZBAŞ
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Ercan AYDOĞMUŞ
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı
Fırat Üniversitesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zehra Gülten YALÇIN
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hamit ALYAR
Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum **“Yöresel Hayvansal Atıklardan (Sığır ve tavuk gübresi), Şehir Şebeke Suyu Arıtma Çamuru ve Şehir Katı Atık Sızıntı Sularından Mikrodalga Önışlemi Yardımıyla Anaerobik Eş-sindirime Biyogaz Üretiminde Deneysel Parametrelerin Optimizasyonu”** konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve ünvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan “Bilimsel İntihal Tespit Progamı”yla tarandığını, “intihal içermediğini” beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (06.06.2023)

Koray GÜNAY



Bu çalışma Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından MF210621D02 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Doktora Tezi

YÖRESEL HAYVANSAL ATIKLARDAN (SIĞIR VE TAVUK GÜBRESİ), ŞEHİR ŞEBEKE SUYU ARITMA ÇAMURU VE ŞEHİR KATI ATIK SIZINTI SULARINDAN MİKRODALGA ÖNİŞLEMİ YARDIMIYLA ANAEROBİK EŞ-SİNDİRİMLE BİYOGAZ ÜRETİMİNDE DENEYSEL PARAMETRELERİN OPTİMİZASYONU

Koray GÜNAY

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zehra Gülten YALÇIN

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri, organik maddelerin anaerobik sindirim işleminin bir sonucu olan biyogaz (metan) dir. Yöresel hayvansal atıklardan (sığıır ve tavuk gübresi), şehir şebeke suyu arıtma çamuru ve şehir katı atık sızıntı suları gibi hammadde kaynakları, C/N oranları belirlenip literatürde önerilen karışım oranları ile birlikte pH, sıcaklık, hidrolik tutulma süresi, organik yükleme oranı, alkalilik ve uçucu yağ asitliği gibi parametreler dikkate alınarak karıştırılmıştır. Karışım, 900 mL'si aktif kullanılan 1000 mL hacimli çift cidarlı cam reaktörde (batch tipi anaerobik sindirim ünitesi) mezofilik şartlar (35 ± 1 °C) sunan bir su banyosu sirkülâtörüne bağlanmışır. Cam reaktöre, hava sızdırmaz şekilde 40 rpm'de çalışan bir mekanik karıştırıcı monte edilmiştir. Reaktör fermantasyona bırakılmadan önce sisteme 5 bar basıçta 2 dakika süre ile azot gazı basılmış ve oksijen sistemden uzaklaştırılarak anaerobik şartlar sağlanmışır. Deneylerde 2, 4, 8, 12 ve 24 saat süresince elde edilen biyogazın kompozisyonu Metan (CH₄), Karbondioksit (CO₂), Oksijen (O₂), Hidrojen (H₂) ve Hidrojen Sülfür (H₂S) olmuş ve Metan (CH₄) oranı 24 saatlik eş-sindirim süresinde %86 olarak belirlenmiştir. En yüksek metan üretim hızı ilk 8 saatlik sürede gözlenmiş, söz konusu organik atıklarla metan (biyogaz) üretiminin mümkün olduğu belirlenmiştir. RSM (Response Surface Methodology) yöntemi kullanılarak söz konusu organik atıklar ve süre değişkenlerinin metan gazı oluşumuna etkisi incelenmiştir. Anaerobik eş-sindirim sonrası reaktörde kalan bulamaç, fermente gübre olarak adlandırılmaktadır. Fermente gübrenin ve Çankırı yöresi Eldivan ilçesi tarım toprağının kimyasal analizleri (pH, elementel bileşimi gibi) yapılarak tarımsal üretimdeki durumu incelendiğinde, fermente gübrenin 7,57 pH değeri ile tarım toprağı (ort. pH 8,033) ile yakın bir değer taşıdığı; ayrıca içerdiği %4,49 hümitik fümik asit ile tarım topraklarının organik maddelerce zenginleştirilmesinde kullanılabileceği değerlendirilmektedir.

2023, 172 Sayfa

ANAHTAR KELİMELELER: Biyogaz üretimi, anaerobik eş-sindirim, hayvansal ve şehirsal organik atıklar, RSM metodu, mikrodalga önışlemi.

ABSTRACT

PhD. Thesis

THE OPTIMIZATION OF EXPERIMENTAL PARAMETERS IN THE BIOGAS PRODUCTION BY ANAEROBIC CO-DIGESTION OF REGIONAL ANIMAL WASTES (COW and CHIKEN MANURE), MUNICIPAL WATER TREATMENT PLANT SLUDGE AND MUNICIPAL LANDFILL LEACHEATE VIA MICROWAVE PRE-TREATMENT

Koray GÜNAY

Çankırı Karatekin University
Gaduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Asst. Prof. Dr. Zehra Gülten YALÇIN

One of these renewable energy sources is biogas which is the result of anaerobic digestion of organic substances. Wastes like regional animal wastes (cow manure and chicken manure), municipal water treatment plant sludge and municipal landfill leachate were made a mixture according to the literature taking account of parameters (pH, temperature, hydraulic retention time, organic loading rate, alkalinity and volatility fatty acids). The mixture in the reactor (type of batch digestion unit) with the volume of 1000 mL (900 mL is used actively) that was connected to the water bath (water circulator) for the mesophilic conditions (35 ± 1 °C temperature). Providing air-tight the mechanic mixer working at 40 rpm that was connected to the glass reactor. Before the fermentation 5 bar nitrogen gas was pressurized to the system for 2 minutes so as to provide oxygen free media. The composition of the biogas obtained during 2, 4, 8, 12 and 24 hours in the experiments that was determined as Methane (CH₄), Carbon Dioxide (CO₂), Oxygen (O₂), Hydrogen (H₂) and Hydrogen Sulfide (H₂S) and the ratio of the biogas was 86% during the 24 hours co-digestion period. The highest methane production rate was achieved in the first 8 hours, and it was determined that methane (biogas) production was possible via anaerobic co-digestion from organic wastes. By using the RSM method, the effect of the mentioned organic wastes and time variables on the formation of methane gas was investigated. The slurry remaining in the reactor after anaerobic co-digestion is called fermented fertilizer. Chemical analyzes (such as pH, elemental composition) of fermented fertilizer and the agricultural soils of Çankırı Province, Eldivan district were conducted and the usage of remaining slurry as fermented fertilizer in agricultural soils is possible due to having a close pH 7,57 value to the pH value (8,033) of the agricultural soils and 4,49 % content of fomic acid that enriches the agricultural soils with organic substances.

2023, 172 pages

Key Words: Biogas production, anaerobic co-digestion, animal wastes and municipal organic wastes, RSM, microwave pre-treatment.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmanın her safhasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, her türlü yardımını esirgemeyen, her zaman destekleyen ve inanılmaz bir anlayış ve sabır gösteren değerli hocam Dr. Öğrt. Üyesi Sayın Zehra Gülten YALÇIN hocam'a sonsuz teşekkür ederim. Organik atıkların temini konusunda yardımcı olan Çankırı Belediyesi, İçme Suyu Arıtma Birimi Müdürü Sayın Recep ÖZEN'e ve yine aynı birimde görevli Sayın İnci SEVGİLİ'ye teşekkürü bir borç bilirim. Yüksek bir sabırla her zaman destek ve yardımcı olan Arş. Gör. Dr. Sayın Mustafa DAĞ'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım esnasında organik atık temini konusunda tüm imkanları ile yardımcı olan Çankırı Belediyesine ve Olgunsan Tarım Makinaları ve Hayvancılığa teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında aynı çalışma ortamını paylaştığım, çalışma arkadaşlarıma, mezun olmuş veya halen okuyan tüm değerli öğrenci arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Bu aşamaya gelmemde bana emeği geçen tüm hocalarıma, hakkı hiçbir zaman ödenemeyecek olan eşim Sayın Olcay GÜNAY'a, anneme ve babama, kardeşime, adını burada sayamadığım ve katkısı olan herkese ayrıca şükranlarımı sunarım.

Koray GÜNAY

Çankırı, Ağustos 2023

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR..... | iii |
| SİMGELER DİZİNİ..... | vi |
| KISALTMALAR DİZİNİ..... | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | ix |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Yenilenebilir Enerji..... | 1 |
| 1.2 Çalışmanın Amacı..... | 2 |
| 1.3 Çalışmanın Kapsamı..... | 3 |
| 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI..... | 4 |
| 2.1 Atıklar ve Çeşitleri..... | 5 |
| 2.1.1 Atık idaresi..... | 11 |
| 2.1.2 Atık idaresinde anaerobik sindirim..... | 13 |
| 2.1.3 Anaerobik sindirim sürecine etki eden faktörler..... | 16 |
| 2.2 Atıkların Çevreye Etkisi ve Ekonomik Önemi..... | 26 |
| 2.3 Biyokütle Dönüşümü..... | 31 |
| 2.3.1 Biyokütle..... | 32 |
| 2.3.2 Biyorafineriler..... | 35 |
| 2.3.3 Anaerobik biyoreaktörler..... | 36 |
| 2.3.4 Biyokütle dönüşümüne etki eden unsurlar..... | 38 |
| 2.4 Mikrobiyal Biyokütle..... | 51 |
| 2.5 Biyoyakıtlar..... | 51 |
| 2.6 Biyogaz..... | 53 |
| 2.6.1 Biyometan potansiyel testi..... | 56 |
| 2.6.2 BMP testi'nin hassaslığı..... | 57 |
| 2.6.3 Biyometanlaştırma potansiyeli..... | 61 |
| 2.7 Biyogazın Fiziksel Özellikleri..... | 67 |
| 2.7.1 Biyogazın metan içeriğinin yükseltilmesi..... | 68 |
| 2.7.2 Biyogaz tesisi ve depolama..... | 69 |
| 2.8 Biyogaz Üretimi..... | 70 |
| 2.9 Biyogaz Üretiminde Biyokütle Uygulanan Önlemler..... | 73 |
| 2.9.1 Fiziksel önilem..... | 74 |
| 2.9.2 Isıl önilem..... | 75 |
| 2.9.3 Mikrodalga önilem..... | 77 |
| 2.9.4 Ultrasonik önilem..... | 77 |
| 2.9.5 Buhar nüfuzu önilemi..... | 78 |
| 2.9.6 Sıvı sıcak su (hidrotermolizis) önilemi..... | 78 |
| 2.9.7 Kimyasal önilem..... | 79 |

| | |
|---|-----|
| 2.9.8 Biyolojik önişlem..... | 80 |
| 2.9.9 Kombine önişlem..... | 81 |
| 2.10 Biyoyakıtların Gelişimini Etkileyen Faktörler..... | 82 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 86 |
| 3.1 Materyal..... | 86 |
| 3.2 Yöntem..... | 91 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 95 |
| 4.1 Mikrodalga Önişlemi İle Yapılan Anaerobik Eş-Sindirim..... | 97 |
| 4.2 Sığır Gübresi ve Güldürcek Baraj Gölü Ötrafikasyon Suyu Biyogaz Üretimi..... | 100 |
| 4.3 AS Sonrası Reaktörde Kalan Bulamacın Fermente Gübre Değeri ve Çankırı, Eldivan Yöresi Tarım Toprağının Kimyasal Özellikleri..... | 102 |
| 4.4 RSM (Response Surface Methodology) Yanıt Yüzey Yöntemi ile Biyogaz Üretimini Optimizasyonu..... | 106 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 112 |
| KAYNAKLAR..... | 116 |
| EKLER..... | 165 |
| EK 1 Biyogaz Üretiminde Kullanılacak Organik Atıkların Kimyasal Analizleri..... | 166 |
| EK 2 Biyogaz ölçüm sonuçları (<i>Optima7</i> gaz dedektörü ile)..... | 167 |
| EK 3 Fermente gübrenin kimyasal analizleri | 168 |
| EK 4 16.05.2019 itibariyle hayvan sayısı raporu (Tarım ve Orman Bakanlığı 2019)..... | 169 |
| EK 5 Eldivan ilçesi tarım toprağı kimyasal içeriğı (Çankırı Karatekin Üniversitesi, Orman Fakültesi, Toprak İlimi ve Ekoloji ABD, yayınlanmamış laboratuvar verileridir)..... | 170 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 171 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|---------------------------------|------------------------|
| CaCO ₃ | Kalsiyum karbonat |
| CO ₂ | Karbondioksit |
| CaO | Kalsiyum oksit |
| CO ₂ | Karbondioksit |
| CH ₄ | Metan |
| C | Karbon |
| Ca | Kalsiyum |
| Co | Kobalt |
| Cu | Bakır |
| EC | Elektriksel İletkenlik |
| Fe | Demir |
| g | Gram |
| Gg | Ciga gram |
| H ₂ | Hidrojen |
| H ₂ S | Hidrojen sülfür |
| K | Potasyum |
| K ₂ O | Potasyum oksit |
| lt | Litre |
| Mn | Mangan |
| Mg | Magnezyum |
| Mo | Molibdenyum |
| Mt | Milyon ton |
| m ³ | Metre küp |
| mL | Mililitre |
| Nm ³ | Nanometre küp |
| NaOH | Sodyum hidrooksit |
| NO ₂ | Azot oksit |
| Na | Sodyum |
| N ₂ | Azot |
| NaHCO ₃ | Sodyum bikarbonat |
| Na ₂ CO ₃ | Sodyum karbonat |
| Ni | Nikel |
| O ₂ | Oksijen |
| P | Fosfor |
| P ₂ O ₅ | Fosfor pentoksit |
| ppm | Milyonda Bir |
| S | Sülfür |
| Se | Selenyum |
| vd. | ve diğerleri |
| Zn | Çinko |
| W | Watt |
| °C | Santigrat Derece |
| µL | Mikrolitre |
| % | Yüzde |

KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|-------|--|
| ANN | Yapay sinir ağı |
| AS | Anaerobik sindirim |
| AcoD | Anaerobik eş-sindirim |
| AB | Avrupa Birliği |
| BMP | Biyokimyasal metan potansiyeli |
| BA | Belediye katı atıkları |
| CSTR | Sürekli karıştırılmalı tank reaktör |
| C/N | Karbon ve azot oranı |
| GA | Gıda atıkları |
| GC-MS | Gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi |
| EC | Elektriksel iletkenlik |
| FAO | Birleşik Devletler Gıda ve Tarım Örgütü |
| GHz | Gigahertz |
| HTS | Hidrolik tutulma süresi |
| KA | Kesimhane atıkları |
| KM | Kuru madde |
| KA | Kesimhane atıkları |
| Kw | Kilowatt |
| kWh | Kilowatt saat |
| LÇ | Lağım çamuru |
| MHz | Megahertz |
| Mj | Megajul |
| mV | Milivolt |
| MIR | Orta-kızılötesi spektrometresi |
| NIR | Yakın kızılötesi spektrometresi |
| RSM | Yanıt yüzey yöntemi |
| OGM | Orman Genel Müdürlüğü |
| OFBKA | Organik fraksiyonlu belediye katı atıkları |
| ORP | Oksijen indirgeme potansiyeli |
| OYO | Organik yükleme oranı |
| OFBKA | Organik fraksiyonlu belediye katı atıkları |
| TWh | Terawatt saat |
| UV | Ultra viyole ışık dalga boyu |
| UNEP | Birleşmiş Milletler Çevre Programı |
| UK | Uçucu katı |
| UASB | Yukarı akışlı anaerobik battaniye reaktör |
| USD | Amerikan Doları |
| UYA | Uçucu yağ asidi |
| UZYA | Uzun zincirli yağ asitleri |
| UNEP | Birleşmiş Milletler Çevre Programı |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|-----|
| Şekil 2.1 Potansiyel uygulamalarıyla birlikte biyogaz üretimi için lignoselülozik atıklar ve gübrenin anaerobik eş-sindirim şeması (Soheil <i>et al.</i> 2017)..... | 15 |
| Şekil 2.2 Biyogaz üretimi için geleneksel sindirim üniteleri: a) yüzen davul ünitesi, b) sabit davul ünitesi ve c) şişme boru (plug flow) ünitesi (Bond and Templeton 2011, Van Haandel and Lettinga 1994)..... | 37 |
| Şekil 2.3 Anaerobik sindirim süresince işlem akışı (Li <i>et al.</i> 2011)..... | 41 |
| Şekil 2.4 Biyogaz üretimi (3 aşamalı) şeması (Vavilin <i>et al.</i> 2008)..... | 54 |
| Şekil 2.5 Anaerobik sindirimin anahtar aşamaları (Batstone and Jensen 2010)..... | 63 |
| Şekil 2.6 Biyogaz üretim aşamaları (Abatzoglou and Boivin 2009, Demirbas and Balat 2009, Kao <i>et al.</i> 2012, Ramaraj and Dussadee 2015, Salminen and Rintala 2002)..... | 71 |
| Şekil 3.1 Laboratuvar ölçeğinde batch tipi reaktörden oluşan biyogaz üretim sistemi...92 | |
| Şekil 3.2 Sıvıların yerdeğiştirmesi prensibine bağlı biyogaz ölçüm düzeneği..... | 93 |
| Şekil 3.3 Güldürcek baraj gölü ötrafikasyon suyu ve sığır gübresi ile oluşan biyogaz üretim sisteminde ilk 8 saatte gözlemlenen sıvı (saf su) yükselmesi..... | 94 |
| Şekil 4.1 Batch tipi reaktörde tavuk gübresi ve çöp sızıntı suyu ile biyogaz üretim sisteminde 2., 4. ve 24. saatlik su seviyesinde yükselme..... | 96 |
| Şekil 4.2 Batch tipi reaktörde şehir şebeke suyu arıtma çamuru ve sığır gübresi ile biyogaz üretim sisteminde gözlemlenen su seviyesi..... | 97 |
| Şekil 4.3 Batch tipi reaktörde biyogaz üretiminde mikrodalga önişlemi uygulandığında gözlemlenen su seviyesi..... | 99 |
| Şekil 4.4 RSM yöntemine göre sığır gübresi ile sürenin oluşan metan (%) gazına etkisi..... | 107 |
| Şekil 4.5 RSM'ye göre sığır gübresi ve ötrafikasyon suyunun metan (%) gazı oluşumuna etkisi..... | 108 |
| Şekil 4.6 RSM'ye göre sığır gübresinde zamanla metan (%) gazı çıkışı..... | 109 |
| Şekil 4.7 RSM'ye göre ötrafikasyon suyu ve sığır gübresinin metan (%) gazı çıkışına etkisi..... | 109 |
| Şekil 4.8 RSM'ye göre ötrafikasyon suyuyla sürenin metan (%) gazı çıkışına etkisi...110 | |
| Şekil 5.1 RSM yöntemindeki istatistiksel değerlendirmelere göre deneysel (gerçek değer) ile teorik (tahmini) değerlerin karşılaştırılması..... | 114 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|-----|
| Çizelge 2.1 Çeşitli biyokütle kaynakları, biyogaz üretim ve verim miktarları (Anonim 2016)..... | 10 |
| Çizelge 2.2 Çeşitli ülkelerden gıda atıkları'nın genel sınıflandırılması..... | 17 |
| Çizelge 2.3 Biyokütle kaynakları ve kullanılan çevrim teknikleri, bu teknikler kullanılarak elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları (Anonim 2011a).... | 34 |
| Çizelge 2.4 2015 yılında Dünya geneli biyokütle' den elektrik enerjisi üretim değerleri (Ren21 2018)..... | 36 |
| Çizelge 2.5 Farklı substrat tipleri için uygun reaktörler..... | 50 |
| Çizelge 2.6 Anaerobik sindirimle elde edilen en yüksek metan veriminde atık tiplerinin karşılaştırılması..... | 58 |
| Çizelge 2.7 Faklı test tipleri ve kullanımları..... | 59 |
| Çizelge 2.8 Metanojenlerin temel fiziksel özellikleri..... | 66 |
| Çizelge 3.1 Çankırı ili ve ilçeleri 2019 yılı hayvan sayıları..... | 87 |
| Çizelge 3.2 Hayvan türüne bağlı olarak ortaya çıkan gübreden biyogaz üretimi ve gübre seyreltme oranları (İlkiliç ve Deviren 2011)..... | 88 |
| Çizelge 3.3 Hayvan türüne bağlı olarak biyogaz üretimi için kabul edilen gübre miktarı ve özellikleri (Ekinci ve ark. 2010)..... | 89 |
| Çizelge 3.4 Biyogaz üretiminde kullanılacak organik atıkların kimyasal özellikleri..... | 90 |
| Çizelge 4.1 Saf suyun verilen mikrodalga enerjisi ile zamana bağlı sıcaklık değişimi...98 | |
| Çizelge 4.2 Sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ile biyogaz üretiminde Optima7 Biogaz ölçüm dedektörü ile yapılan ölçüm sonuçları..... | 101 |
| Çizelge 4.3 Eldivan ilçesi tarım toprağı kimyasal içeriğı..... | 102 |
| Çizelge 4.4 Fermente gübrenin kimyasal içeriğı..... | 103 |
| Çizelge 4.5 Ham organik tavuk gübresi ve fermente tavuk gübresi arasındaki kimyasal farklılıklar (M.H. El-Jalil <i>et al.</i> 2008)..... | 104 |
| Çizelge 4.6 Sıvı organik sığır gübresi ve fermentasyon sonrası kalan bulamacın (fermente sığır gübresi) kimyasal özellikleri (Mokry <i>et al.</i> 2008)..... | 105 |

1. GİRİŞ

1.1 Yenilenebilir Enerji

Alternatif enerji kaynaklarının keşfi yenilenemez enerji kaynaklarının ön görülemez sonu, iklim değişikliği tehdidi, petrol fiyatlarındaki dalgalanma ve enerji bağımsızlığını kapsayan birkaç acil meseleyle ilişkilidir (Al Mamun and Torii 2015). Bu kaynaklar insanların alternatif modern enerji kaynaklarına erişimlerinin olmadığı yoğun nüfuslu yerlerde çok hızlı bir şekilde tükenmektedir (Tuccho *et al.* 2016). Ağaçlar, bitkiler, gübreler, şelaleler, jeotermal kaynaklar, güneş, gel-git olayları, rüzgar ve dalga enerjisi, insanla birlikte hayvan kas gücünü kapsayan yenilenebilir enerji kaynakları vardır; fakat küresel öncelikler ve hükümetler arası güçlü bir şekilde etkili olan ekonomik ilişkiler, sağlık ve çevresel endişeler bu kaynakların yararları ile birlikte her birinin kendi risk faktörünü de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle çevresel endişeleri giderecek belli bilgileri kapsayan seçimlerin yapılması kaçınılmaz olmuştur. (Our Common Future Chapter 7 2017). Yenilenebilir enerji, gelecekte fosil yakıtlara olan bağımlılığın sonunu getirecek geleceğin muazzam teknolojisi olarak düşünülmektedir. Yenilenebilir enerjinin gelişimi enerji güvenliği için en önemli stratejilerden biridir. Şehirleşme sayesinde çoğunlukla katı atıklar meydana gelmekte ve onların ortadan kaldırılması büyük bir sorun haline gelmiştir. Diğer taraftan sahip oldukları organik içerik sayesinde bu atıklar muazzam bir biyogaz potansiyeline sahiptir. Sığır gübresi kırsal alanlarda temel bir biyogaz üretim kaynağı olmasına ve kentsel yaşam biyogaz üretmek için büyük miktarda biyokütle sunmasına rağmen, bunlar biyogaz üretiminde etkili bir şekilde kullanılamamaktadır. Söz konusu kırsal ve kentsel atıkları birer hammadde kaynağı olarak değerlendirme durumu ortaya çıkmıştır (Tasnim *et al.* 2017). Bu hammaddelerin çevreyle dost teknolojilerle (anaerobik sindirim reaktörleri gibi) bertaraf edilerek yenilenebilir enerji için bir kaynak oluşturmak, ulusların enerji politikalarında öncelikli bir amaç haline gelmektedir. Bu amaç, ulusların bağımsız enerji kaynaklarına (ulusal enerji güvenliği) sahip olmalarına ve çevreye verilen zararın azaltılmasına büyük katkı sağlayacaktır (Tasnim *et al.* 2017). Çalışmamızda, Çankırı ilimiz ve çevresindeki tarımsal ve kentsel atıkların çevreyle dost uygulamalarla bertaraf edilerek hem enerji üretmek hem de yöresel ve ulusal kalkınmamıza katkı sağlamak amaçlanmıştır. Bu

amaçla ilimiz genelinde faaliyet gösteren tarımsal işletmelerden ve kentsel atık işleme birimlerinden temin edilen sığır ve tavuk gübresi, şehir şebeke suyu arıtma çamuru, Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ve şehir katı atık sızıntı sularından mikrodalga önişlemi yardımıyla anaerobik eş-sindirime biyogaz üretmek istenmektedir. Biyogaz üretiminde optimum deneysel parametreler belirlenecek ve üretim sonrası yan ürün olarak elde ettiğimiz fermente bulamacın, fermente gübre olarak kullanımının durumu incelenecektir.

1.2 Çalışmanın Amacı

Tanım olarak biyogaz, oksijensiz ortamda organik maddelerin parçalanması ile üretilen gaz karışımı olarak ifade edilmektedir. Biyogaz çeşitli organik atıklardan üretilir ve bundan dolayı küçük karbon ayak izi ile önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı sunmaktadır. Yenilenebilir, temiz enerji kaynakları arasında temel bileşeni metan olan biyogaz, fosil yakıtların yerini alabilecek bir alternatif olarak görülmektedir. Çankırı'da bulunan tarımsal işletmelerden sığır gübresi ve tavuk gübresi gibi hayvansal atıklarla yerel yönetim birimi olan Çankırı Belediyesi'nden temin edilen şehir şebeke suyu arıtma çamuru, Güldürcek baraj gölü ötrafikasyon suyu ve şehir katı atık sızıntı suları hammadde kaynakları olarak kullanılacaktır. Ekonomik açıdan atık yönetimi ve enerji üretiminde dışa bağımlılığın azaltılması için elde edilecek biyogaz üretim sisteminin kurulmasında yerel ve yabancı makaleler incelenerek ve eldeki imkanlar ölçüsünde uygun deney sistemi kurulmuştur. Dışa bağımlılığı en aza indirmek; mevcut atıkları değerlendirerek yöresel ekonomiye ve ülkemizin enerji güvenliğine katkı sağlamak amaçlanmıştır. Elde edilecek sonuçlara göre; mevcut yöresel hammadde kaynakları ile üretilecek biyogaz miktarı ve biyogaz içindeki metan oranı en önemli konu başlıkları olacaktır. Söz konusu hammaddelerden anaerobik fermantasyonla üretilecek biyogaz miktarı ve kalitesi belirlenecektir. Anaerobik fermantasyon sonrası arta kalan organik kütlenin kimyasal analizi yapılarak literatürde değinilen fermente gübre ve özellikleri ile karşılaştırılarak artık kütlenin fermente gübre olarak kullanılıp kullanılmayacağı belirlenecektir. Tezin deneysel parametrelerinin optimizasyonu, elde edilecek metan konsantrasyonunun en yüksek seviyede olması ve yöresel atıkların verimli bir şekilde değerlendirilmesi/bertarafı çalışmanın bu konudaki önemine işaret etmektedir.

1.3 Çalışmanın Kapsamı

Bu çalışma farklı bölümlerden oluşmaktadır. İlk bölümde tezin konusu atık idaresi ve atıklardan enerji üretiminin yararlarına kısaca değinilmiştir. Akabinde verilen literatür aşaması olan *Bölüm 2*'de atık, atıkların çevreye etkisi, atıkların idaresi, atık idaresinde anaerobik sindirimin rolü, biyogaz, biyogaz üretimi, biyogaz üretiminde dikkat edilecek hususlar gibi konu hakkında dünya genelinde yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar değerlendirilerek; çalışmanın omurgasının oluşturulmasında ve biyogaz üretimi yol haritasında izlenecek yol ve muhtemel sorunlara hızlı ve etkili çözüm bulmak, optimizasyon çalışmamız için hayati öneme sahiptir. Materyal ve metot kısmında anaerobik eş-sindirimle biyogaz üretiminde kullanılacak organik atıklar konusunda bilgi verilmiştir. Bu atıklardan anaerobik sindirimle biyogaz üretim amacıyla kurulan deney düzeneği ve uygulanacak yöntemler hakkında bilgi verilmiştir. Elde edilen biyogaz miktarının nasıl saptandığı ve biyogaz verimine ilişkin çalışmalar bu bölümde değerlendirilerek uygulamaya konulmuştur; ayrıca bu atıkların kullanımından önce literatürde elde edilen bilgi ve elde olan imkanlar doğrultusunda uygulanacak mikrodalga önişlemi konusuna değinilerek işlem verimliliği ve kararlılığı literatür taramasından elde edilen bilgiler ışığında yapılmıştır. 4. Bölümde elde edilen veriler, birbiri içinde kıyaslanarak biyogaz verimini optimize edecek şartlar tartışılmıştır. Optimum koşullarda biyogaz üretimi için ortaya konulan veriler yorumlararak en uygun üretim şartları ve üretim durumu irdelenmiştir. Son bölümde ise elde edilen veriler ve tartışma sonucu varılan yorumlar ışığında mevcut atıklardan biyogaz üretiminin mümkün olup olmadığı, üretilen biyogazın verim durumu, üretimin ve verimin ekonomikliği, mikrodalga önişlemin uygunluğu, fermente gübrenin kullanılabilirliği gibi önemli soru işaretlerine cevap verilerek çalışma konusunda varılan amaçlar ve bu konuda yapılacak araştırmalara ışık tutacak bilgiler verilmiştir.

2 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Enerji tüketimi ülkelerin gelişmişlik ve refah düzeyini veren en önemli göstergelerden biridir. Teknolojide yaşanan gelişmeler ve nüfus artışıyla birlikte enerji tüketiminde yaşanan bu sürekli yükseliş, enerjinin küresel anlamda olduğu gibi ülkemizde de önemini giderek artırmaktadır. Enerji probleminin odağında mevcut enerji kaynaklarının sınırlı ve tükenebilir olması endişesi yer almaktadır. Dünya enerji talebinin karşılanmasında geçmişten günümüze kadar oldukça yoğun bir şekilde kullanılmakta olan petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların gelecek zaman dilimi içinde insanlığın ihtiyaçlarına cevap veremez bir duruma geleceği ve bu durum karşısında küresel bir enerji krizinin ortaya çıkacağı konusunda küresel bir fikir birliği söz konusudur. Gelecekte sözü edilen enerji krizinin yaşanmaması için yenilenemeyen enerji kaynaklarıyla birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarının da belirlenerek kullanıma sokulması büyük önem arz etmektedir. Söz konusu yenilenemeyen fosil yakıt kaynaklarının hızla tükenmekte olması ve tüketilirken de doğal yaşama ve çevreye karşı ciddi bir tehdit oluşturması, gelecek nesillerin sağlıklı bir çevrede yaşamalarını zora sokmaktadır. Tüm bu nedenlerden ötürü, yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanıma sunma konusundaki çalışmaların dünya genelinde son yıllarda daha da ivme kazandığı görülmüştür (Anonim 2011).

İlimiz genelinde bu anlamda yenilenebilir enerji üretim kaynakları ve bunların değerlendirilmesi için kullanılması muhtemel atıklar ve atık çeşitleri, atıkların çevreye ve insan sağlığına olan zararları, atıkları işleme yöntemleri, işleme verimine etki eden unsurlar ve bu yöntemlerle elde edilen biyoyakıtların verimin yükseltilmesi gibi amaçlara hizmet eden ulusal ve uluslar arası çalışmalara ilişkin bilgi ve veriler ortaya konarak söz konusu alanda yapılmış çalışmalar, elde edilen sonuçlar ve bunların birbirleriyle olan karşılaştırmaları şeklinde elde edilen bilgi ve verilere bu bölümde yer verilmiştir.

2.1 Atıklar ve Çeşitleri

Atık, ülkemizde ilk olarak 1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanunu'nda "Herhangi bir faaliyet sonucunda çevreye atılan veya bırakılan zararlı maddeler" olarak tanımlanmıştır (Çevre Kanunu 1983). Atıklar; tüketim ya da üretim sonrası oluşma, kimyasal veya fiziksel özellikler gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak; katı atıklar, sıvı ve gaz atıklar, ambalaj atıkları, şeklinde farklı atık çeşitleri mevcuttur. Katı atık kavramı; üreticisince arzu edilmeyen insan ve çevre sağlığına zararlı etkileri söz konusu olduğundan düzenli bir şekilde ortadan kaldırılması gereken katı fazda olan maddeleri kapsamaktadır. Hangi atık tanımı içinde olursa olsun (evsel, ticari ya da endüstriyel) tanım olarak atık; hammadde, yakıt veya suyun kullanımları sonrasında kullanılabilirliklerini kaybetmesi ve dolayısıyla kişi için ekonomik yararlılığının ortadan kalması şeklinde tanımlanmıştır (Read 1999). Birleşmiş Milletler Çevre Programına (UNEP) göre katı atık, "Sahibinin ya da kullanıcısının arzu etmediği, ihtiyacı kalmadığı, kullanmadığı, arıtılması ve uzaklaştırılması gerekli maddeler" şeklinde ifade edilmiştir (Öztürk 2010).

Temel olarak büyüyen ekonomi ile artan endüstrileşme yüzünden yetersiz atık yönetimi ve artan çevre kirliliği bugün en öncelikli çözüm bulması gereken konudur. Artan enerji talebi ile yüksek fosil yakıt kullanımından kaynaklanan sera etkisi artmıştır. Bu karşılaşılan acil çözüm bekleyen sorunlar araştırmacılara organik atıkları biyoenerji, biyomalzemeler ve biyokimyasallar gibi maddeleri üretmeye, atık yakmanın önlenmesine ve aynı zamanda fosil yakıt talebini dengelemek için yenilikçi yaklaşımlar bulmaya itmiştir (Hagos *et al.* 2017, Karthikeyan *et al.* 2017a).

Günümüz küresel katı atık yönetimi, işleme sürecinin daha kaba şeklini sergilemektedir. Bu durum katı atıkların daha verimli bir şekilde işlenip enerjiye dönüştürülmesi işlemini geliştirmeyi zorunlu kılmaktadır. Hindistan'da şehirlerde 0,3-0,5 kg/kişi ortalama şehirsal katı atık üretimi söz konusudur. Anaerobik sindirim ile bu söz konusu atıkları işlemek, şehir ya da kasabaları bu kirlilik etmenlerinden kurtarmanın en iyi yolu olarak görülmektedir. Anaerobik sindirim atık yönetimi için geniş bir şekilde kullanılan biyo-metanlaştırma olarak da bilinmektedir. Atığı parçalamak için oksijen gerektirmeyen anaerobik işlem yakıt olarak kullanılabilen biyogaz elde etmekle birlikte atıkların en

güvenli ve en verimli bir şekilde ortadan kaldırılmasını sağlamaktadır. Diğer tüm seçenekler zahmetli, maliyetli ve çevreyle dost olmayan uygulamaları kapsamaktadır. Atık suları, bulamaçları ve katı atıkları biyo-metanlaştırma için geniş bir yelpazede sunan işlem uygulamaları geliştirilmiştir (Angelidaki *et al.* 2011). 100 yılı aşkın bir süredir bu teknoloji sürdürülebilir bir platform olarak kendini kanıtlayan farklı pratik çözümlerle kullanılmaktadır; fakat teknik iyileşme hala ilerleme sürecinde kalmıştır (EPA 2008). Çok çeşitli atıklardan biyoenerji üretmek mümkündür. Biyokütle olarak değerlendirilen ve biyogaz üretiminde kullanılan potansiyel organik atıklar ve özellikleri aşağıda verilmiştir:

Lağım Suyu: Lağım ve lağım suyu hem çevreye hem de insan sağlığına olumsuz etkilere sahiptir; fakat lağım suyunu işleme maliyeti de yadsınamaz bir gerçektir. Diğer taraftan örgütsel, teknik ve ekonomik olarak şehir atık sularının azaltılması ya da önlenmesi üzerinde çok düşünülen bir konudur. Anaerobik sindirim lağım sularının dengelenmesinde kullanılır ve uçucu bileşikleri biyogaza dönüştürür. Biyogaz üretimi, atık su işlemede ya da ilgili herhangi bir alanda bir enerji kaynağı olarak yapılabilmektedir (Wim Rulkens 2008).

Mutfak/Gıda Atıkları: Gıda atıkları restaurant atıkları, kantin atıkları, gıda-işleme atıkları ve evsel gıda atıkları da dahil olmak üzere şehir katı atıklarının en önemli bileşenlerinden biridir. Gıda atıklarının istifi küresel anlamda bir problem olmaya başlamıştır (Capson-Tojo *et al.* 2017). 2025 yılı ile birlikte Asya ülkelerinde gıda atığı miktarı keskin bir şekilde 2,78 milyar tondan 4,16 milyar tona çıkacağı tahmin edilmektedir (Melikoglu *et al.* 2013). Özellikle Çin’de endüstrileşme ve şehirleşmede yaşanan ilerleme sayesinde gıda atığı büyüme oranı %10’dan fazla olacaktır (Zhang *et al.* 2016). Bu nedenle gıda atıkları, gelişen gıda endüstrisi ve artan nüfus nedeniyle küresel bir sorun haline gelerek (Gudo 2014, Lin *et al.* 2013, Ma *et al.* 2016) koku ve haşarat sıkıntısına sebep olacağından düzgün idare edilmesi şehir hayatı için çok önemli hale gelmiştir (Chen and Gu 2012, Zhang *et al.* 2014). Gıda atıkları organik madde ve besin öğelerince çok zengin atıklardır; yüksek katma değere sahip çeşitli ürünlerin üretiminde hammadde kaynağı olarak kullanılabilirler (Giroto *et al.* 2015, Kiran *et al.* 2014). Gıda atıkları biyometan üretimi için kolay bir kaynak olmasına rağmen yüksek

organik yükleme oranında organik asitlerce düşürülen pH anaerobik bakterileri önemli derecede inhibe edebilmektedir. Son çalışmalar net bir şekilde ortaya koymuştur ki; gıda atıkları ve lağım çamurunun eş-sindirimi enerji kazanımını muazzam şekilde iyileştirerek ekonomik ve uygulanabilir bir yaklaşım ortaya koymaktadır (Koch *et al.* 2016, Ratanatamskul *et al.* 2015, Tuyet *et al.* 2016, Yin *et al.* 2016). Dünya’da farklı bölgelerin gıda atıkları kompozisyonundan, net olarak gıda atıklarının fizikokimyasal karakteristiğinin etkilendiği belirlenmiştir. Pirinç, makarna ve sebzelerden oluşan gıda atıkları karbonhidratlarca zengin; et, balık ve yumurta içeren gıda atıkları protein ve lipitlerce zengindir. Bununla birlikte gıda atıkları, %74-90 nem içeriği, %85±5 civarında yüksek uçucu katı fraksiyonu ve 5,1±0,7 ortalama asidik pH değeri ile dünya çapında tahmin edilebilecek genel özellikler sunmaktadır (Fisgativa *et al.* 2016, Zhang *et al.* 2007). Tipik gıda atıkları parçalanabilir karbonhidrat (%41-62), proteinler (%15-25) ve lipidler (%13-30) den oluşmaktadır. Genelde gıda atıklarının farklı oranlarda besin öğelerine, mikro bileşenlere ve ağır metallere sahip olduğu kanıtlanmış; fakat çeşitlilik çok yüksek bulunmuştur (Fisgativa *et al.* 2016). Gıda atıkları, verimli kabul edilen C/N oranından nispeten daha düşük C/N oranına (13,2-24,5 arasında) sahiptir (Capson-Tojo *et al.* 2016, Chen *et al.* 2008, Zhang *et al.* 2007). Aslında aşırı bir C/N oranı da metan oluşumunu inhibe eden asit üretiminde artışa neden olmakta; düşük C/N oranı da metanojenesis baskılayacak şekilde amonyuma dönüşüme ön ayak olmaktadır. Biyoçözünür substratlar için optimum C/N oranı 20-25 arasında değişmektedir. Ayrıca biyoçözünürlüğe dayanıklı biyokütlenin C/N oranı 40’a kadar yükselebilmektedir. Yapısal karakteristikleri sayesinde, geniş mevcudiyetleri ve yüksek biyoçözünürlüklü organik fraksiyonlarıyla gıda atıkları enerji üretim potansiyeli yüksek kaynaklardır ve anaerobik sindirim (AS) işlem performansını büyük ölçüde etkilemektedirler (Fisgativa *et al.* 2016, Zhang *et al.* 2013a).

Lignoselülozik atıklar: Yaklaşık olarak yıllık 200 milyar ton üretimle yeryüzünde en bol bulunan yenilenebilir organik kaynaklardan biridir (Zhang 2008). Tarıma dayalı endüstri’nin genişlemesiyle tarımsal üretimde artış ve büyük bir hacimde birikim olmuştur. Ormancılık atıkları, odunsu atıklar ve şehir şebeke atıkları da bu devasa atık havuzuna katkı sağlamaktadır. Ortalama bir şehir şebeke atığının yaklaşık %60’ı lignoselülozik atıklardan oluşmaktadır (Holtzaple *et al.* 1992).

Meyve ve Sebze Atıkları: Hem gelişmekte hem de gelişmiş ülkelerde meyve ve sebzeler vitaminler, mineraller ve diyet lifi sağlayan önemli doğal kaynaklardır. Asya'da, Güney Amerika'da ve çoğu gelişmiş ülkede meyve ve sebzelerin üretimi sürekli olarak artmaktadır. Dünya'nın en büyük sebze kaynağı Asya, küresel üretimin %61'inden sorumludur. Çin, Hindistan ve Brezilya dünya meyve arz pazarının %30'unu karşılamaktadır (Barbosa-Cánovas *et al.* 2003). Patates 81 milyon ton, domates 36 milyon ton, narenciye 29 milyon ton, Muz 25 milyon ton, elma 17 milyon ton, üzüm 17 milyon ton ve belirli mahsulleri işleme endüstrisinde dünya çapında büyük miktarlarda meyve ve sebze atığı ve yan ürünler ortaya çıkmaktadır. Birleşik Devletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) 2013 yılı istatistikleri, 2012 yılında 804,4 milyon ton üretimle geçen on yılda yıllık olarak küresel meyve üretimi yaklaşık %3'lük bir artış kaydettiğini belirtmiştir (Anonymous 2013). FAO ayrıca bu üretilen meyvenin yaklaşık %36-56'lık kısmının da atık olarak son bulduğunu ifade etmektedir (Anonymous 2011). Meyve atıkları, hasat ya da meyve işleme sırasında mekanik zararlar veya depolama, yetersiz sevk/idare ve hastalık nedeniyle oluşmaktadır. Meyvelerin işlenmesi sırasında iki tip atık oluşmaktadır, bunlar katı atıklar; kabuklar, çekirdekler, tohumlar ve zarlar şeklinde iken sıvı atıklar; yıkama suyu ve meyve sularıdır (Gustavsson *et al.* 2011). Meyve atıklarının ortalama uçucu katı (UK) bileşimi, %78,3 karbonhidratlar, %8,5 protein ve %6 yağ (Schnürer and Jarvis 2010) olup teorik metan verimi $0,43 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{kg UK}$ ya da $0,04 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{kg}$ meyve atığı şeklindedir. Son on yılda tahmini küresel meyve üretimini kullanarak, 2016 yılında meyve üretimi 905,4 milyon ton olduğu ve bununda %46'lık kısmı atık durumuna geçtiği tahmin edildiğinde meyve atıklarının $16,7 \times 10^9 \text{ Nm}^3$ metan üretilebileceği sonucu çıkmaktadır; ayrıca meyvelerde bulunan ve anaerobik sindirim sürecini olumsuz etkileyen inhibitör aroma bileşenleri yüzünden atık meyvelerden metan üretimi teorik olarak elde edilen değerden çok altındadır (Wikandari *et al.* 2013). Bu aroma bileşenleri esterler, alkoller, aldehitler, ketonlar, laktonlar ve terpenoidler olarak sınıflandırılır. Geraniol, timol ve karvakrol gibi terpenler ailesine ait bileşikler sitotoksin olarak bildirilmektedir (Rosato *et al.* 2007). Wikandari *et al.* (2013) yapılan bir araştırmada meyve atığında %0,5 oranında bulunan terpenotler, aldehitler ve alkollerin metan üretimini %99 düşürebildiği bildirilmektedir. Bir terpenoid olan ve turunçgillerden elde edilen soyma yağının önemli bir bileşeni olan limonen, $400 \mu\text{L/L}$ konsantrasyonda sürekli mezofilik şartlarda AS işleminde başarısızlığa neden olurken

(Mizuki *et al.* 1990); 450 µL/L konsantrasyonda termofilik şartlarda başarısızlığa neden olmaktadır (Forgács 2012). Bu aroma bileşikleri nedeniyle, meyve atıklarının biyogaz üretiminde kullanılmadan önce ön işlemden geçirilmesi esastır.

Hayvansal Üretim Atıkları: Hayvan gübresinin üretimi ve sınıflandırılması hayvan cinsine, iklime, beslenme şekline, yaşa ve hayvanın sağlık şartlarına bağlı olarak değişmektedir (USDA-NRCS 1995). Hayvan gübresi ve bulamacının büyük miktarı eğer uygun idare edilmezse sürekli bir çevresel kirlenmeye sebep olmaktadır (Holm-Nielsen *et al.* 2009). Birçok geri dönüşüm stratejisinde, hayvan gübresinden elde edilen biyoenerji çevre kirlenmesinin engellenmesi, sera gazı emisyonunun azaltılması ve yan ürünler olarak değerli enerji elde edilmesi gibi birçok fayda sağlanabilmektedir. Birleşik Devletler, 2030'a kadar 60 Mt hayvan gübresinden biyoenerji üretmeyi planlamaktadır (Union of Concerned Scientists (UCS) 2012). Hayvan gübresinden elde edilen biyoenerji AB'de 27 ülkede biyoyakıt için hammadde olarak kullanılan 5995 Mt hayvansal atık ile daha yaygın hale gelmiştir (Holm-Nielsen *et al.* 2009). Hayvan gübresindeki lignoselülozik maddelerin kompozisyonu hayvan cinsine, beslenmesine ve sindirimine; ayrıca üretim tipine de bağlıdır. Meyve ve sebze atığına kıyasla hayvan gübresi daha yüksek lignoselülozik içeriğe sahiptir. Sığır gübresi, kuru madde içeriğinin yarısından fazlasına karşılık geldiğinden en yüksek lignoselülozik içeriğe sahipken; domuz ve kanatlı gübresi kuru maddesinin %40'ından az lignoselülozik içeriğe sahiptir (Chen *et al.* 2003).

2016 yılı Birleşik Devletlerde sığır, domuz ve pilici kapsayan et endüstrisinde 41,8 Mt yenilebilir ürün üretilmiş (USDA 2017) ve hemen hemen aynı miktarda yenilemeyen sakatat türü atıklar ortaya çıkmıştır. Kan, kesimhane atıklarının %7-11'inden sorumludur (Billah 2017). Yüksek organik yüklenme oranı sayesinde (500 mL/g uçucu katı) yüksek metan verimine sahip olduğu rapor edilmiştir (Our Common Future Chapter 7 2017). Farklı kesimhane atıkları (işkembe, dışkı, kan ve yağ gibi.) bir ön işlem prosedürüyle kolaylıkla ayrıştırılabilmektedir (Luste *et al.* 2009). Ayrıca kesimhanede muazzam miktarda kesimhane atık suyu oluşur. Bu atık su, kan, mukus, yağ ve dışkı gibi organik maddelerce oldukça zengindir (Jensen *et al.* 2014). Bu sebepten kesimhane atık suyunun biyogaz potansiyeli bir taraftan diğer bir yana farklılık

gösterebilir; fakat bir referans olarak sığır işkembesi ve sığır avlusu için biyometanpotansiyeli 0,25-0,3 m³ CH₄/kg uçucu katı; sığır kan yıkama suyu ise 1 m³ CH₄/kg uçucu katı oranlarında olduğu bildirilmektedir (Jensen *et al.* 2014). Kanatlı hayvanlar canlı ağırlıklarının %3–4’ü kadar günlük dışkı bırakmaktadır. Normal bir kanatlı hayvan yılda 22 kg civarında dışkı üretebilmektedir. Türkiye’de yılda yaklaşık 7 milyon ton kanatlı dışkısı oluşmaktadır. Bu muazzam miktardaki hayvansal atığın idare edilmesi ve değerlendirilmesi ülkemiz enerji ve çevre politikaları için önemlidir. Çizelge 2.1’de çeşitli biyogaz üretim potansiyeli ortaya konmuştur. Bu nedenle en uygun atık değerlendirme metodu ve stratejisiyle hareket etmek gerekmektedir (Eleroğlu vd. 2012).

Çizelge 2.1 Çeşitli biyokütle kaynakları, biyogaz üretim ve verim miktarları (Anonim 2016)

| Biyokütle Kaynağı | Biyogaz Verimi (L/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 |
| Yerfıstığı Kabuğu | 365 | - |
| Dökülmüş ağaç yaprakları | 210-290 | 58 |
| Algler | 420-500 | 63 |
| Atık su çamuru | 310-800 | 65-80 |

Diğer önemli bir husus, sığır gübresinin açık yığınlar şeklinde depolanması/atılması hoş olmayan kokular salar, hava kirletici ve sera etkisine sahip zararlı unsurlara sahiptir; ayrıca içerdiği amonyak, uçucu organik bileşikler, hidrojen sülfid ve katı partiküllerle insan sağlığına da tehdit oluşturabilmektedir (Anonymous 2003). Havayı kirletmenin yanında gübreden amonyak emisyonu ile taban suyunun ve toprağın da kirlenmesine neden olmaktadır (Doorn *et al.* 2002). Öte yandan gübre, metan (CH₄) ve azot oksit

(NO₂) gibi iki önemli sera etkisine sahip gazı atmosfere salmaktadır (Anonymous 2006).

2.1.1 Atık idaresi

Şehir ve kırsal sürdürülebilirlik için temiz biyo-işlem teknolojileri içeren sosyo-ekonomik stratejileri geliştirmek için, toplumların belli kültürel harmanına uygun doğal dönüşüm bilgisine sahip olmak çok önemlidir. Daha ileri gidecek olursak bu stratejilerin bölgeden bölgeye çeşitlenebileceğini, şehir ya da kırsalda mevcut olduklarını fark etmek önemlidir. Bu gezegen üzerinde varlıklarıyla yaşam ve ölümün tanımında tamamlayıcı bir rol oynayan en önemli yaratıkların mikroorganizmalar olduklarının farkına varmak zorundayız. Patojen olarak bilinen bazıları hastalıklara sebep olur; fakat aynı zamanda varlıkları yaşamın devamı için de zorunludur. Geçen yüzyıl boyunca pestisitler, kimyasallar kullanarak yararlı olanlarını zararlı olanlarla birlikte ortadan kaldırarak biyoçeşitliliğe ve toprağın doğal mikro florasına büyük zarar verilmiştir. Eğer biz yaşamı devam ettirmek istiyorsak bu trendi tersine çevirmek zorundayız. Bu mikroorganizmalar, parçalanma ve oluşum süreci yaşamın kendisini oluşturmaktadır. Farkında olmamız gereken diğer bir mesele de tüm kaynaklardan biyokütle üretimi günümüz dünya toplam enerji tüketiminin yaklaşık 8 katıdır. Şu anda dünya nüfusu üretilen biyokütlenin sadece %7'sini kullanabilmektedir ki; bu bize geçen yüzyılda biyoteknoloji alanında çok büyük ilerlemelere rağmen hala kat edecek yol olduğunu göstermektedir (Doelle *et al.* 2000). İşte atık bertarafında ve biyoyakıtların üretiminde çeşitli mikroorganizmalar görev almaktadır ve bu yararlı özelliklerinden hareketle anaerobik sindirim teknolojisi doğmuştur. Anaerobik sindirim işlemi, lağım stabilizasyonu, lağım zararlıları, kaynak kazanımı ve aynı zamanda enerji verimliliği ve çevreyle dostluğu bakımından en yüksek teknolojilerden biridir (Dai *et al.* 2016). İnatçı hammaddelerin, protein bakımından zengin substratların veya zararlı bileşiklere sahip olan besin öğelerinin tekli sindirimi genellikle düşük biyogaz verimi ile sonuçlanmaktadır (Patinvoh *et al.* 2017). Tekli sindirimdeki sınırlamalar, uygun bir karışım oranı, C/N oranı, inhibitörler, biyo-parçalanabilir besin öğeleri ve toplam katı içeriği ile eş-sindirim (co-digestion) üstesinden gelinebilmektedir. Anaerobik eş-sindirim, daha yüksek biyogaz verimi, mikroorganizmaların sinerjik etkinliği, besin

dengesinin iyileştirilmesi, toksin bileşenlerin eliminasyonu gibi umut vaat eden bir alternatif olarak önerilmektedir (Fernandez *et al.* 2005). Eş-sindirim etkisini ve birbirine tesirini, uygun karışım oranlarını daha iyi anlamak için bu alanda daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır (Patinvoh *et al.* 2017). Anaerobik sindirim (AS) sistemleri sığır, tavuk, domuz, koyun gübresi gibi hayvansal atıklar; kesimhane atıkları, kan, balık atıkları gibi endüstriyel atıklar; mısır, mısır silajı, buğday samanı, arpa, meyve ezikleri, ot, yapraklar ve tarımsal atıklar gibi oldukça geniş bir yelpazede atıkların işlenmesinde iyi bir nota sahiptir (Mata-Alvarez *et al.* 2000). 2020'de toplam küresel pazar potansiyeli günümüz yıllık biyogazdan enerji üretiminin hemen hemen 10 katı olacağı tahmin edilmektedir (Verma 2002). Türkiye'de anaerobik sindirim teknolojisinin endüstriyel uygulaması 1980'lerden sonra gün yüzüne çıkmış ve bugün bu teknolojiyi kullanan özellikle gıda sanayiinde yaklaşık olarak 70-80 civarında endüstriyel tesis vardır. Anaerobik sindirim teknolojisi Avrupa Birliği ülkelerinde de oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir (Alagöz ve ark. 2018).

Avrupa Birliği ülkelerinde lağım atıklarında organik maddelerin stabilizasyonu ve hijyenizasyonunda onlarca yıldır kullanılan bir metot anaerobik sindirimdir. Bu iyi bilenen, etkili, sürdürülebilir ve çevreci teknoloji lağım stabilizasyonu ve hacminde azalma ile birlikte elektrik ve ısı gibi enerji üretimi sağlar (Bernat *et al.* 2017). Lağım karakterizasyonu düşük C/N oranıyla ve yüksek tampon kapasitesi ile de ilişkilidir. (Astals ve *et al.* 2013 and Silvestre *et al.* 2011). Bazı çalışmalar da anaerobik sindirim için C/N oranını optimize etmek için kullanılmıştır. Örneğin (Wu *et al.* 2010) yaptıkları bir çalışmada en verimli C/N oranının 20 olduğu bildirilmiştir.

Tüm dünyada et tüketimi artmakta ve buna bağlı olarak da kesimhane atıkları da tüm dünyada hem hijyen açısından hem de çevre kirliliği açısından önemli bir sorun haline gelmektedir (FAO 2015). Anaerobik sindirim kesimhane atıklarını enerji ve besin değerini geri kazanmak için kullanılan en iyi stratejidir (Hejnfelt and Angelidaki 2009). Bu organik maddelerin anaerobik sindirim işlemi bir yakıt kaynağı olarak biyogaz üretir ve organik maddeler gübre olarak geri kazanımı sağlanır. Kesimhane atıkları diğer yenilenebilir enerji kaynakları ile kombine anaerobik sindirimiyle kendini karşılayabilecek bir enerji potansiyeli ortaya koyabilmekte ve sera etkisine sahip gazları

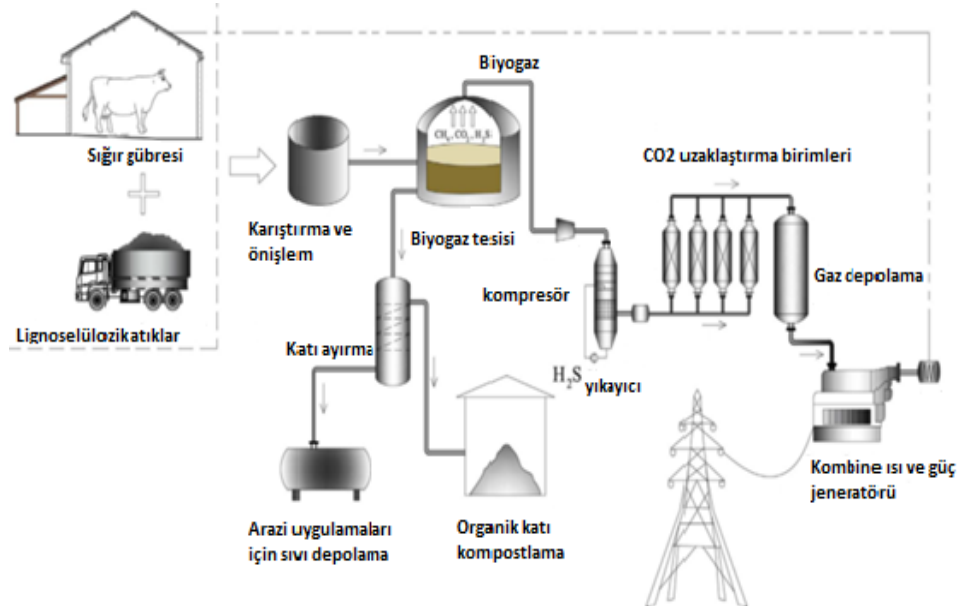
%20 oranında azaltılmasına katkı sunabilmektedir (Russo and Von Blottnitz 2017). Atıkların anaerobik sindirimle idaresinin birkaç başlık altında olumlu etkilerinden söz etmek mümkündür.

2.1.2 Atık idaresinde anaerobik sindirim

Anaerobik sindirim, organik maddelerin oksijensiz şartlar altında mikroorganizmalar tarafından parçalanarak biyogaz (yaklaşık olarak %50-75 CH₄ ve %25-50 CO₂) üretildiği biyolojik bir işlemdir (Frigon and Guiot 2010). Anaerobik sindirim, yukarıda verildiği şekliyle bir dizi bakterinin ve metanojenik arkların da görev aldığı karmaşık bir işlemdir (Jang *et al.* 2015a). Organik maddelerin parçalanması 4 aşamaya ayrılmaktadır. Katılardaki makromolekül organik maddeler ilk olarak kolaylıkla çözümlenür monomerlere (karbonhidrat, protein ve yağ; şeker, aminoasit ve uzun zincirli yağ asitleri gibi) parçalanır ve bu süreç hidroliz olarak adlandırılır. Hidroliz aşaması, genellikle çoğu araştırmacı tarafından karmaşık organik substratların monomerlere parçalandığı hız sınırlayıcı aşama olarak kabul edilmektedir (Fernandes *et al.* 2009). Bu durum, hidroliz aşaması sırasında toksik yan ürünlerin (karmaşık heterosiklik bileşikler) veya arzu edilmeyen uçucu yağ asitlerinin (UYA) oluşumundan kaynaklanmaktadır (Yuan and Zhu 2016). İkinci aşama da asidojenesis olarak adlandırılır; monomerler daha ileri boyutta UYA'ni de kapsayan kısa zincirli yağ asitlerine, laktik aside, piruvik aside, asetik aside ve formik aside parçalanır. Üçüncü aşama olan asetojenesis işleminde laktik asit ve piruvik asit gibi asitler hidrojen ve asetik aside parçalanır (Deublein and Steinhauser 2011). Metanojenesis olarak ifade edilen son aşamada; son derecede sert anaerobik şartlarda hidrojen ve asetik asit metanojenler tarafından metan'a dönüştürülür (Deublein and Steinhauser 2011). Anaerobik sindirimle atık bertarafı çevre üzerindeki baskıyı azaltabilmektedir. Bunları: i) atık su ve organik atıkların işlenmesi ile çevre kirliliğinin önlenmesi; ii) Odun yerine temiz bir yakıt sağlayarak orman tahribatını azaltma; iii) atık kontrolü ile sera etkisini azaltma şeklinde sıralayabiliriz. Söz konusu çevresel ve ekonomik baskı biyogaz üretim ve kullanımına bağlı olarak değişmektedir (Garfi *et al.* 2016). Biyogaz üretimi ile entegre organik atıkların anaerobik fermentasyonu, atık yönetim stratejisinde önemli bir uygulamadır (Brandli *et al.* 2007). Bu süreç aynı zamanda, organik atıkların geri dönüşümü ile bu malzemelerin daha önce

depolanması sırasında salınan metan salınımının azaltılması sonucu olarak iklim değişikliğinin hafifletilmesine katkıda bulunabilir (Veronica 2009). Avrupa’da biyogaz tesislerinin sayısı yıldan yıla artmakta (Iglinski *et al.* 2012), bu durumda devasa miktardaki atıkların bertaraf edilmesine katkıda bulunmaktadır. Gübre, hasat artıkları, gıda endüstrisi atıkları gibi çeşitli hammaddeler biyogaz tesislerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Möller and Müller 2012). Anaerobik eş sindirim ise daha iyi ürün verimi, besinlerin mevcudiyeti, toplu yoğunluk, düşük besleme hacmi, alt tabaka değişkenliği, toksisite seyreltme, sinerjizm ve sağlam mikrobiyal kitle gibi tamamlayıcı faydalar sunarak tekli-sindirime göre daha iyi işlem verimliliği sunan bir den fazla organik atığın birlikte anaerobik sindirim işlemine tabi tutulduğu bir işlemdir. Bu konuda gıda atıkları ve atık su çamuru’nun bireysel (ayrı ayrı) anaerobik sindirim çalışmalarında daha az verim elde edilmiştir (Obulisamy *et al.* 2016, Chakraborty *et al.* 2017, Li *et al.* 2017a). 1980’lerden günümüze teknoloji sürekli olarak ilerleme kaydetse de operasyonel işlemler ve metan verimi sindirim işlemi için kullanılan hammadde kaynağı’nın özelliklerine dayanır. Üstelik sınırlı besin maddesi (azot, fosfor ve daha küçük iz metaller gibi) nedeniyle uçucu katı indirgeme tonu başına; yüksek organik asit birikimi uçucu yağ asitleri sindirimi ve diğer toksik inhibitörler için mikro besin ihtiyacından ötürü gıda atıkları’nın anaerobik sindirimi teorik CH₄ verimini (~550 m³ CH₄) karşılayamamaktadır (Kim *et al.* 2003, Murto *et al.* 2004, El-Mashad and Zhang 2010, Kim and Oh 2011, Lisboa and Lansing 2013, Chakraborty *et al.* 2017, Li *et al.* 2017a). Üstelik sıcaklık, pH, sistem konfigürasyonu (tek/çift aşama anaerobik sindirim) ve besleme modu gibi farklı operasyon şartlarından da etkilenmektedir (Schievano *et al.* 2012). İdeal bir anaerobik eş-sindirim (AcoD) işlemi önemli derecede bazı parametrelere sahip olması gerekmektedir. Bunlar: (i) gıda atıkları ve atık üretim oranları’nın sınıflandırılması (ii) şehir atıklarını ayırma ve toplama tesisleri (iii) eş-sindirim öncesi gıda atıkları işleme için optimum ön arıtma teknolojisi (iv) yerinde metabolik reaksiyonların manipülasyonu için reaktör tasarımları’nın düzenlenmiş kontrolü ve modellenmesi (v) biyogaz kalitesini iyileştirilmesi için aşağı havza arıtma maliyeti’nin azaltılması (vi) kompostlama’da digestat/hidrolizat kullanımı için etkili bir planlama şeklinde sıralamak mümkündür (Mata-Alvarez *et al.* 2000, Kim *et al.* 2003, Murto *et al.* 2004, Sosnowski *et al.* 2008, Iacovidou *et al.* 2012, Ariunbaatar *et al.* 2014a, Mata-Alvarez *et al.* 2014, Obulisamy *et al.* 2016, Chakraborty *et al.* 2017).

Biyogaz üretimi için anaerobik sindirim yeni bir süreç değildir; yıllardır Asya'da gerçekleştirilen işlem; milattan önce Pers İmparatorluğunda ve Kuzey Irak'ta biyogaz üretildiğini tarihçiler dile getirmektedir (Lusk and Wiseloge 1998). Çok önceleri meyve atıklarının yanında karbon kaynağı olarak zengin substratların anaerobik eş-sindirimini bilinmeden yapıyor olması oldukça ilginç bir hadisedir. Eş-sindirim için yararlanılan eş-substratların sınıflandırılması önemlidir; yüksek karbon ve düşük azot içeriği ile atıklar favoridir. Anaerobik sindirimde eş-substrat olarak kullanılacak farklı hammadde kaynakları arasında maliyeti düşük ve bol bulunan karbonca zengin lignoselülozik atıklar umut vaat eder görünmektedir. Lignoselülozik materyallerin karmaşık kompozisyonu, selüloz liflerinin hemiselüloz ve lignin'e kuvvetlice bağlandığı yerler biyoparçalanabilirliklerini engellemekte ve bu yüzden onların tek substrat olarak biyogaz üretiminde kullanımlarını sınırlamaktadır; (Sun *et al.* 2015) fakat bu atığın sığır gübresiyle anaerobik eş-sindirim vasıtasıyla biyogaz gibi değerli ürünlere dönüştürülmesi mümkündür. Üretilen biyogaz enerji santrallerinde elektrik üretimine katkıda sağlayacak şekilde kullanılabilir. Enerji ve yakıt sağlamak için gübre ve lignoselülozik atıkların eş-sindirime tabi tutulduğu anaerobik eş-sindirim tesisinin bir şeması Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Potansiyel uygulamalarıyla birlikte biyogaz üretimi için lignoselülozik atıklar ve gübrenin anaerobik eş-sindirim şeması (Soheil *et al.* 2017)

Gübre, toprak yapısını yükselten ve biyolojik aktiviteyi arttıran yararlı mikroorganizmaları da içermektedir. Yine de geçen 50 yılda çoğu çiftlikte gübre kullanımı birkaç sebepten ötürü kademeli olarak azalmaktadır: bunları i) özel çiftliklerde ıslah ve yetiştiriciliğin artmasıyla birlikte sadece hayvansal üretim (hayvancılık ve ona dayalı üretimi) ii) gübre taşımanın maliyetinin yüksek olması iii) daha ucuz fiyatlarla arzu edilen bileşim ve konsantrasyonlarda sentetik gübre arzı şeklinde sıralamak mümkündür (Barlow and Clarke 2002). Biyo-parçalanabilir bir ürün olarak, hayvan gübresi önemli seviyelerde besin ögesi ve patojen içeriğinden dolayı tarım alanlarında ortadan kaldırılamazlar. Sığır gübresi ton başına yaklaşık 22,0 kg azot, 4,40 kg fosfat ve 22,0 kg potas içermesi tarımsal verimlilikte değerli bir unsur olarak kullanılmasıyla birlikte bu değerli atığın uygun olmayan idaresi toprak, hava ve su kontaminasyonuna; mikrobiyal çevreye sebep olmaktadır. Çiftliklerde hayvan gübrelere ortadan kaldırmanın çevresel etkileri, yetkilileri “sürdürülebilir hayvan çiftliği” ne götüren stratejiler konusunda kafa yormaya yöneltmiştir. (Meurant 1973). En iyi gübre uygulamaları arasında sürdürülebilirliğe anaerobik sindirim katkı sağlamakta; atık idaresi ve biyoenerji eldesi sunmaktadır (Meurant 1973). Bu amaçla 2007 yılında Almanya’da yaklaşık 4000 anaerobik sindirim ünitesi hayvansal üretim çiftlikleri tarafından kullanılmıştır (De Baere 2006).

2.1.3 Anaerobik sindirim sürecine etki eden faktörler

Anaerobik sindirim sürecine etki eden bir çok faktörden söz etmek mümkündür. Bunları yukarıda değinilen kimi organik atıkları örnek vererek bunlar üzerinden açıklamak daha anlaşılır olmaktadır. Organik atıklardan gıda atıkları’nın kompozisyonu karbon, hidrojen, azot, oksijen ve sülfür mevcudiyetine, elementel yapısına ve beslenme alışkanlıklarına göre değişmekle birlikte Çizelge 2.2’de gösterildiği gibi içerdiği yüksek C içeriği onu yüksek oranda biyo bozunur kılmaktadır. Gıda atıkları temel olarak karbonhidrat (%10,7-13,7), protein (%2,4-3,6), lipidler (%1,4-6,5), toplam katı içeriği’nin (%16,7-30,9) vitaminler ve mineraller; uçucu katılar (%15,3-26,4)’dan oluşmaktadır (Rao and Singh 2004, Zhang *et al.* 2007, Lim *et al.* 2008, Dogan *et al.* 2009, Xu *et al.* 2014, Chiu and Lo 2016). Lipid fraksiyonunun sindirimi CH₄ verimini 0,7-1,01 g/L UK’a çıkarmakta; fakat yapısal karmaşıklık nedeni ile daha uzun sindirim

süresi (50-65 gün) gerektirmektedir (Koch *et al.* 2015, Awe *et al.* 2017). Oysa, protein ve nişasta sindirimi lipitlere nispeten daha az zaman (15-25 gün) gerektirmektedir. CH₄ üretim oranı 0,42-0,50 g/L aralığında olmasına rağmen lipit sindirimine kıyasla da %50 daha az hacim göstermektedir (Raposo *et al.* 2006). Sebzece zengin gıda atıklarının ve lağım çamurunun anaerobik eş-sindirim sürecini inhibe edebilecek potasyum 'da (K⁺) artış yaşanmıştır. Protein bakımından zengin gıda atıkları anaerobik eş-sindirimde tamponlama kapasitesi sağlayabilir ve karbonhidrat bakımından zengin gıda atıkları, amonyak inhibisyonu riskini asgariye indirebilecek olan sindirim işleminin C/N oranını dengeleyebilmektedir (Chiu and Lo 2016). Üstelik gıda atıklarında lağım Çamur'undan daha yüksek C (karbon) bulunması nedeniyle amonyak inhibisyonu'nu önleyebileceği de gözlenmiştir (Awe *et al.* 2017).

Çizelge 2.2 Çeşitli ülkelerden gıda atıkları'nın genel sınıflandırılması

| Kaynak | Ülke | Özellikler | | | Referans |
|----------------------|-----------|-------------|-----------|------|--------------------------|
| | | Nem İçeriği | UK/TK (%) | C/N | |
| Atık Toplama Noktası | Hong Kong | 78 | 97,1 | 11,1 | Xu <i>et al.</i> 2014 |
| Atık Toplama Noktası | Türkiye | 82 | 85,5 | 36,4 | Dogan <i>et al.</i> 2009 |
| Kafe Mutfakları | Kore | 79-81 | 95-98 | 11,4 | Lim <i>et al.</i> 2008 |
| Atık Toplama Noktası | ABD | 64 | 87 | 14,8 | Zhang <i>et al.</i> 2007 |
| Atık Toplama Noktası | Hindistan | 85 | 89 | 36,4 | Rao and Singh 2004 |

Dünya çapında gıda atıkları temel olarak sebzelerden, tahıllardan, meyve, et ve kemiklerden gelmekte olup C/N oranı 11,1-36,4 arasında değişmektedir (Rao and Singh 2004, Zhang *et al.* 2007, Lim *et al.* 2008, Dogan *et al.* 2009, Xu *et al.* 2014, Chiu and Lo 2016). Genellikle, lağım çamuru düşük C/N oranına (6-9) sahipken gıda atıklarının

C/N oranı (11,1-36,4) ile karıştırılarak 6-15 aralığında C/N karışımında iyileşme sağlanabilmektedir (Awe *et al.* 2017). Uygun reaktör performansı için optimum C/N oranı yaklaşık 20-30 civarındadır ve besin ögesi eksikliği, mikrobiyal aktiviteyi etkilemesi, düşük substrat uzaklaştırma gibi kimi nedenlerden dolayı anaerobik sindirim için C/N oranı ≥ 30 ayarlanır. Eğer C/N oranı ≤ 6 ayarlanırsa; düşük karbon seviyesi ve yüksek amonyak oranı ile hidrojenotrofik metanojenlerin gelişimini inhibe ederek tüm işlemi olumsuz etkilemektedir (Fotidis *et al.* 2014, Koch *et al.* 2015, Wang *et al.* 2015, Awe *et al.* 2017). Anaerobik sindirim köklü bir teknoloji olmasına rağmen; gıda atıklarının tekli-sindirimi, aşağıda sıralanan faktörleri kapsayan bir dizi işlem hatası ile karşılaşabilir: (i) artan osmatik basınç, yüksek tuz içeriği ve hafif metal iyonlarıyla (katyonlar) gıda atıklarının yüksek organik yüklenmesi sırasında bakteriyel dehidrasyona neden olur. (ii) Uygun olmayan C/N oranı metanojenlerin ve metanojenik yolların engellenmesi yoluyla işlem dengesizliğine yol açmaktadır. (iii) iz element eksikliği de düşük asit, ekşi ve vurutulu sindirime ön ayak olur. (iv) Anaerobik eş-sindirim işlemi ve stratejileri konusunda bilgi eksikliği başarısızlık nedenleri arasındadır (Koch *et al.* 2015, Wang *et al.* 2015, Ariunbaatar *et al.* 2016, Obulisamy *et al.* 2016, Awe *et al.* 2017). İki tamamlayıcı substratla anaerobik eş-sindirim daha iyi bir gelişim gösterir, karışık organik atıkların sindirimi iyileşir, toksin bileşikler seyreltilir, besin dengesizliğini giderir ve işlemin ticari yönünü artırır (Bolzonella *et al.* 2006b, Kim and Oh 2011, Obulisamy *et al.* 2016, Awe *et al.* 2017, Nghiem *et al.* 2017). Anaerobik eş-sindirim substrat çeşitliliğine daha iyi adapte olduğu ve farklı atıklardan farklı mikroorganizma kültürlerini desteklediği hipotez edilmektedir. Anaerobik eş-sindirim'in diğer bir avantajı sülfat, demir, sodyum ve amonyak gibi inhibitör etkili bileşikler seyreltmesidir (Koch *et al.* 2015, Obulisamy *et al.* 2016). Substrat oranına rağmen, mikro besinlerin doğrudan veya sızıntı suyu kaynakları aracılığı ile takviyesi de daha iyi işlem verimliliği için destekleyici bulunmuştur. Bazı çalışmalar, demir takviyesinin işlem kararlılığını iyileştirdiğini ve metan üretim oranını %18-39 sırasıyla gıda atıklarının tekli ve eş-sindirimi iyileştirdiğini kanıtlamıştır (Cheong and Hansen 2007, Zhang *et al.* 2015a, Ariunbaatar *et al.* 2016). Üstelik eş-sindirim verimliliği Fe, Co, Mo ve Ni takviyesi ile iyileştirilmiş ve gıda atıkları sindiriminde uygun depolama sızıntı suyunun karışması ile sağlanmıştır (Zhang and Jahng 2012, Zhang *et al.* 2015b). İz element takviyesi enzimatik aktiviteyi iyileştirerek anaerobik eş-sindirimi stabilize ettiği

bildirilmektedir (Cheong and Hansen 2007, Zhang and Jahng 2012, Zhang *et al.* 2015a,b, Ariunbaatar *et al.* 2016).

Anaerobik sindirimde mikrobiyal sintrofik topluluğun rolü, üst anaerobik biyokimyasal işlemler için kritik önemdedir. Yeni flora ve/veya ekolojik yoğunluk evrimi farklı guplar arasında hücre içi/dışı daha iyi etkileşimlerle reaktör kararlılığını sağlar (McInerney *et al.* 2009, Narihiro *et al.* 2009, Stams *et al.* 2012). Sistem dinamiklerinde herhangi temel değişiklik çeşitli mikrobiyal guplar arasındaki ilişkiyi etkileyerek hücresel stresi artırır ve sindirim hatalarına sebep olur. Anaerobik sindirimde daha iyi işlem verimliliği için gereken önemli işlem parametreleri aşağıdaki alt bölümlerde ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu çalışma parametreleri sıcaklık aralığı, pH, hidrolik tutulma süresi (HTS), sindirim konfigürasyonu ve karıştırma koşulları vb. içermektedir (Angelidaki and Ahring 1992, Rao and Singh 2004, Karakashev *et al.* 2005, El-Mashad and Zhang 2010, Schievano *et al.* 2010, Angelidaki *et al.* 2011, Appels *et al.* 2011, Esposito *et al.* 2012, Dareioti and Kornaros 2014, Dhar *et al.* 2016, Krishnan *et al.* 2017, Hagos *et al.* 2017, Liu *et al.* 2017, Nghiem *et al.* 2017).

1- Sıcaklık: Reaktörde mikrobiyal toplulukların metabolik aktivitesini gerçekleştirmesini, çeşitli bileşiklerin çözünürlüğünü ve hidroliz kinetiklerini önemli derecede etkilemektedir. Bu mikroorganizmaların çoğu geniş sıcaklık aralığında hayatta kalabilmesine rağmen; sıcaklık dalgalanmalarına karşı oldukça duyarlıdır. Termofilik metanojenler ve bazıları daha yüksek organik yükleme oranı ile başa çıkmak için optimum sıcaklığa gereksinim duymaktadır (Li *et al.* 2017a). Metan birikimi verilen sıcaklık aralıklarında da rapor edilmiştir: psikrofilik (0-20 °C'de), mezofilik (25-40 °C'de) ve termofilik (50-65 °C'de) şartlar gibi. Bazı çalışmalarda, gıda atıkları ve lağım çamurunun anaerobik eş-sindirim sürecinde metan üretimine sıcaklık etkisi incelenmiştir; (Angelidaki and Ahring 1992, Akila and Chandra 2010, Schievano *et al.* 2012, Menon *et al.* 2016, Obulisamy *et al.* 2016) bazı sonuçlar, termofilik ve mezofilik işlemler'den elde edilen tüm metan üretimi hakkında çelişkili sonuçlar vermektedir (Lu *et al.* 2007, Obulisamy *et al.* 2016). Termofilik işlemin geliştirilmiş hidrolitik aktivite ile gıda atıkları ve lağım çamurunun hidrolizini arttırdığı; ancak organik atıkların metan'a dönüşüm oranının daha düşük olduğu da bulunmuştur. Son zamanlarda hem

mezofilik hem de termofilik sistemler gıda atıkları ve lağım çamuru eş-sindirim işlemini tam ölçekli anaerobik eş-sindirim tesislerinde incelenmiştir; bu da termofilik işlemin yüksek metan üretim hızı ve daha iyi işlem kararlılığı nedeniyle büyük ölçekli işlemlerde faydalı olduğunu göstermiştir (Schievano *et al.* 2012, Jang *et al.* 2015b).

2- pH etkisi: Çalışmaların çoğunluğu, sistem pH'sının anaerobik eş-sindirim işlemini büyük ölçüde etkileyen en önemli parametre olduğunu göstermektedir (Lindner *et al.* 2015, Obulisamy *et al.* 2016, Chakraborty *et al.* 2017). Metanojenler geniş bir pH aralığında varlıklarını idame ettirebilirler; fakat nötral pH'da (6,8-7,3) en iyi metabolik aktivite ve gelişim görülmektedir. Çalışmalardan, sistem performansının yüksek oranda tamponlama kapasitesine bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Aynı şekilde, lağım çamuru ve sızıntı suyu çeşitli tuzlarca zengindir bundan dolayı gıda atıklarıyla lağım çamurunun uygun oranda karışımı sistemi tamponlayabilmektedir (Obulisamy *et al.* 2016, Chakraborty *et al.* 2017). Anaerobik eş-sindirim sistemlerinde, gıda atıklarının biyobozunurluğunu etkileyen diğer bir faktörde pH değişikliğidir (Kim *et al.* 2003). Optimum pH mikrobiyal ark için en iyi seçenektir. Bir çalışmada metan verimi pH 5,5'de %40,9 ile beklenen değerden daha yavaş bir aktivite sergilemiştir. Buna neden olarak düşük pH'nın mikrobiyal aktiviteyi olumsuz etkilediği gösterilmektedir (Lindner *et al.* 2015).

3- Organik Yükleme Oranları (OYO): Reaktör performansı, belli bir seviyedeki OYO artışına kadar anaerobik eş-sindirim süresince biyogaz üretim verimini desteklediği belirtilmektedir. OYO toplam katı (TK), uçucu katı (UK), pH, oksidasyon-indirgeme potansiyeli, iletkenlik, amonyum-N⁺ gibi anahtar parametreleri de etkilemektedir. Bu yüzden CH₄ verimi/spesifik CH₄ verimi şeklinde alınır. Mezofilik şartlarda 2-3 kg UK/m³/gün organik yükleme oranına kadar etkili bir şekilde işlenebilirken; 4-5 kg UK/m³/gün termofilik şartlarda işlenebilmektedir (Agyeman and Tao 2014, Dhar *et al.* 2016, Hagos *et al.* 2017). Yine de bunlar, oldukça organik olan daha az gıda atığı beslemesi ile elde edilecek düşük OYOlarıdır. Anaerobik eş-sindirimde aynı OYO'nunu elde etmek için anaerobik sindirime daha fazla ihtiyaç duyulur.

4- Hidrolik Tutulma Süresi (HTS): Hidrolik tutulma süresi anaerobik eş-sindirimini etkileyen başka bir anahtar parametre olup, metan verimini etkilemektedir. HTS, OYO ile yakın ilişkilidir; HTS ne kadar yüksek ise OYO da o kadar yükselir (Rao and Singh 2004, Dareioti and Kornaros 2014, Liu *et al.* 2017). Bu yüzden HTS sindirim oranını, mikrobiyal akıyı ve C/N oranını muazzam şekilde etkilemektedir (Dareioti and Kornaros 2014, Chan *et al.* 2017). Her bir substrat için optimize edilen HTS daha iyi bir sindirimi desteklemektedir. Çeşitli mikrobiyal türler işlem süresince gelişmekte ve sadece optimum HTSler’inde aktive olmaktadır. Çalışmalar göstermiştir ki; anaerobik eş-sindirimde HTS 25 günlük metan verimi için optimum olan (316 mL CH₄/g) ve daha yüksek UYAleri birikimi HTS 12 gün/ay ve 20 gün/ay besleme sürelerinde gözlenmiştir (Dareioti and Kornaros 2014, Dhar *et al.* 2016). HTS parçacık boyutu ile birlikte besleme kompozisyonu’ndan da etkilenmektedir. Bu faktörler kritik seviyede analiz edilmeli ve gıda atıkları ile lağım çamuru eş-sindirimini için optimize edilmelidir. Bunlarla birlikte UYAleri birikimini ve sistem hatalarını engelleyecek parametreler iyileştirilmelidir.

5- Uçucu Yağ Asitleri (UYA): UYA, anaerobik eş-sindirimde substrat hidroliz ’inde önemli ara ürünlerdendir. UYA birikimi sistem pH’sını olumsuz etkileyerek (sistem pH’sında bir düşüş ile) sistemde “asit vurmasına” neden olmaktadır. Hammadde düşük bir tamponlama kapasitesine sahipse ve organik yükleme oranı yüksekse, uçucu yağ asitleri birikimi pH düşüşüne neden olabilir, bu da metanojenlerin son aşamada metan üretimini engelleyebilmektedir (Deublein and Steihauser, 2011). AS işleminin genellikle 3500 mg/L UYA konsantrasyonu ve üstünde asit vurmasına karşı savunmaz kaldığı bildirilmektedir (Wang *et al.* 2009, Schievano *et al.* 2010). En fazla metanojenik aktivite ve metan üretimi 1500±100 mg/L, 1700±100 mg/L ve 200±50 mg/L sırasıyla asetat, butirat ve propiyonat konsantrasyonlarında gözlenmiştir (Wang *et al.* 2009). Hem bireysel hem de toplu UYAleri farklı konsantrasyonlarda mikrobiyal topluluk için toksik olabilmekte ve bu inhibisyon konsantrasyonları özellikle gıda atıkları (GA) ve lağım çamuru (LÇ) anaerobik eş-sindirimini için tam olarak tespit edilememiştir. Yüksek asetat konsantrasyonu metabolik aktivite ve asetoklastik metanojenler için toksik olabilmektedir; ayrıca anaerobik sindirimin temel ara metabolik ürünü olan bütirat ve

propiyonat tüketen metanojenleri de ciddi şekilde etkilediğini bildirmektedir (Karakashev *et al.* 2005).

6- Uzun Zincirli Yağ Asitleri (UZYA): UZYA'ların mikro/makro konsantrasyonlarda metanojenler ve asidojenik guplar için inhibitör oldukları bilinmektedir (Angelidaki and Ahring 1992). Gıda atıklarının yüksek organik yükleme oranı metanojenler için inhibitör olan UZYA birikimine yol açmaktaysa da anaerobik eş-sindirim için UZYA'larının inhibitör konsantrasyonu konusunda henüz bir rapor mevcut değildir (Salvador *et al.* 2013, Sousa *et al.* 2013). UZYA'ların metanojenlere veya diğer mikroorganizma guplarına inhibe edici konsantrasyonu, UZYA karbon zinciri uzunluğunu ve doyma derecesine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin; oleik, palmitik ve stearik asitler iyi bilinenleridir; doymuş ve doymamış UZYA'ları yağ ve lipit olarak gıda atıklarında mevcuttur (Sousa *et al.* 2013, Dasa *et al.* 2016, Awe *et al.* 2017). Oleik asit, hatta 3-300 mg/L konsantrasyonlarda bile metan üretimini inhibe edebilmektedir (Appels *et al.* 2011, Dasa *et al.* 2016). Diğer UZYA'larının konsantrasyonu geniş bir aralıkta bulunur ve anaerobik eş-sindirim için inhibitör konsantrasyonu (130-1000 mg/L) arasında değişmektedir. Bu yüzden kararlı ve verimli bir metan üretimi için gıda atıkları ve lağım çamurunun eş-sindirimi lipit konsantrasyonu seyreltilmelidir.

7- Tuzluluk: Gıda atıkları ve lağım çamuru gibi organik atıklarda yüksek çözünmüş tuz (kalsiyum, magnezyum, potasyum ve sodyum gibi) konsantrasyonu mikrobiyal gelişimi inhibe ederek anaerobik eş-sindirimi olumsuz etkilemekte ve metan verimini düşürmektedir (Vallero *et al.* 2003, Wen-Hsing *et al.* 2013, Fang *et al.* 2011). Sodyum, gıda atıklarında en baskın katyondur. Toplam kütle fraksiyonunun %2-5'inde ve tuzlu çamurun %5'inde mevcuttur (Cui *et al.* 2016, Zhao *et al.* 2017a). Çalışmalardan, 2-15 g/L arasındaki tuz konsantrasyonlarının mikrobiyal metabolizmayı sınırladığı; fakat karbonhidrat ve proteinlerin çözünürlüğünü iyileştirdiği anlaşılmaktadır (Chen *et al.* 2008, Zhao *et al.* 2017a). 0,1-0,23 g/L aralığında sodyum konsantrasyonu asetoklastik metanojenler ve mezofilik anaerobların gelişimi için olumludur (Chen *et al.* 2008). Aksine metanojenik aktivite 5,6-53 g/L sodyum konsantrasyon aralığında %50 azalmıştır (Vallero *et al.* 2003, Wen-Hsing *et al.* 2013). Tuz toksisitesinin etkili bir biyo-büyüme ile üstesinden gelinebilmektedir (Tale *et al.* 2015). Ayrıca diğer tuzların

inhibitör seviyesi tamamen anlaşılammış ve mikrobiyal topluluğun adaptasyonu da dahil çok sayıda etmene bağlanmaktadır. Bu sebepten bu konuda daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

8- Azot Tabanlı Bileşikler: Et, süt ürünleri gibi protein zengini gıda atıklarının bozunması amonyum iyonlarını serbest bırakır. 500 mg/L konsantrasyonda amonyum mikroorganizmaların gelişmesi için temel besin kaynağı ve sisteme tamponlama kapasitesi sunar. Metan gazı, 1500 mg/L konsantrasyondan küçük üretimlerde orta derecede engelleyici etki göstermektedir. Amonyum iyonları hücre duvarından geçer ve metan üretimini sekteye uğratabilecek şekilde metanojenlerin metabolik aktivitesini zayıflatır; ayrıca amonyum iyon konsantrasyonunu artırmak, reaktördeki metanojenlerin spesifik türlerini mikrobiyal topluluk içinde baskın hale gelmelerine izin vermektedir. Yeni yapılan bir çalışmada yüksek amonyak konsantrasyonunda (7 g NH₄⁺-N/L) metanojenleri okside eden sentrofik asetat biyo-gelişimi sayesinde daha iyi bir metan kazanımı sağlandığı görülmüştür (Fotidis *et al.* 2014, Wang *et al.* 2015).

9- Mikrobiyal Topluluklar ve Rolü: Anaerobik eş-sindirim işleminde farklı mikrobiyal gruplar bulunmaktadır. İlk aşamada Bacteroidetes ve Firmicutes'e ait hidrolitik bakteriler baskın durumdadır. Bu bakteriler, metanojenlerle karşılaştırıldığında farklı çevresel şartlara daha dayanıklı ve işlem süresini iki kat kısaltma durumu olan hidroliz aşamasında görev alırlar. Anaerobik eş-sindirim'in ikinci aşamasında bulunan asidojenik bakteriler basit şekerleri (UYA) uçucu yağ asitlerine, CO₂ ve H₂ dönüştürmektedir. Asidojenik bakteriler *Bacteroidetes*, *Chloroflexi*, *Firmicutes*, ve *Proteobacteria*'yı kapsamaktadır. Asetojenler, asetojenler ve metanojenler arasında sentrofik ilişki kurmada 3. aşamada anahtar bir rol oynamaktadır. Örneğin gıda atıklarının anaerobik eş-sindirimi kararlı ve başarılı bir şekilde yürütme adına kritik rol oynayan asetojenler: *Pelotomaculum*, *Smithella*, *Syntrophobacter*, *Syntrophus* ve *Syntrophomonas*'e aittir. Asetojenler, düşük konsantrasyonlarda (200 ± 50 mg/L) metanojenlerin metabolik aktivitesini ve gelişimini inhibe edebilen propiyonatların dönüşümünden sorumludurlar (Wang *et al.* 2009). Son aşamada, metanojenik ark (moleküler yapısı farklı olan bakteri isimli mikroorganizmalar gubu) metan üretiminden sorumlu; asetoklastik, hidrojenotrofik ve metilotrofik bakteri gruplarına aittir.

Asetoklastik ve hidrojenotrofik metanojenler metan üretiminde en baskın grup olarak bilinmekle birlikte; asetat ve H₂'in sintrofik oksidasyonun'dan sorumludurlar. Asetoklastik metanojenler iki suşa ayrılmaktadır: *Methanosaeta* ve *Methanosarcina*. *Methanosarcina* hem asetat'ı hem de H₂'i dönüştürebilmektedir (Venkiteshwaran *et al.* 2016). *Methanobacterium*, *Methanothermobacter*, *Methanobrevibacter*, *Methanospirillum* ve *Methanoculleus* anaerobik eş-sindirim işleminde en yaygın olan hidrojenotrofik metanojenler olarak tanımlanmaktadır (Wang *et al.* 2018). *Methanosarcina* ve *Methanobrevibacter/Methanobacterium* sırasıyla H₂, CO₂ ve asetat'dan CH₄ birikimi için temel katkı sağlayıcılar olabilmektedirler (Ike *et al.* 2010).

10- İnhibitörler: Optimum işlem şartlarından herhangi bir sapma anaerobik sindirimi durdurabilir. Anaerobik sindirimle ilgili çoğu parametre, çoğu aracı bileşenlerin inhibitör bir rol oynayabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır. Bazı ajanların inhibitör etkisi araştırmacılarca ortaya konmuş ve anaerobik sindirim için inhibitör oldukları süphelenilen diğer bir çok faktör de söz konusudur. Anaerobik sindirim inhibitörleri iki grupta sınıflandırılır: sisteme besleme akımıyla giren maddeler ve yüksek konsantrasyonda inhibitör olan ara bileşiklerdir. Temel inhibitörlerden bazıları burada tartışılacaktır. Bunlardan uçucu yağ asitleri (UYA) çift kenarlı bıçak gibi davranır; hidroliz, asidonejenezis ve metanojenesis arasında doğru dengenin bir göstergesidir. Kararlı bir anaerobik reaktörde, UYA konsantrasyonu yaklaşık 50–250 mg/L olduğu bildirilmektedir (Khanal 2008). Diğer taraftan, UYA'nın yüksek konsantrasyonu pH seviyesini düşürerek anaerobik sindirimi inhibe edebilmektedir. Li *et al.* (2015) pirinç samanı ve sığır gübresinin eş-sindirimi süresince UYA'nın, pH'yı düşüren en önemli inhibitör olduğunu belirtmişlerdir. Organik yükleme oranının (OYO) yükseltildiği yerde UYA'nın konsantrasyonunun yükselmesine imkan tanır; bu durumda pH'yı düşürmektedir. UYAları arasında en önemli inhibitör propiyonattır ve propiyonatin parçalanma oranı en düşüktür (Li *et al.* 2015). UYA'nın inhibitör konsantrasyonu 1500 mg/L civarında olduğu bildirilmektedir (McCarthy 1964); ancak anaerobik sindirimin 10.000 mg/L asetik asit veya bütirik aside kadar başarısız olmadığına dair başka çalışmalar da vardır (Khanal 2008). Fenolik bileşikler, furanlar ve furfurallar da buharla ön işlem süresince üretilir (Weil 2002, Chen *et al.* 2008). Buğday samanının buhara maruz bırakılması ile fenolik bileşikler, furanlar üretilir bu

maddeler gübre ile sonraki eş-sindirim süresince metan üretiminde inhibisyona sebep olduğu Risberg *et al.* (2013) tarafından öne sürülmektedir. Amonyakın da anaerobik sindirim için avantaj ve dezavantajları vardır (McCarthy 1964). Amonyak UYA'ne karşı nötrale ajan gibi hareket eder ve pH'yı optimum seviyede tutar; ayrıca amonyak metanojenik bakteriler için bir azot kaynağıdır. Aksi durumda yüksek amonyak konsantrasyonu mikroorganizmalar üzerinde toksin etkiye sahiptir ve anaerobik sindirimi inhibe eder. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ için kritik konsantrasyon 3000 mg/L olarak McCarthy (1964) tarafından bildirilmekte; bu değerin üzerinde anaerobik sindirim yer almamaktadır. Amonyak tarafından sebep olunan inhibisyonu ortadan kaldırmak için birkaç deneme olmuştur. Mezofilik şartlar altında çalışma, amonyak inhibisyonuna karşı sindirimi stabilize edebilen bir çözüm olarak önerilmektedir (Kim 2014). Pirinç samanı ve domuz gübresinin eş sindiriminde amonyak inhibisyonunu azaltmak için inorganik bir katkı olarak endüstriyel kül kullanımı Jiménez *et al.* (2015) tarafından araştırılmıştır. Elektron adaptörü olarak sülfatla sülfür oksit kullanımı bakterileri azaltırken S^{2-} üretimi asidojenesis ve metanojenesis'i etkileyebilmektedir. Sülfat varlığında, kükürt azaltıcılar substrat için metanojenlerle rekabet eder; ayrıca yüksek sülfat konsantrasyonunda hem asidojenler hem de metanojenlerle rekabet ederek tüm anaerobik sindirim ürünlerini CO_2 ve H_2S 'ye dönüştürmektedir (Lettinga 1999). Metanojenik bakteriler gibi çeşitli mikroorganizmaları inaktive edebilen sülfür içeren proteinlerin parçalanması süresince H_2S üretilir (Westerholm 2012). Ortama Na^+ salınan herhangi bir işlem kontrol altında tutulmalıdır; yoksa bu iyonun yüksek konsantrasyonu mikroorganizmaları öldürebilir ve nihayetinde anaerobik sindirimi tamamen sonlandırabilir (Mel and Ihsan 2015). Hayvanlara verilen antibiyotikler miktarına bağlı olarak tam anlamıyla gizli kalmış inhibitör ajanlarıdır; ayrıca yüksek konsantrasyondaki antibiyotikler anaerobik sindirim üzerinde de inhibitör etkiye neden olmaktadır. Antibiyotikler doğaları gereği yaşayan mikroorganizmaları ya öldürür ya da etkisiz hale getirir ki bu durum anaerobik sindirim içinde geçerlidir. Veteriner teşkilatı tarafından önerilen dozda antibiyotik kullanımı anaerobik sindirim üzerinde herhangi bir inhibisyon etkiye sahip değildir (Lallai *et al.* 2002).

2.2 Atıkların Çevreye Etkisi ve Ekonomik Önemi

Hızlı nüfus artışı ve ulusların endüstrileşme yarışı, enerji tüketimi ve atık üretiminde ki artışı hızlandırmıştır (Arazo *et al.* 2017). Yetersiz ve etkisiz katı atık yönetimi, küresel ısınma, asit yağmurları, ozon tabakasının tahribatı, kamu sağlığının bozulması ve düşen hayat kalitesi gibi farklı çevre sorunlarına götürmektedir (Fathi *et al.* 2014). 1 ton organik atığın parçalanması potansiyel olarak atmosfere 50-110 m³ karbon dioksit ve 90-140 m³ metanın salınmasına neden olmaktadır; (Vieitez and Ghosh 1999) ayrıca kent yaşamının getirdiği katı atık problemini kontrol etmek için yakma, kompostlama ve geri dönüşüm'ü kapsayan birkaç alternatif yöneme rağmen gelişmekte ve geri kalmış ülkelerde arazilerin/toprağın katı atıkla doldurulması hala en baskın uygulamalardan biri olarak karşımıza çıkmaktadır (Christian and Armour 2000). Toprak dolumu ile temel problem yüksek miktarda organik maddenin, klorinlenmiş bileşiklerin, amonyak-azotunun ve organik olmayan bileşiklerin toprağı kirletmesidir (Li *et al.* 2009). Yüzey ve zemin sularının kirliliğini engellemek için yapılan çevresel düzenlemelerde eksiklikler yüzünden arazilerin katı atıklarla dolumu önemli bir çevresel sorun olarak varlığını sürdürmektedir (Ağdag and Sponza 2005).

2050 yılı ile birlikte dünya nüfusunun 9 milyar olacağı ve bununda %70'inin şehirli nüfusu oluşturacağı tahmin edilmekte; bununla birlikte atık üretimi ve enerji talebinin de artması beklenmektedir (Anonymous 2007). Nüfusu giderek artan şehirleri çevreleyen çöplük alanları ve belediye katı atıklarının (BKA) şehirlerden uzak yerlere taşınması daha maliyetli bir hal almakta; BKA'nın bunlardan organik fraksiyonlu olanların işlenmesi için gerek küçük gerekse büyük ihtiyaca cevap verecek işletmelerde anaerobik sindirim sistemlerinin uygulanması şüphesiz daha yaygın bir hale gelmek zorunda kalacaktır. Birleşik Devletler'de organik fraksiyonlu belediye katı atıklarının (OFBKA) potansiyeli, yıllık 100 milyon m³ CO₂'e eşdeğerdir; yani 3. en büyük metan salınımından sorumlu kaynaktır (Anonymous 2013). Birleşik Devletler Koruma Teşkilatı tarafından harcanan tüm gayretlere rağmen; metan gazı salınım alanlarının sadece %5-10'luk kısmı gaz'dan enerji üretim alanı olarak kurtarılabilmektedir (Anonymous 2014a, Anonymous 2008). 2014 yılında Birleşik Devletler Enerji Bakanlığı kapsamlı bir iklim değişikliği hareket planı ortaya koymuş; bu planla 2050

yılına kadar organik atıklardan biyogaz üretimini hedefleyerek sera etkisi etmeni gaz salınımını %25 azaltmayı amaçlamaktadır (Anonymous 2014).

Nüfus artışına bağlı olarak artan gıda ihtiyacını karşılamak için çiftliklerde hayvanların seri üretimi şaşırtıcı miktarlara ulaşmış durumdadır; örneğin bu miktar Amerika Birleşik Devletlerinde insan atığının 130 katına ulaşmıştır (Barlow and Clarke 2002). Günlük üretilen bu devasa miktardaki gübrenin nasıl idare edileceğini anlamak çok güçtür ve gübrenin çiftlikte daha akıllıca kullanımını gündeme getirmektedir. Bazı besin öğeleri gübreyi değerli bir hammadde ve aynı zamanda çevre sağlığına bir tehdit yapabilmektedir. Gübrenin uygunsuz kullanımı yıkıcı etkilere götüren mikrobiyal gelişime; yer altı ve yer üstü sularında kirlenmeye ve sonunda da halk sağlığına bir tehdit olarak karşımıza çıkacaktır. Önemli besin öğeleri kaybı toplama, depolama, dağıtım ve kullanım süresince kaçınılmaz olmaktadır. Açık havada gübre depolama, özellikle tropik iklimlerde yağmur suları ile 24 saat içinde %70'e varan azot kaybı ile sonuçlanabilmektedir. P_2O_5 ve K_2O yağmur esnasında oluşumu yüksektir. Bazı ülkelerde gübre ilk olarak lagünlere karışır ve oradan yüzey sularına geçer; bu durum gübrenin organik madde ve besin öğelerinde tam bir kayıpla sonuçlanır. Gübre doğrudan yüzey suyuna karıştığında kolaylıkla biyoparçalanabilir fraksiyonları hemen suda çözülmüş oksijeni tüketmeye başlar ve suda oksijensiz bir ortam oluşturur. Gübre içerisindeki ağır besin yükü su ötrofikasyonuna ve ağır metal toksisitesine katkıda bulunarak durumu daha vahim bir hale soktuğu bildirilmektedir (Daniel *et al.* 1993). Neticede bu, su canlı florasının ölümüyle sonuçlanır; nehir ve göllerdeki su yaşamını ciddi şekilde düşürür. Üstelik gübrenin anaerobik sindirimi ile üretilen metan ve karbondioksit küresel ısınmaya ciddi şekilde katkıda bulunmaktadır. Gübre idare tesislerinde çevre ve su kaynakları korunurken gübrenin yararlarını maksimize etme yolları aranmaktadır (Lusk and Wiselogel 1998). Gübrenin anaerobik sindirimi bu bağlamda önemle dikkat çekmekte; ancak hayvan gübresinin düşük C/N oranı anaerobik sindirim gereksinimlerini tamamen karşılayamamaktadır. Etkili bir anaerobik sindirim gerçekleştirilebilmek için; karbon eksikliğini karşılamak amacıyla gübreyle eş-sindirim olacak başka bir karbonca zengin substratla anaerobik eş-sindirime tabi tutulmaması gerekmektedir (Lusk and Wiselogel 1998).

Günümüz dünyasında 1,6 milyar insan çoğunluğu kırsal kesimlerde olmak üzere elektriğe erişim imkânı bulunmamaktadır. Diğer bir 2,5 milyar insan günlük ısınma ve pişirme için ihtiyaç duydukları enerji için odun ve kurutulmuş gübre gibi geleneksel yakıtlara güvenmektedir. Geleneksel yakıtların kullanımı, çevre ve insan sağlığı adına çok ciddi olumsuz etkilerden sorumludur (Anonymous 2007a). Modern ve satın alınabilir enerjiye erişimi artırmak eğitim, sağlık, sanitasyon, şehir şebeke suyu sağlama gibi enerji gerektiren temel hizmetleri iyileştirmek için esastır. Üstelik taşımacılık, mekanik güç, telekomünikasyon hizmetleri ve aydınlatma gibi modern enerji hizmetleri yoksulluğun azaltılmasına da katkı sağlamaktadır (Anonymous 2007a, Sheinbaum-Pardo and Ruiz 2012). Aynı zamanda enerji üretimi ve tüketimiyle ilişkili iklim değişikliğini hafifletmek ve sera etkisini azaltmak için acil bir ihtiyaç söz konusudur (Anonymous 2010, Anonymous 2007b). Bu yüzden hem yoksullukla mücadelede hem de sera etkisini azaltmak için teknolojik uygulamaları tabana yaymak önemlidir. Ev tipi üretim bileşenlerini (evsel anaerobik sindirim üniteleri) kırsal kesimde yaşayan insanların hayat şartlarında iyileşme sağlayacak ve aynı zamanda aydınlatma, ısınma, pişirme ve elektrik gibi enerjiye olan ihtiyaçlarını karşılayabilecek çevreyle dost uygulamalar arasında düşünebiliriz. Teknik, sosyo-ekonomik ve çevresel faydaları sayesinde evsel biyogaz üretim üniteleri 1970'lerden günümüze dünyanın her yerinde yaygınlaşmaktadır (Bond and Templeton 2011, Feng *et al.* 2012). Biyogaz üretim tesisleri evsel üretim üniteleri şeklinde olduğunda kimi ülkelerde daha çok sosyal ve sağlık faydaları sunmaktadır. Latin Amerika'da pişirme/ısınma için gerekli enerji talebi temel olarak oduna yani geleneksel biokütleyle dayanmaktadır (Sheinbaum-Pardo and Ruiz 2012). Filtre kullanımı gibi iyileştirme yapılmayan fırınlarda katı yakıtların yakılması duman ve is partikülleri üretmekte; bu da hava kirliliğine neden olmaktadır. İç ortam hava kirliliğine maruz kalınması durumunda solunum yolu enfeksiyonlarına yakalanma riskinde artış olduğu yönünde tutarlı deliller mevcuttur ve bundan daha çok evde kalan kadın ve çocuklar etkilenmektedir (Katuwal and Bohara 2009, WHO 2007). Biyogazla katı yakıtları değiştirmek iç ortam havasını iyileştirir, sağlık ve yaşam kalitesini artırır (Botero 2011, Surendra *et al.* 2014). Peru'nun kırsal kesimlerinde temel olarak pişirme amaçlı kullanılan odun yerine evsel biyogaz kullanımının ağaç yıkımını %50 azalttığını bildiren çalışmalar vardır. Çalışmaya katılan aileler kadın ve çocukların diğer aktivitelere daha fazla zaman ayırabildiklerini ifade etmişlerdir. Bu

aktiviteler eğitimlerini, sosyal hayata katılımlarını ve toplumsal gelişimlerine katkı sağlayacak önemli bir potansiyele sahiptir (Garfi *et al.* 2012). Biyogaz üretim ve tüketiminin yaygınlaştırılması, bu konuda yapılan teknolojik ilerlemeler insanlığa ve çevreye önemli yararlar sağlayacaktır. Bu bağlamda, Ev tipi üretimin çevrenin korunmasına katkısı: i) biyogaz üretiminde iyileşme; ii) sürdürülebilir ve bölgesel hammadde kaynağı seçimi; iii) kaybı azaltan (elektrik elde etme makinaları, biyogaz fırınları ve biyogaz lambaları gibi) biyogaz kullanımı için uygun ekipman dizaynı ile arttırılabilmektedir (Garfi *et al.* 2016). Evsel biyogaz üniteleri hem biyogaz üretir hem de artıkların gübre olarak kullanılabilmesini sağlar. Geleneksel yakıtların (odun ve propan gibi) yerini alabilir ve nispeten daha pahalı olan kimyasal gübre ya da kompostoların yerine yan ürün olarak kullanımı çiftçinin giderlerini azaltabilmektedir. Bu yüzden evsel biyogaz ünitelerinin ekonomik yararı gübre tasarrufları ile ilişkilidir. Kosta Rika'da çiftçi ailelerin propan yerine biyogaz kullanarak yıllık 400 ABD Doları tasarruf ettikleri bildirilmektedir. Meksika'da aileler yakıt olarak biyogaz ve biyo-gübre kullanarak sırasıyla 600 ve 750 ABD doları tasarruf etmektedirler (Garwood 2010). Tablo bu şekilde olsa da günümüzde gelişmişlik düzeyinden kaynaklanan farklılıklardan dolayı durum değişmektedir. Asya'da biyogaz kullanımı ve araştırması uzun bir hikayeye sahiptir. 1970'lerden bu yana Çin ve Hindistan gerek ulusal kaynakları ve gerekse sahip oldukları biokütle rezervleri açısından anaerobik sindirim sayesinde iki en büyük evsel gaz üretme ve tüketme konumundaki iki ülkedir (Ni *et al.* 1993, Chen *et al.* 2012). Latin Amerika'da durum ise 1970'lerde patlak veren enerji krizinden sonra evsel gaz üretimi uygulamaya konmuş ve bir çok başarılı çalışma bu anlamda bildirilmiştir; (Garfi *et al.* 2012, Lansing *et al.* 2015, Martí-Herrero *et al.* 2014) fakat bu konuda yapılmış biyogaz üretim üniteleri gerek uzun dönem finansal yatırım eksikliği ve gerekse yetersiz sosyal ilgi gibi nedenlerle Güney Amerika'da, Asya'nın çok gerisinde kalmıştır (Martí-Herrero *et al.* 2014, Spagnoletta 2007).

Fermentatif işlemler aracılığı ile üretilen organik asitler de bir çok kimyasal endüstri ve ürünlerde (gübre ve pestisitler gibi) kullanım potansiyeline sahiptir (Cherubini and Strømman 2011). Çözünür bileşenler, biyoenerji/biyoyakıt'tan (CH₄, H₂, ethanol ve butanol gibi) (Agler *et al.* 2011, Rabelo *et al.* 2011, Kaparaju *et al.* 2009) biyopolimerler (biyoplastik gibi) ve organik asitler (süksinik asit gibi) gibi geniş bir

yelpazede değişen ürünlerin üretiminde bir öncü olarak kullanılabilir (FitzPatrick *et al.* 2010, Cherubini and Strømman 2011). Sindirim sonrası kalan atıklar (genellikle kısmi olarak sindirilmiş hammadde ve mikroorganizmalardan oluşan) (Alburquerque *et al.* 2012) tarım alanlarına organik gübre olarak uygulanabilmektedir (Fuchs and Drosch 2013, Tambone *et al.* 2010). Fermente gübre ürün verimi üzerinde de pozitif bir etkiye sahiptir. Bu konuda yapılmış bir ön çalışmada yan ürün olan fermente gübre patates verimini gübresiz üretimle karşılaştırıldığında hektar başına %100 verimi arttırdığı görülmüştür (Garfi *et al.* 2012). Başka bir çalışmada ise organik gübre olarak kullanım avantajlarına rağmen bazı durumlarda fermente gübre yüksek konsantrasyonda bakır ve çinko (mikro ve makro besin öğeleri) içerebileceği ve bunun da direk tarımda kullanımının fitotoksositeye neden olabileceği belirtilmektedir. Bahsi geçen şartlar altında fermente gübreyi tarım alanlarına uygulamadan önce fermente gübre sulama suyu ile seyreltilerek kullanılmalı ve bu gübrenin yeni bitki filizlerinde direk kullanımından kaçınılmalıdır (Alburquerque *et al.* 2012).

Ekonomik faydalarına rağmen, maliyet ve finansman eksikliği ekonominin büyük ölçüde aile çiftçiliğine dayandığı gelişmekte olan ülkelerin kırsal kesiminde anaerobik fermantasyon ünitelerinin yaygınlaşması önündeki en büyük engel olarak görülmektedir. Ev tipi biyogaz ünitelerinin kurulum maliyeti ve dizaynı, materyal mevcudiyetine, hacme ve bölgeye bağlı olarak değişebilmektedir. Tüplü biyogaz ünitelerinin yatırım maliyeti Latin Amerika'da 100 ile 700 ABD doları arasında değişmektedir. Sabit kubbe ve yüzer tambur biyogaz ünitelerinin başlangıç kurulum maliyetleri Latin Amerika'da işçilikte dahil olmak üzere 700 ile 1200 ABD doları arasında değişmektedir (Garwood 2010, Pérez 2014).

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü, 2025 yılıyla dünya genelinde 2,2 milyar ton gıda atığı meydana geleceğini ve doğru atık yönetim uygulamalarının gerekeceğini dile getirmektedir. Üstelik gıda kayıplarının toplam maliyeti gelişmekte olan ülkelerde yaklaşık 310 milyar USD ve gelişmiş ülkelerde yaklaşık 680 milyar USD olacağı beklenmektedir (Ariunbaatar *et al.* 2014a, 2015).

2.3 Biyokütle Dönüşümü

Son yıllarda yaşanan hızlı sanayileşmeyle birlikte nüfus artmış, kentleşme oranındaki artış ve yaşam standartlarının yükselmesi gibi nedenlerden dolayı enerji tüketimi de yükselme göstermiştir. Bu durum da enerji kaynaklarının daha hızla tüketilmesine yol açmıştır. Dünyada enerji tüketim miktarı son 100 yılda yaklaşık olarak 17 kat artış göstermiştir. Bütün bu gelişmeler, artan enerji talebini karşılamak için dünyada biyokütle çalışmalarına önem verilmesine ön ayak olmuştur. Bu büyük ve yenilenebilir potansiyelle birlikte biyokütlenin sunduğu ekonomik ve çevresel anlamda olumlu özellikler de dikkate alındığında, biyoenerji konusu giderek daha fazla ilgi çekmektedir. Biyokütle, sunduğu bu potansiyelle dünyada dördüncü büyük enerji kaynağı durumundadır. Çoğu gelişmiş ülke biyoenerjinin önemini anlamış ve bu yenilenebilir enerji kaynağını geleceğin temel enerji kaynağı olarak görmektedir. Bunu birkaç örnekle ifade edecek olursak; İsveç, enerjisinin %16'lık bir kısmını biyokütleden karşılamaktadır. Yine aynı şekilde Avusturya, enerji ihtiyacının %13'lik kısmını biyokütleden sağlarken, Finlandiya'da biyokütle enerjisinden önemli ölçüde yararlanan ülkeler arasında bulunmaktadır (Anonim 2011).

Biyokütlenin enerji sistemlerine dönüşümü 3 şekilde gerçekleşmektedir: 1) Biyokütlenin ısı/elektrik elde etmek için direk yakılması; 2) Hayvan ya da çiftlik hayvanı yemi olarak kullanılması; 3) Yüksek enerji elementlerince (C ve H içeren) temel biyokütleden daha zengin özel molekül oluşturma (Ghose and Ghosh 1984). Biyokütlenin yüksek enerjili yakıtlara dönüşümü genellikle coğrafi bölgeye ve farklı enerji dönüşüm işlemlerine bağlıdır. Biyokütle üretim ve dönüşüm potansiyeli gelişmiş ülkelerde günümüz yakıt tüketiminden çok daha fazladır. Biyokütleden yakıtlara dönüşüm süresince daha büyük miktarda bir enerji kaybı yaşanmaktadır; fakat bu enerji kaybı maden kömürünün sentetik petrol ya da gaz dönüşümünden çok daha azdır. Biyo-parçalanabilir (doğası organik olan) atıklardan enerji fiziksel, kimyasal ya da mikrobiyolojik olarak kazanılabilmektedir. Lağım atığı, belediye atıkları ve hayvansal atıkların yakılması fiziksel olarak enerji kazanımını; piroliz ve gazıfikasyon kullanan işlemler ise kimyasal olarak enerji kazanımını ifade etmektedir. Çevreyle en uyumlu işlem ise biyometanizasyon (biyogaz) üretim işlemidir (Batch *et al.* 1979, Zeikus and

Bowen 1975). Biyokütlenin ticari yakıtlara dönüşümü için çeşitli işlemler vardır; aslında biyoyakıtlar fosil yakıtların yerini almaya hazır bir adaydırlar ve fosil yakıtların türevi olarak görülmektedirler. Biyokütleyi enerjiye dönüştürme teknolojileri; ısıl dönüşüm ve biyodönüşüm olmak üzere iki genel kategoriye ayrılmaktadır. Isıl dönüşüm işlemleri, direk yanma ile (piroliz, gazifikasyon, likitifikasyon gibi) biyokütleyi yüksek sıcaklıklar kullanarak dönüştürür. Aksine biyodönüşüm işlemleri ise düşük sıcaklık ve basınçta biyokütle'nin enzimatik/mikrobiyal olarak parçalanmasını ifade etmektedir. Her iki işlemde birbirine kıyasla avantajları vardır. Tek aşamada biyodönüşüm genellikle çok yüksek (%90/95 teorik olarak) dönüşüm oranı sunmaktadır. Diğer taraftan tek aşama ısıl dönüşüm eşitlik sınırlamalarından ciddi şekilde etkilenmektedir (Kundu *et al.* 2015). Biyokütle enerji olarak katı, sıvı ve gaz yakıt elde etmek için çeşitli teknolojik yöntemlerle dönüşümü sağlanmaktadır. Biyo-etanol, biyo-gaz, biyo-dizel gibi yakıtların yanı sıra, yine biyokütleden elde edilen, gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi daha birçok yakıt türünü de elde etme imkânı sunmaktadır. Ayrıca biyokütleden biyoyakıt üretimi sera etkisi gaz salınımını azaltmakta ve böylece iklim değişikliğini yavaşlatmaktadır. Asya ülkelerinde 17.730 Gg CH₄, 1.290.000 Gg CO₂ ve 179 Gg N₂O hayvansal atıklardan çevreye salındığı tahmin edilmektedir. Kazanılabılır hayvansal atıklardan üretilen biyogaz kullanımı sürekli bir yakıt kaynağı olmakla birlikte %53,1 %19,5 ve %61,1 sırasıyla CH₄, CO₂ ve N₂O salınımının önüne geçilmektedir (Bhattacharya *et al.* 1997). Biyoyakıtların elde edilmesinde geliştirilen termokimyasal ve biyokimyasal olarak sınıflandırılan yeni teknolojilerle yıllar içinde bu teknolojilerin verimlilikleri de önemli derecede artırılmıştır. Önümüzdeki süreçte bu teknolojilerde yaşanacak yeni gelişmelerin yanı sıra yalnız biyokütle kaynağıyla çalışabilen büyük termik santrallerin de yapımı öngörülmektedir. İsveç ve Finlandiya gibi Avrupa ülkelerinde bölgesel biyokütle santralleri ile günümüzde elektrik enerjisi üretimi yapılmakta olup yeni santrallerin yapım çalışmaları da devam etmektedir (Anonim 2011a).

2.3.1 Biyokütle

Eski çağlardan beri biyokütle her zaman iyi bir enerji kaynağı olmuş ve Dünya enerji tedarikine yaklaşık %14'lük bir katkı sağlamıştır (Ramachandra 2007). Söz konusu

biyokütle yakıtları bitki-tabanlı endüstri, ticari ya da evsel atıklar veya tarımsal ve ormancılık atıklarından üretilebilmektedir. Biyokütle kaynakları, birincil, ikincil ve üçüncül kaynakları kapsamaktadır. Birincil biyokütle kaynakları, arazide direk olarak fotosentezle üretilen biyokütle kaynaklarıdır. Bunlar kısa/uzun süreli tarımsal üretimi, yağlı tohumları ve ormanları kapsamaktadır. İkincil biyokütle kaynakları ise birincil biyokütle kaynaklarının fiziksel (öğütme/kesme atıkları gibi), kimyasal (püreleme işleminde kara sıvı gibi) ve biyolojik (hayvan gübresi gibi) işleme tabi tutulması sonucu ortaya çıkar. Üçüncül biyokütle kaynakları inşaat enkaz/yıkım atıkları, kullanılmış bitkisel yağlar, paketleme atıkları, hayvansal yağlarında dâhil edildiği son tüketici atıklarını kapsamaktadır (ESMAP 2005). Günümüzde elde edilen biyokütle enerjisinin; %64'lük kısmı orman bakım ve üretim çalışmalarında ortaya çıkan küçük çaplı materyallerden, orman endüstrisinin faaliyetleri sonucu oluşan talaş ve yongalardan, kullanılmayan (hurda) odunlar olmak üzere orman ve odun atıklarından, %24'lük kısmı belediye katı atıklarından (çöplerden), %5'lik kısmı tarımsal üretim sonucu oluşan bitki ve artıklardan, sert meyve kabukları (zeytin çekirdeği ve posası, fındık v.b. kabukları gibi) tarımsal atıklardan, %5'lik kısmı ise deponi gazlarından meydana gelmektedir (OGM 2009). Çizelge 2.3'de biyokütlenin ortaya çıktığı alanlar, çevrim teknikleri, bu teknikler sonucu üretilen biyoyakıtlar ve bunların kullanım alanları sunulmuştur. Biyoenerji ise Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) biyoenerjiyi biyokütleden (biyolojik kökenli olan) elde edilen biyoyakıtlardan üretilen tüm enerji tiplerini biyoenerji olarak tanımlamaktadır (FAO 2004). FAO'nun biyoyakıt tanımı, kökenine (orman, tarım ve evsel atıklar) ve tiplerine (katı, sıvı ve gaz) olarak alt birimlere ayrılmaktadır. Orman ve tarım kaynaklı biyoyakıtların ormanlar, çiftlikler, yağ bitkileri ve hasat sonrası arazide kalan tarımsal atıklar ve hayvansal atıklar gibi oldukça geniş bir kaynaktan geldikleri dikkat edilmesi gereken bir konudur. Türkiye biyokütle kaynakları açısından yüksek bir potansiyele sahip olmasına karşın üretebildiği enerjinin yaklaşık üç katı kadar enerji tüketimi nedeniyle enerji ihtiyacının yaklaşık %70'lik kısmını ithalat ile karşılamaktadır. Ülkemizin biyogaz potansiyeli yıllık ihtiyaç duyulan doğal gaz'ın yaklaşık %88'lik kısmını karşılayabilecek durumdadır.

Çizelge 2.3 Biyokütle kaynakları ve kullanılan çevrim teknikleri, bu teknikler kullanılarak elde edilen biyoyakıtlar ve uygulama alanları (Anonim 2011a)

| Biyokütle | Dönüşüm Yöntemi | Yakıtlar | Uygulama Alanları |
|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------------|
| Orman atıkları | Havasız çürütme | Biyogaz | Elektrik üretimi, Isınma |
| Tarımsal atıklar | Piroliz | Etanol | Isınma, Ulaşım araçları |
| Enerji bitkileri | Doğrudan yakma | Hidrojen | Isınma |
| Hayvansal atıklar | Fermentasyon, Havasız çürütme | Metan | Ulaşım araçları, Isınma |
| Organik çöpler | Gazlaştırma | Metanol | Uçaklar |
| Algler | Hidroliz | | Sentetik yağ |
| Enerji ormanları | Biyofotoliz | Motorin | Ürün Kurutma |
| Bitkisel ve Hayvansal yağlar | Esterleşme reaksiyonları | Motorin | Ulaşım araçları, Isınma, Seracılık |

Bu nedenle atıkların %65'lik kısmını organik atıkların oluşturduğu Türkiye'de, biyokütle kaynaklarının verimli kullanılması hem enerji ihtiyacının karşılanmasına büyük katkı sağlayacak, hem de çevre sorunlarına etkili bir çözüm sunacaktır (Şenol vd. 2017). Hayvansal atıkların (büyükbaş, küçükbaş ve kümes hayvanı atıkları, mezbaha atıkları gibi) sunduğu önemli üretim potansiyeli ile birlikte arpa, buğday, tütün, pamuk, çeltik vb. gibi tarım ürünlerinin kullanılabilir atıklarının anaerobik şartlarda fermente edilmesi durumunda ortaya çıkan metan oranının %60 civarında olduğu değerlendirilmektedir. Bu sebepten dolayı tarımsal atıklar da tek başlarına ya da başka atık tipleri ile (anaerobik eş-sindirimle) biyogaz üretiminde kullanım imkanı sunmaktadır. Örneğin; 1 kg buğday ya da arpadan ortalama 250 litre biyogaz üretilbileceği bildirilmektedir. Bu nedenle tarımsal atıklar da sundukları verimleri açısından hayvansal atıklar gibi biyogaz üretimi için son derece önemli biyokütle kaynağı sunmaktadır. Bir başka örnek de mısır silajı atığı potansiyeli konusundadır. Mısır bitkisinin kıyılması ile hem yüzey alanı artmakta, hem de birim alan başına sunduğu çok yüksek verim sayesinde biyogaz üretiminde sıklıkla kullanılan tarımsal biyokütle kaynağıdır (Koçer 2006). Biyoenerjide sağlanan gelişmeler, çevre ve ekonomik alanda iyileşmeler için hem imkan hem de umut sunmaktadır. Bu gelişmeler, geçimleri ormana bağlı yoksul ve kırsal kesim yaşayanları üzerinde potansiyel etkilere de sahiptir. Biyoenerji iş yaratma ve gelir için imkanlar oluşturabilmektedir. Yoksul ve

kırsal kesim yaşayanları için geliştirilmiş farklı enerji tiplerine ulaşma imkanı da tanımaktadır (Cushion *et al.* 2010).

2.3.2 Biyorafineriler

Bünyesinde temel olarak karbonhidrat bileşikleri bulunan bitkisel ve hayvansal tabanlı organik maddeler biyokütle enerji kaynağını oluşturmaktadır. Bu enerji kaynaklarından biyokütle enerjisi yakıt çeşitleri olan biyoetanol, biyodizel ve biyogaz dönüşümü biyorafineriler ile sağlanmaktadır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde biyoenerji, özellikle biyoetanol ve biyodizel gibi araç yakıtlarına alternatif bir kaynak olmasının yanında ısı ve elektrik enerjisi üretiminde kullanmakta olup ekonomik büyümeye ve ülke gelişimine önemli katkı sağlamaktadır. Az gelişmiş ülkelerde biyokütle enerjisi, çoğunlukla ısınma ve pişirmede yakıt kaynağı olarak kullanılmaktadır; bu tip ülkelerde elektrik veya diğer enerji kaynaklarına ulaşım son derece kısıtlıdır. Isınma, sanayi, ulaşım ve endüstri gibi birçok alanda önemli yararlar sunan biyokütle enerjisi, toplam enerji tüketiminin yaklaşık %14'üne karşılık gelmekte; aynı zamanda biyoenerji, dünya enerji arzının %10'una tekabül etmektedir (Ren21 2018). Bu sebeplerden dolayı yenilenebilir enerji üretimi için biyorafineri konseptinin öneminin farkında olmak, biyokütle kaynaklarının etkin ve verimli bir şekilde kullanarak ekonomik ve sosyal gelişim için sağlamaktadır. Bir biyorafineri, biyo-kütleden biyo-tabanlı (gıda, beslenme, kimyasallar ve malzemeler) ürünlerin ve enerjinin (yakıtlar, güç ve ısı) ortak üretiminde kullanılmaktadır. Biyo-rafineri biyo-kütleden katma değerli kimyasallar, güç ve yakıtlar üretmek için biyokütle dönüşüm işlemleri ve ekipmanlarını bir araya getiren bir tesistir. Biyorafineri konseptini bugünün petrol rafinerilerine benzetmek mümkündür ve yakın gelecekte petrol rafinerilerinin yerini biyorafinerilerin alması son derece muhtemel bir durumdur (Cushion *et al.* 2010). Biyo-kütleden birkaç ürün üreterek biyo-rafineri, birçok bileşeni daha değerli ve pazarlanabilir hale dönüştürmektedir. Örnek verecek olursak hayvan gübresi nisbeten daha az değerli bir atıkken biyogaz üretimiyle katma değeri artmaktadır ayrıca fermantasyon sonrası elde edilen fermente gübre ise ek gelir imkanı sunan daha değerli bir atık haline dönüşmektedir. Öte yandan üretilen biyogaz, uygun bir tesiste elektrik üretiminde kullanılarak daha değerli bir enerji formuna da dönüştürülebilmektedir Biyorafineri olarak bazı tesisler adlandırılırsa bile henüz bu

kavram tam anlamıyla tanınmamıştır. Çizelge 2.4’de 2015 yılı Dünyada biyokütle kullanılarak üretilen elektrik enerjisi üretim değerleri verilmiştir. Geleceğin biyorafinerileri ile, geleneksel olarak petrol bazlı kimyasal ve malzeme üretiminde temel bir rol oynayacağı öngörülmektedir (Cushion *et al.* 2010). Ülkemizde ise biyogaz üretimi ile sağlanan metan gazı ile 40 işletmede 256 MW enerji üretilmekte hayvansal, bitkisel ve tarımsal yağ atıkları direk yakılarak ve metan gazı ile 82 biyogaz işletmesinde 378 MW kurulu gücü ile ülkemizin 2017 yılı potansiyel biyokütle gücü 634 MW olarak bulunmuştur (Türkiye Petrolleri 2017 ve MMO 2018).

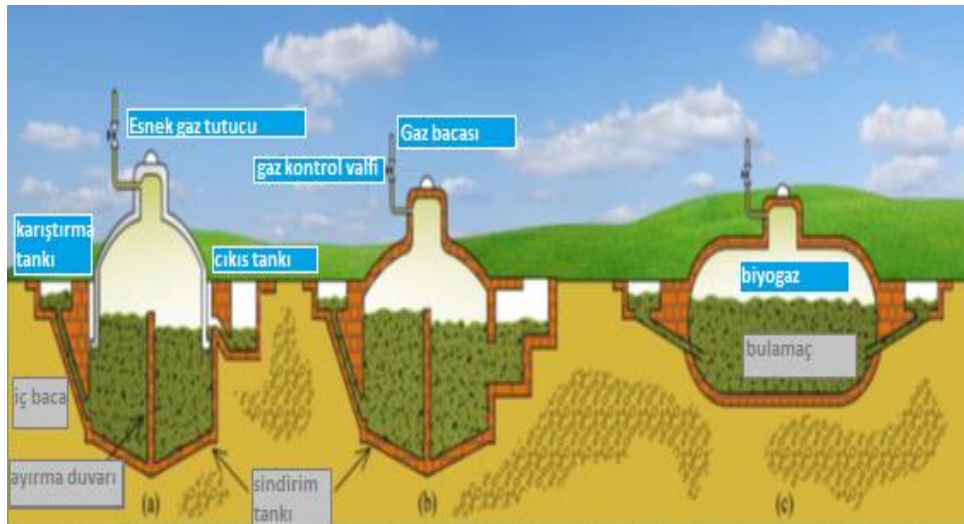
Çizelge 2.4 2015 yılında Dünya geneli biyokütleden elektrik enerjisi üretim değerleri (Ren21 2018)

| | Biyokütle Enerji Kaynak Çeşitleri | | | | | Biyokütle Enerjisinden Toplam Elektrik Enerjisi Üretimi (TWh) |
|---------------|-----------------------------------|------------------------|----------------------|---------------|----------------------|---|
| | Kentsel Atık (TWh) | Endüstriyel Atık (TWh) | Katı Biyokütle (TWh) | Biyogaz (TWh) | Sıvı Biyoyakıt (TWh) | |
| ABD | 16,6 | 2,82 | 48,6 | 13,6 | 0,21 | 81,8 |
| Çin | 0 | 13 | 44,4 | 0 | 0 | 57,4 |
| Brezilya | 0 | 0 | 45,4 | 0,56 | 0 | 46 |
| Japonya | 4,83 | 1,77 | 28,9 | 0 | 0 | 35,5 |
| Hindistan | 1,54 | 0 | 22,9 | 0,97 | 0 | 25,4 |
| Tayland | 0,32 | 0 | 7,67 | 0,55 | 0 | 8,54 |
| Kanada | 0,27 | 0 | 4,12 | 0,97 | 0 | 5,36 |
| Avustralya | 0 | 0 | 1,88 | 1,64 | 0 | 3,51 |
| Diğer Ülkeler | 45,14 | 7,21 | 109,13 | 61,81 | 6,1 | 229,49 |
| TOPLAM | 68,7 | 24,8 | 313 | 80,1 | 6,31 | 493 |

2.3.3 Anaerobik biyoreaktörler

Önceden sözü edildiği gibi anaerobik sindirim yeni gündeme gelmiş bir işlem süreci değildir. Anaerobik sindirim konusunda ilk çalışma, 1776 yılında gaz üretimi ve organik yükleme oranı arasındaki ilişkiyi ortaya koyan Alessandro Volta tarafından yapılmıştır. Sonrasında 1804-1808 arasında John Dalton and Humphrey Davy organik maddelerin

parçalanmasından sonra ortaya çıkan gazın metan olduğunu bulmuşlardır (Abbasi *et al.* 2011). Anaerobik sindirim, özellikle Hindistan ve Çin gibi Asya ülkelerinde bir enerji tedarik metodu olarak uzunca bir süre de kullanılmıştır. Bunun için sindirim havzalarının birçok farklı konfigürasyonu biyogaz üretimi için tasarlanmış, geliştirilmiş ve işleme alınmıştır. Geleneksel yüzlerce reaktör tipi arasında 3 tanesi en verimli olanlarıdır. Bunlar: yüzen davul, sabit davul ve şişme boru (plug flow)'dur (Bond and Templeton 2011, Van Haandel and Lettinga 1994). Bu reaktör şematik olarak Şekil.2.2'de gösterilmektedir. Biyoreaktörleri, sundukları üretim miktarlarıyla da ölçeklendirmek mümkündür. Biyogaz tesisleri kullanım amaçlarına ve kapasitelerine göre kurulduğunda: aile tipi (10-12 m³ kapasiteli); çiftlik tipi (50-100-150 m³ kapasiteli); köy tipi (100-150 m³ kapasiteli) ve sanayi tipi (1000-10000 m³ kapasiteli) şeklinde sıralanabilir (Kaya ve Öztürk 2012). Çin, biyogaz üretiminde lider ülkeler arasında yer almaktadır (Chen *et al.* 2012, Hagos *et al.* 2016). Asya ülkeleri yanında, Avrupa ülkeleri ve Birleşik Devletler yakıt olarak biyogaz üretimi ve anaerobik atık su işleme için gelişmiş teknoloji kullanmaktadırlar (Holm-Nielsen *et al.* 2009). Mezofilik reaktörler, 35-40 °C sıcaklıkta, termofilik olanlar ise 50-55 °C'de çalıştırılır. Mezofilik şartlar, daha düşük enerji gereksinimi ve kararlılığı sayesinde her zaman daha baskın olmuştur. Oysa termofilik şartlar GAlar'ının sindiriminde her zaman önemli bir rol oynadığı bildirilmektedir (Montecchio *et al.* 2016).



Şekil 2.2 Biyogaz üretimi için geleneksel sindirim üniteleri: a) yüzen davul ünitesi, b) sabit davul ünitesi ve c) şişme boru (plug flow) ünitesi (Bond and Templeton 2011, Van Haandel and Lettinga 1994)

Katı atık işleme için günümüzde geniş bir şekilde kullanılan biyo-metanlaştırma reaktörleri geleneksel ve yüksek oran olmak üzere iki bölüme ayrılmaktadır. Geleneksel anaerobik reaktörler büyük reaktör hacmine neden olan çok uzun tutulma süresi ile katı atıklar için tasarlanmış düşük oran reaktörlerdir. Yüksek oran reaktörler ise temel olarak hidrolitik tutulma süresini en aza indirmek ve biyogaz üretim oranını artırmak için tasarlanmıştır. Bu nedenle reaktör tasarımının sindirim performansı üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu gerçeğine varılmaktadır. Son yıllarda en yüksek işlem verimliliği sunan yüksek oran biyo-reaktör gelişimine büyük önem verilmektedir. Günümüz reaktörleri şekilleri ve büyüklükleri bakımından daha sofistikedir ve önceki geleneksel sindiricilere kıyasla yüksek işlem verimliliğine sahiptir. İkinci nesil reaktörler olarak da bilinen yüksek oranlı biyo-metanlaştırma sistemleri çok aşamalı konfigürasyonlardandır (Gangagni Rao *et al.* 2011, Sakar *et al.* 2009, Keri *et al.* 2008, Venkata Mohan *et al.* 2005, Kelleher *et al.* 2002, Salminen and Rintala 2002, Nuri *et al.* 2001). Büyük ölçüde, modern, yüksek oranlı biyo-metanlaştırma işlemleri bazı bakteriyel çamur immobilizasyonu moduyla yüksek düzeyde canlı biyo-kütlenin tutulması kavramına dayanmaktadır (William *et al.* 1999).

2.3.4 Biyokütle dönüşümüne etki eden unsurlar

Substratların birlikte kullanımı (eş-sindirim), sıcaklık, pH, C/N oranı, organik yükleme oranı, hidrolitik tutulma süresi, alkalilik ve uçucu yağ asitliği konsantrasyonu anaerobik sindirim sistem performansını etkileyen en önemli parametreler arasındadır. Ayrıca işlem üzerinde inhibitör etkiye sebep olabilecek bazı maddeler ve süreci önemli derecede olumsuz etkileyebilecek şartlar da vardır. AS etkileyen bu şartlar ve durumlar ele alınarak temel bilgiler verilmiştir.

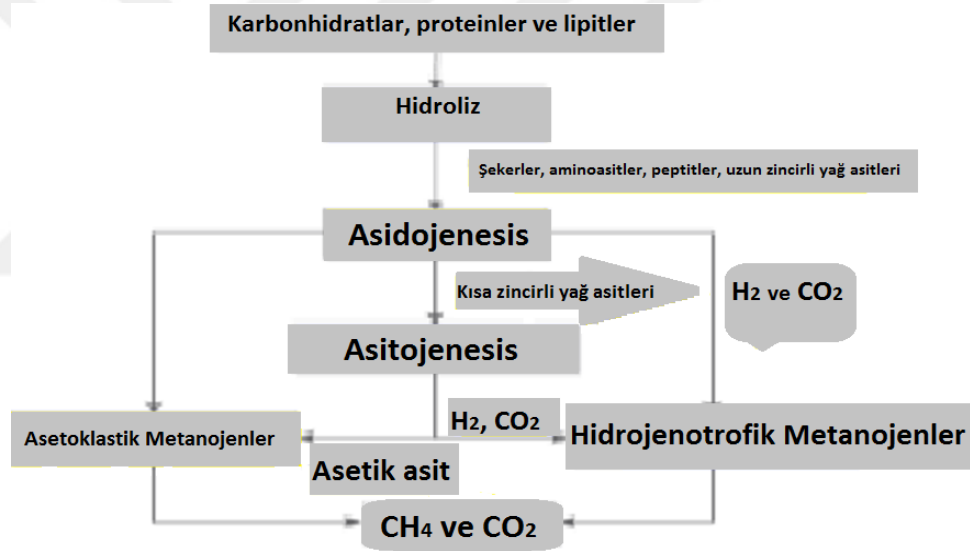
1- Anaerobik Eş-Sindirim

Anaerobik sindirim süreci hayvansal, bitkisel, endüstriyel ve şehirsal atıkların yani her türlü biyokütle kaynağı olarak görülen organik atıkların anaerobik şartlarda (oksijen yokluğunda), çeşitli sıcaklık değerlerinde metan üreten bakteriler tarafından öncelikle asetik aside ve sonrasında metan gazına parçalanma işlemidir (Gülen ve Arslan 2005).

Anaerobik sindirimde iki atığın birlikte parçalanma sürecine tabi tutulması (anaerobik eş-sindirim) durumunda daha verimli üretim koşulları sunmaktadır. Tek bir atığın karakteristik özellikleri anaerobik sindirimde arzu edilen parametreleri optimum verim için sağlayamadığından eksikliği giderecek karakteristik özelliklere sahip başka bir atık anaerobik parçalanma sürecine dahil edilmektedir. Hayvan gübresinin yüksek azot içeriği anaerobik sindirim için istenen optimum C/N oranını sağlamaya bir engel çıkarmaktadır (Tufaner and Avşar 2016). Bu meseleyi etkisiz kılmak için hayvan gübresinin karbon içeriği anaerobik sindirime geçilmeden önce artırılması gerekmektedir. Tarımsal atıkları kapsayan lignoselülozik materyaller, hayvan gübresinin karbon yetersizliğini karşılayacak potansiyel adaylardır, yüksek karbon içeriklerine rağmen hemen hemen tek başlarına bir substrat olarak kullanılamazlar. Lignoselülozik materyallerin anaerobik sindirimi yavaş ve güç parçalanmaları nedeniyle sınırlı olup metan verimleri düşüktür. Lignoselülozik hammaddenin sindirilebilirlik oranı, işlemin hız kontrol basamağı olduğu öne sürülen selülozun yavaş hidrolizi ile yönetilmektedir (Sun *et al.* 2015). Lignoselülozik materyallerden biyogaz üretim potansiyeli, buhar nüfuzu veya enzimatik hidroliz gibi ön-işlemlerden yararlanılarak artırılabilir; ancak işlemin ekonomik uygulanabilirliği bozulabilmektedir. Lignoselülozik materyallerin ve hayvan gübresinin eş-sindirimi, anaerobik sindirim için hammaddenin C/N oranını dengelemek için bir çözüm olarak düşünülebilmektedir. İşlem, organik atık maddelerin biyogaz formunda biyo-enerjiye dönüşümünü sağlar, öte yandan işlem sonrası kalan kısım ise besin öğeleri bakımında zengin olduğundan fermente gübre olarak kullanılabilir. Artan tamponlama kapasitesi, toksik maddelerin dilüsyon potansiyeli, besin öğesinin kullanımı, bakteriyel yoğunluk ve düşük amonyak inhibisyon riski hayvan gübresinin lignoselülozik materyallerle sindirimi ile sağlanan birkaç faydadan bazılarıdır (Hashimoto 1983, Ebner *et al.* 2016). Üstelik hayvan gübresinin yüksek su içeriği, işlemde inhibitör etki gösterebilecek lignoselülozik atıklarda var olan organik madde konsantrasyonunu seyreltmektedir. Bazı anaerobik sindirim işlemlerinde karbon zengini kaynaklar eş-substrat olarak kullanılmaktadır. Wang *et al.* (2012) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada sığır ve tavuk gübresinin buğday samanı ile eş sindirimi incelenmiştir. Çalışmada eş-sindirimin işlem performansını arttırdığı bulunmuştur. Bu maddelerin sinerjik etkisi, anaerobik sindirimin iyileştirilmesinden sorumlu olduğuna inanılmaktadır. Li *et al.* (2015) sığır

gübresi ve pirinç samanının eş sindiriminde metan üretim verimi, sığır gübresinin tekli sindiriminde olandan daha yüksek bulunmuştur. Evsel mutfak atıkları (hotel, restaurant gibi) belediye katı atıklarının %37-55'ine karşılık gelmekte (Li *et al.* 2009, Zhai *et al.* 2015) ve bu katı atıkların işlenmesi yerel yönetimler açısından temel bir mesele haline gelmiştir. Bu materyallerin karbon içeriği yüksektir ve o sebepten hayvan gübresi ile birlikte eş-sindirim için uygun substrat olarak kullanılmaları mümkün görünmektedir. Bu amaçla Li *et al.* (2009) laboratuvar ölçeğinde bir batch reaktörde sığır gübresi ile mutfak atıklarını eş-sindirime tabi tutmuş ve mutfak atıklarının tekli sindirimine nazaran eş-sindirimle %44 metan üretiminde artış bulmuşlardır. Hashimoto (1983) laboratuvar ölçeğinde batch reaktörde sığır gübresi ve buğday samanının anaerobik eş-sindirimini araştırmıştır. Araştırmalarında besleme olarak saman oranı artırıldığında C/N oranında ki artıştan kaynaklanan metan veriminde yükseliş yakalanmıştır. Organik hammaddeler, anaerobik sindirim (AS) süresince farklı bozunma adımlarıyla seyreder (Fisgativa *et al.* 2016, Patinvoh *et al.* 2017). İlk aşama olan hidroliz aşamasında çeşitli bakteri topluluklarınca hammaddeler basit şekerlere, aminoasitlere ve yağ asitlerine parçalanır. Bu aşama hız sınırlayan aşama olarak görülmekte (Ariunbaatar *et al.* 2014, Carlsson *et al.* 2012, Gianico *et al.* 2013, Izumi *et al.* 2010, Zhang *et al.* 2014) ve sindirimden önce substrat önışlemine tabi tutularak gerçekleştirilebilmektedir. İkinci aşama da hidrolizden gelen monomerler kısa zincirli organik asitlere (asetik, propionik, butirik ve diğerleri gibi), hidrojen ve karbondioksite fermente olur. Ürünler çevresel şartlarla birlikte çeşitli bakteri tiplerince oluşturulur. En değerli fermentasyon ürünü hidrojendir. Asidojenesis AS işleminde en hızlı aşamadır, eğer hammadde tamponlama kapasitesine sahip değilse ve organik yükleme oranı (OYO) çok yüksek ise bu durumda uçucu yağ asitliği birikimi pH'da bir düşüğe sebep olarak son durumda ürün olarak metan üretim aşaması olan metanojenesis'i inhibe etmektedir (Nagao *et al.* 2012, Zhang *et al.* 2014). Üçüncü aşama asidojenesisde homoasetojenik mikroorganizmalar hidrojen ve karbondioksidi asetik aside indirgerler. Bu aşamada, çok düşük hidrojen konsantrasyonunda sadece asetojenik bakteriler hayatta kalabilir aşırı hidrojen üretimi de bu bakterileri inhibe edebilmektedir. Son aşama ise metanojenesisdir. Bu aşamada metan üretimi (H₂ ve asetat kullanılarak) kesin anaerobik şartlarda yer alır. Biyolojik adımların bu ardışık karmaşıklığı ve bozulma aşamalarının yakın bağlantısı nedeni ile organik maddelerin AS'i gıda atıklarını işleyen reaktörlerin kararsızlığını ve dolayısıyla

üretileen metan miktarını etkileyebileceek hassas bir dengeye dayanmaktadır. Anaerobik sindirim süreci Şekil.2.3’de özetlenmiştir (Li *et al.* 2011). Dört mikrobiyal grup arasında metanojenler en yavaş büyüme oranına sahiptir ve sıcaklık, pH ve inhibitör konsantrasyonu gibi çevre şartlarına en hassas grup olarak bilinmektedir. Bu yüzden metanojenesis, AS işleminde en temel aşama olarak düşünülmektedir; (Chen *et al.* 2008) fakat lignoselülozik biyokütle gibi dayanıklı katı maddelerin parçalanması için hidroliz aşaması da hız sınırlayıcı aşama olarak düşünülmektedir (Cirne *et al.* 2007). Reaktörün aşırı yüklenmesi ile ortaya çıkan asidifikasyon, AS’i etkileyen en baskın faktörlerden biridir çünkü asit üreten ve tüketenler arasındaki dengesizlik uçucu yağ asidi birikimine neden olabilmektedir (El-Mashad and Zhang 2010, Kawai *et al.* 2014, Nagao *et al.* 2012, Ventura *et al.* 2014).



Şekil 2.3 Anaerobik sindirim süresince işlem akışı (Li *et al.* 2011)

Hammaddenin toplam katı içeriği (nihayetinde uçucu katılar gibi) GAlar’ının AS’ini etkilemektedir. Şimdiye dek hammaddenin toplam katı içeriğine göre 3 temel anaerobik sindirim teknolojisi geliştirilmiştir: geleneksel fermentasyon, ıslak (< %10 toplam kuru madde), yarı-kuru (%10-20 toplam kuru madde) ve kuru (%20-40 toplam kuru madde) işlemlerdir. Bu yüzden kuru fermentasyon “yüksek-katılı” olarak adlandırılırken batch (kesikli) ya da yarı sürekli işlemlerle kuru substrat işlemeyi kolaylaştırır; fakat yüksek yapı işleme maliyetlerini de beraberinde getirmektedir.

2- Sıcaklık

Sıcaklık, anaerobik sindirimin kararlılığı ve performansını etkileyen en güçlü parametrelerden biridir. Anaerobik sindirim tüm sıcaklık rejimlerinde (mezofilik, termofilik ve oda sıcaklığı gibi) yer alabilir ve psikrofilik şartlar çok az çalışma konusu olmuştur (Lettinga *et al.* 1999). Bu işlem sıcaklığa çok duyarlıdır ve herhangi bir sıcaklık dalgalanması tüm işlemi ciddi şekilde etkileyebilmektedir. Sıcaklığın etkisi gaz transfer oranı ve kurulu diğer faktörler gibi organizmaların metabolik aktivitesinde gün yüzüne çıkmaktadır. Sıcaklık dalgalanması karmaşık maddelerin parçalanmasından sorumlu hidrolitik bakterileri etkilemektedir. Ayrıca asidojenik bakteriler sıcaklığı tolere edememekte ve spesifik sıcaklık aralığında aktive olabilmektedir. Optimum sıcaklıktan sapma uçucu yağ asitlerinden ileri gelen asidifikasyona sebep olabilmektedir. Metanojenik bakteriler de 1 °C/d üzerindeki sıcaklık dalgalanmalarını tolere edememektedir (Metcalf 2003). Termofilik şartlarda (> 45 °C) çalışma, organik maddelerin çözünürlüğünü, kimyasal ve biyokimyasal reaksiyon oranlarını hızlandırma, sıvı içindeki gaz çözünürlüğünü azaltma ve daha az koku salınımı sayesinde anaerobik sindirim performansını artırmaktadır (Angelidaki and Ahring 1994, Buhr and Andrews 1977). Aksine daha yüksek sıcaklıklar uçucu yağ asitliği ve amonyaktan kaynaklanan inhibitör etkiyi artırmaktadır (Angelidaki and Ahring 1993, Angelidaki and Ahring 1992). Termofilik şartlarda gıda atıklarının anaerobik sindirimi süresince metan ve biyogaz üretim verimi mezofilik şartlardan daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Kim *et al.* 2006). Uygun operasyon performansı, kararlılık ve inhibitörlere daha az duyarlılık mezofilik operasyonun (25–40 °C) avantajları olarak düşünülebilir. Sanchez *et al.* (2005) oda sıcaklığında yapılan anaerobik işlemde daha kararlı mezofilik sıcaklık şartlarında yapılan anaerobik sindirim işlemi bildirmişlerdir. Termofilik ve mezofilik anaerobik sindirimde hesaba katılan lehte ve aleyhte olan bulgulara rağmen anaerobik sindirim için optimum sıcaklık aralığına ilişkin araştırmacılar arasında henüz bir fikir birliği yoktur. Risberg *et al.* (2013) operasyon sıcaklığındaki değişimin parçalanmayı, biyogaz ya da metan üretimini önemli derecede etkilemediğini bildirmişlerdir. Termofilik ve mezofilik şartlar arasındaki tek farklılık fenolik bileşiklerin parçalanmasıdır. Mezofilik şartlarda fenolik bileşiklerin parçalanma verimliliği termofilik şartlardan daha yüksektir. Mevcut bulgular daha yüksek sıcaklıklarda

operasyonların daha yüksek biyogaz üretimi ile sonuçlanmadığını göstermektedir. Biyogazın temel olarak metan ve CO₂'den oluştuğu düşünüldüğünde daha düşük metan içeriği ile daha yüksek biyogaz üretimi demek; daha yüksek CO₂ içeriği anlamına gelmektedir. Bir çok rapor mezofilik şartların biyogaz üretimi için daha uygun olduğunu dile getirmekte ve termofilik şartların biyogaz üretim maliyetini de arttırdığı bildirilmektedir. Mezofilik şartlarda çalışma daha az enerji gerektirir, işlem kararlılığını yüksektir ve patojenik aktiviteyi zayıflatır (Moset *et al.* 2015). Yapılan çalışmalar ve bulgular doğrultusunda mevcut çalışmamız, enerji tasarrufu da dikkate alınarak mezofilik şartlar altında (32-36 °C) yürütülmüştür.

3- pH

Anaerobik sindirim sistemleri üzerinde doğrudan etkiye sahip çok önemli bir parametre de pH olarak bilinmektedir. Anaerobik sindirimin pH bağımlılığı, işlemde elzem olan mikrobiyal aktivite için gereklidir. Herhangi bir enzim kendi optimum pH aralığına sahiptir. Literatüre göre anaerobik sindirim için optimum pH 6,8-7,2 aralığında yer almaktadır (Hagos *et al.* 2016, C-f Liu *et al.* 2008, Rajeshwari *et al.* 2000). Metanojenik bakteri gelişimi pH 6,8'in altında önemli derecede azalır; bunun aksine yüksek alkalilik metan üretimini olumsuz yönde etkileyen granül parçalanmasına yol açar. Kısa zincirli yağ asidi birikimi pH değerini optimum seviyenin altına düşürür ve metan üretimini azaltır; fakat eş-sindirim işleminde gübrenin yüksek tamponlama kapasitesi işlemi bir parça koruyabilmektedir. Bah *et al.* (2014) metanojenik mikroorganizmaların gelişimi için en iyi şartları elde etmeye yönelik bir çalışmada sığır gübresi ve preslenmiş palmye lifinin anaerobik eş-sindirime 6,9-8,9 aralığında pH'nın etkisini araştırmışlardır. En yüksek metan üretim veriminin alındığı optimum pH değerini 6,8-7,0 olarak bulmuşlardır. Cheng ve Zhong (2014) tarafından yürütülen başka bir çalışmada pamuk sapı ve sığır gübresinin anaerobik sindirimi için optimum pH, ya tek substrat ya da eş-substrat için 6,5 olarak belirlenmiştir. Düşük pH seviyesinde eş-sindirimin uçucu yağ asitliği konsantrasyonunun tekli-sindirime oranla çok daha yüksek olmasını beklemişlerdir, çünkü sığır gübresinin tamponlama gücü sayesinde pH önemli derecede değişmemiştir. Zhai *et al.* (2015) da başlangıç pH'sının sığır gübresi ve mutfak atıklarının anaerobik sindirime olan etkisini çalışmışlardır. AS süresince pH

değişimlerinin başlangıç pH'sını, uçucu yağ asidi (UYA) konsantrasyonunu, alkaliliği ve amonyak konsantrasyonunu etkilediğini bulmuşlardır. Sistemin başlangıç pH'sının önemini vurgulamışlar ve sistemleri için optimum pH değerini 7,5 olarak bildirmişlerdir. Sindirimin başlangıç aşamasında UYA birikimi ve varlığının bir sonucu olarak ortamın asidifikasyonu anaerobik sindirimde olabilecek muhtemel hatalardan biridir. Yüksek konsantrasyonda CO₂ işlemlerde meydana getirdiği karbonik asitten ötürü pH'ı düşürebilmektedir. Bu şartlarda NaOH ve CaCO₃ gibi alkali kimyasalların sisteme ilavesi, sistem kararlı olana kadar problemi giderebilmekteyse de; bu kimyasallardan bazıları diğer problemlere sebep olabilmektedir. Örneğin, NaOH ilavesi Na⁺ iyonlarının ortama salınımına neden olmakta bu durumda anaerobik sindirimi inhibe edebilmektedir (Aboudi *et al.* 2015).

4- Organik Yükeleme Oranı (OYO)

Organik Yükeleme Oranı (OYO) sistem hacmi başına zaman içinde yüklenen kuru katı miktarını göstermektedir. OYO, mikroorganizmaların yaşayabilmesi ve optimum aktivite gösterebilmeleri için önemli faktörlerden biridir. Bir defada sisteme yüksek miktarda organik madde yüklenmesi, metanojenik bakterilerle karşılaştırıldığında asidojenik bakteriler için yüksek hidrolitik aktivitenin sonucu olan bir şoka ön ayak olmaktadır. Ortamda UYA birikimi nihayetinde düşük pH nedeniyle tüm bakterileri inaktive etmektedir. Li *et al.* (2009) mutfak atıkları ve sığır gübresinin eş-sindirimi konusunda çalışmışlardır. Üretilen UYA'dan kaynaklanan ortamın asitleşmesi nedeniyle yüksek OYO'da (20 mg/L) 1 Litre hacimli bir batch tipi biyoreaktörde tek substrat olarak mutfak atıkları sindiriminin başarısızlıkla sonuçlandığını bildirmişlerdir. Sığır gübresinin yüksek alkaliliği sayesinde eş-sindirimde aynı durumla karşılaşmadıklarını da eklemiştir. Eş-sindirimde alınan en yüksek metan verimi 313,4 mL/g uçucu katı olarak elde edilmiştir. Biyogaz üretimi için hergün 4 kg kuru katı/m³ reaktör mikroorganizmaların tolera edebildiği en yüksek oran olarak rapor edilmiştir (Sanchez *et al.* 2005).

5- Hidrolik Tutulma Süresi (HTS)

Hidrolik Tutulma Süresi (HTS) hem atık ve atık suların işlenmesinde hem de mikroorganizmalar tarafından üretilen değerli yan ürünlerin üretilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Herhangi bir biyoişlemden mikroorganizmanın favori substratını tüketmesi için ihtiyaç duyduğu spesifik HTS dikkatlice saptanmalıdır. Eğer işlem optimum HTS’de devam ettirilmezse mikroorganizmaların istenmeyen metabolik aktivitesi ve arzu edilmeyen ürünle sonuçlanması kaçınılmazdır. Uzun HTSleri besin tükenmesi nedeniyle mikroorganizma ölümlerine götürebilir ve aksine kısa olanlar ise düşük metan verimine ve hücre iç zehirlenmeye neden olabilmektedir. UYA birikimi kısa HTS’den de kaynaklanabilmektedir (Metcalf 2003). HTS, $HRT = V/Q$ şeklinde tanımlanır. Burada V biyoreaktör hacmini; Q ise akışkanın akış oranını ifade etmektedir. Salminen and Rintala (2002) tavukçuluk kesimhane katı atıklarının anaerobik sindirimi üzerine HTS’nin etkisini araştırmışlardır. Yarı sürekli bir sistemde beş farklı HTSleri çalışmışlardır. Daha uzun HTS’de daha yüksek uçucu katı ve toplam katı elde edilmesine rağmen daha uzun HTS için daha yüksek pH ve daha düşük UYA gözlenmiştir. Deneylerinde metan üretim verimi 13 gün’lük HTS’de 0,09 m³/kg uçucu katı’dan 50 gün HTS’de 0,55 m³/kg uçucu katı’ya yükselmiş ve daha sonra HTS 100 güne uzatıldıkça 0,52 m³/kg uçucu katıya düştüğü belirlenmiştir.

6- Alkalilik

Alkalilik, nötralize asitlere karşı bir sulu çözelti kapasitesi olarak tanımlanmaktadır. Alkalilik, anaerobik sindirim sistemlerinin sürdürülebilir performansı üzerine etkili bir parametredir. Metan üretimi, pH 7 civarında yer alan bu sistemlerin değerli bir ürünüdür. Yüksek alkali substratlar sulu ortamda karbonik asidi oluşturan karbon diyoksit ve uçucu yağ asitlerinden de gelen asitliğe karşı bu pH değerini koruyabilmektedir (Neshat *et al.* 2017). Hayvan gübresi sahip olduğu yüksek alkali kapasitesiyle bu tip substratları anaerobik sindirim için uygun şartlara erdirmektir. Gübrenin yüksek alkaliliğini göstermek için Cheng ve Zhong (2014) pamuk saplarının tekli ve sığır gübresi ile eş-sindirimi uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonunu tespit etmişlerdir. Tek ve eş-sindirimi uçucu yağ asitlerinin konsantrasyonu sırasıyla 320 ve

3000 mg/L olmuş; herhangi bir önemli değişim olmaksızın her iki deneyde pH 6,5 civarında seyretmiştir. Yüksek UYA konsantrasyonu, eğer ortamın tamponlama kapasitesi yeterli değilse işlemi durdurabilmektedir. İstenen seviyede pH'yı sürdürmek için bazı kimyasalların da kullanılması mümkündür. Sodyum bikarbonat (NaHCO_3), kalsiyum oksit (CaO) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) gibi kimyasallar sistem alkaliliğini artırabilen materyallere örnek verilebilir (Li *et al.* 2009, Llabrés-Luengo and Mata-Alvarez 1988). pH seviyesini korumak için kimyasal kullanımı bazı yan etkileri de beraberinde getirebilmektedir. Bu kimyasalların iyonlaşması ve bazı iyonların oluşumu işlemi inhibe edebilmektedir. Örnek olarak yüksek konsantrasyonda Na^+ varlığı anaerobik sindirimi inhibe edebilir ve tüm işlemi sekteye uğratabilmektedir. Llabrés-Luengo and Mata-Alvarez (1988) metan veriminde önemli bir iyileşmeyle sonuçlanan domuz gübresi ve buğday samanının eş-sindirimi süresince alkali çözeltisini artırmak için CaCO_3 ilave edildiği bir çalışma yapmışlardır. Li *et al.* (2009), tarafından yapılan başka bir çalışmada sığır gübresi ile mısır koçanının eş-sindirimi NaOH 'ın 1000 mL laboratuvar ölçeğinde sindirim işlemine eklenmesi ile etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar alkalitenin anaerobik sindirim üzerinde pozitif etkisi olduğunu doğrulamıştır. Sığır gübresinin alkali içeriğini 4,2 g CaCO_3/L olarak bildirmişler; bu seviyede alkalilik, asitleşmeyi engellemekte ve metan verimini iyileştirmektedir. Li *et al.* (2009), mutfak atıklarının alkalitesini sıfır olarak bildirmişlerdir. Alkalite eksikliği deneylerden birini hataya götürmüştür. Örneklerin alkalitesini artırmak için NaOH , sığır gübresi ve CaCO_3 kullanmışlardır. Bu durumda metan üretim veriminde ve reaktör kararlılığında önemli bir gelişme olduğunu bildirmişlerdir.

7- Karbon-Azot (C/N) Oranı

Anaerobik sindirim sistemleri ile birlikte herhangi bir çevre gelişiminde mikroorganizmalar için karbon ve azot temel bir ihtiyaçtır. Optimum C/N oranı için farklı raporlar mevcuttur; bu değer 15-30 arasında olduğu bildirilmektedir (Risberg *et al.* 2013, Kayhanian 1999, Parkin and Owen 1986). Optimum C/N oranındaki dalgalanma biyogaz üretimini etkilemektedir. Raporlar daha yüksek C/N oranının mikrobiyal gelişme için azot eksikliğine sebep olduğunu bildirmekte; bu durumda metanojenlerin gelişimini sekteye uğratarak metan üretim verimini düşürmekte sonuç

olarak tüm üretim işlemini olumsuz etkilemektedir (Kayhanian 1999). Aksine daha düşük C/N oranı da reaktörde uzun zincirli yağ asidi ve amonyak azot'u birikmesine neden olmaktadır. Bununla birlikte karbon eksikliğinden de mikrobiyal gelişim sınırlı kalmaktadır (Li *et al.* 2011, Parkin and Owen 1986). Önceden sözü edildiği gibi bitki tabanlı hammaddeler, çok yüksek C/N oranı ve karmaşık lignoselülozik yapıları yüzünden onları biyogaz üretimi için uygunsuz substrat yapmaktadır (Risberg *et al.* 2013). Gübrenin düşük C/N oranı ve karbon eksikliği anaerobik sindirim verimliliğini geciktirmektedir. Bu iki substratın eş-sindirimi, her iki substratın C/N dengesizliğine bir çözüm olabileceği düşünülmektedir. Lehtomäki *et al.* (2007) sığır gübresi için C/N oranı 11-14 arasında iken anaerobik sindirim için optimum C/N oranı 25-32 arasında olduğu bildirmektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek için sığır gübresine %30-40 kadar bitkisel mahsul atığı eklendiğinde karışımın C/N oranı 15-25'e çıkar ki bu değerde eş-sindirim için optimum değere yakındır. Cheng ve Zhong (2014) pamuk sapı örneklerinin C/N oranının yaklaşık 50 olduğunu ve anaerobik sindirim için uygun aralıktan çok uzak olduğunu bildirmişlerdir. Domuz gübresinin lignoselülozik örneğe eklenmesi ile C/N oranı 25 olarak ayarlanmasında etkili olmuş, sonuç olarak da biyogaz üretiminde iyileşme görünmüştür. Zhang *et al.* (2016) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada darı sapı ve sığır gübresinin eş-sindirimi için C/N oranı 25'e ayarlanmıştır. Bununla, 413 mL/g uçucu katı (UK) olan biyogaz verimi elde etmişler ki; bu miktar darı sapının tek başına sindirimiyle elde edilen üretim miktarından %26 daha yüksek bulunmuştur. Hawkes (1980), yaklaşık olarak 6-16'lık bir C/N oranına (Tchobanoglous *et al.* 1993) sahip olan atık çamur ve tarımsal artıkların karıştırılması optimum aralık olan C/N oranının 20-30 arasında bir değer elde edilmesini sağlayacağını bildirmektedir. Atık su çamurunun ön-işlemi kimyasal, ısıl, biyolojik ya da mekanik metotlar aracılığı ile hidroliz aşamasını hızlandırdığı bulunmuştur. Bu ön-işlemler metotları parçacık boyutunu küçültmekte ve çamurun çözünürlüğünü hızlandırarak anaerobik sindirimi iyileştirmektedir (Carrere *et al.* 2010, Müller 2000, Tiehm *et al.* 2001, Braguglia *et al.* 2015, Gonzalez-Fernandez *et al.* 2015, Cesaro *et al.* 2014).

8- Uçucu Yağ Asitliği Konsantrasyonu (UYA)

Uçucu yağ asitliği (UYA) metan üretim hattının ara ürünüdür. Asedik asit, bütirik asit ve propiyonik asit anaerobik sindirimin temel ürünleridir. Bu asitler anaerobik sindirim göstergeleridir ve anaerobik sindirim performansını değerlendirmede kullanılabilirler. Oysa bu organik asitlerin birikimi pH'ı 6'nın altına çekebilmektedir. Bu düşük pH derecesinin sonucu metanojenik mikroorganizmaların gelişmemesi ya da mikrobiyal konsorsiyum içinde dengelerin değişmesiyle biyogaz yerine değersiz ya da istenmeyen ürünlerin oluşması ile sonuçlanmaktadır (Bah *et al.* 2014). Yaklaşık 1500–2000 mg/L uçucu yağ asitleri konsantrasyonu anaerobik sindirimi inhibe etmesi mümkündür (McCarthy 1964, Cirne *et al.* 2007). Yüksek alkali kapasitesi ile gübre kullanımı esasen asitliği nötralize edebilmektedir. Cheng ve Zhong (2014) tek substrat olarak pamuk sapının anaerobik sindiriminde UYA konsantrasyonunu tespit etmiş ve domuz gübresi ile pamuk sapının eş-sindiriminde elde edilen sonuçlarla karşılaştırmışlardır. Eş-sindirimde yağ asitliği konsantrasyonu tekli-sindirimdeki'nin yaklaşık 10 katı olmasına rağmen, gübre varlığı sayesinde sistem performansı korunmuştur. Reaktörde üretilen uçucu yağ asitlerinin temeli, asetik asit olduğunu bildirmişlerdir. Bah *et al.* (2014) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada 300 – 1000 mg/L aralığında yüksek bir UYA konsantrasyonu preslenmiş palmye yağı lifi ve sığır gübresinin eş-sindiriminde gözlenmiştir. Bu asitlerin yüksek konsantrasyonunun substrattaki lipidlerin parçalanması ile ilişkili olduğu çıkarımında bulunmaktadır.

9- İz Elementlerin Rolü

Anaerobik sindirim ıslak organik atıkların tüm çeşitlerinin işlenmesinde en baskın teknolojilerden biri haline gelmiştir. Özellikle gıda kaynaklı atıklar, uçucu katı (UK) içeriği ve biyoparçalanabilirlikleri sayesinde anaerobik sindirim için çok uygun substratlardır (Browne *et al.* 2014). Tüm makro ve mikro besin öğelerinin önemli bir seviyesi enzimler ve mikroorganizmalar (metanojenler gibi) hayati öneme sahiptir (Demirel and Scherer 2011, Drosch 2013, Kida *et al.* 2001). Kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), azot (N), fosfor (P), potasyum (K), sodyum (Na) ve sülfür (S) gibi tüm temel makro besin öğeleri gıda atıklarında mevcuttur. Gıda atıklarının tekli-sindirimi önemli

bir seviyede kobalt (Co), demir (Fe), nikel (Ni), molibdenyum (Mo) ve selenyum (Se) gibi mikro besin öğesinin (ya da iz mineraller) eksikliğinin üstesinden gelebilir (Banks *et al.* 2012, Moestedt *et al.* 2016, Nges *et al.* 2012). Son çalışmalar tarımsal tabanlı atıklarda iz mineral eksikliği tespit edilmiştir (Banks *et al.* 2012, Karlsson *et al.* 2012, Wall *et al.* 2014, Zhang and Jahng 2012). Eğer substratta besin öğeleri eksik olursa, işlem performansı tam kapasite ile gerçekleşmez ya da başarısızlıkla sonuçlanmaktadır (Drosg 2013, Gustavsson *et al.* 2011, Gustavsson *et al.* 2011b, Schmidt *et al.* 2014, Zhang and Jahng 2012). Lemmer *et al.* (2010) tam kapasiteli bir biyogaz tesisinde yaptığı çalışmada her bir reaktörde meydana gelen %10-50 performans kaybının yetersiz iz minerallerden kaynaklandığını belirlemiştir. Gıda atıkları, bakır (Cu), demir (Fe), nikel (Ni), mangan (Mn) ve çinko (Zn) gibi iz minerallerden miktarları 0,42-31,5 mg/L arasında değişen bir içeriğe sahiptir. Anaerobik sindirim için anahtar iz elementlerden bazıları (Co, Mo, Ni ve Se gibi) kısmi olarak limitlerin altında bulunmuş ve arz eksikliği yaşanmaktadır. Bu sebepten işlem performansı ya düşük seyretmekte ya da başarısız olmaktadır (Banks *et al.* 2012, Qiang *et al.* 2012, Zhang and Jahng 2012).

10- Reaktör Dizaynı

Çeşitli reaktör konfigürasyonları kullanılan farklı yaklaşımlara (bir ya da iki aşamalı reaktör, ıslak ya da kuru veya yarı kuru, kesikli veya sürekli) göre farklılık göstermektedir (Chowdhury and Fulford 1992). Fermentasyon, %32 katı madde konsantrasyonuna kadar devam edebilmektedir (Jewell *et al.* 1981). Fermentasyon normal olarak %6-10 arasında kuru madde içeriği ile yapılır ve bu ıslak fermentasyon olarak bilinmektedir; ancak katı madde konsantrasyonu %20'den fazla olduğunda kuru fermentasyon olarak ifade edilir. CSTR ve Plug Flow reaktörler tarımsal atıklar için en iyi seçim olduğu ifade edilmektedir (Ward *et al.* 2008, Kaparaju *et al.* 2009). Reaktör tipi seçimi atık karakteristiğine göre tespit edilir. Yüksek katı madde içeriğine sahip substratlar sürekli akış karıştırmalı tank reaktörlerde (CSTR), çözümlü organik atıklar, yukarı akışlı anaerobik çamur battaniye (UASB) reaktörleri gibi yüksek oranlı biyofilm sistemleri kullanılarak işlenmektedir (Kaparaju *et al.* 2009). Çizelge. 2.5'de farklı atıklardan biyogaz üretimi için kullanılan farklı biyoreaktör tipleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 Farklı substrat tipleri için uygun reaktörler

| | Biyogaz verimi | Hidrolik Tutulma Süresi (HTS) gün | Sıcaklık | Besleme içeriği (%TK) | Kaynaklar |
|-------------------|---|--|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| Sığır gübresi | 0,29m ³ /kg UK | 15 | atm, T | 3,5 | (Kamthunzi 2008) |
| Tarımsal atık | 0,21m ³ /kg TK | 53 | atm, T | 5 | (Kalra and Pawar 1986) |
| Bitki Biyokütlesi | 0,68 m ³ /kg UK | 180 | 15-35 | 5 | (Sharma <i>et al.</i> 1999) |
| Gıda atığı | 0,31 m ³ /kg UK | 20 | 35 | 3 | (El-Mashad and Zhang 2010) |
| Sığır gübresi | 0,27 m ³ /kg UK | 50 | atm, T | 5,28 | (Singh <i>et al.</i> 1985) |
| Gıda atığı | 0,5 m ³ /kg TK | 4 | atm, T | 5 | (Anand 2000) |
| Sığır gübresi | 1,31 m ³ /m ³ /gün | 15 | 35 | 15,2 | (Hills 1984) |
| Yapraklı atık | 0,5 m ³ /m ³ /gün | 35 | | 18 | (Jagadish <i>et al.</i> 1998) |
| Sığır gübresi | 0,5 m ³ /m ³ /gün | 35 | 37 | 9,2 | (Rico <i>et al.</i> 2011) |
| Tarımsal atık | 0,29 m ³ /kg KOT | 20 | 55 | 1,9 (KOT) | (Kaparaju <i>et al.</i> 2009) |
| Endüstriyel su | 0,66-1,47 m ³ /m ³ /gün | 1 | 30 | YOK | (Lopes <i>et al.</i> 2008) |
| Tarımsal atık | 0,267 m ³ /kg KOT | 20 | 55 | 2,8 KOT | (Kaparaju <i>et al.</i> 2009) |
| Gıda atığı | 25 L/g UK | 16 | 35 | 4,5 | (Lou <i>et al.</i> 2002) |
| Endüstriyel su | 0,1 m ³ /kg KOT | 0,6 | atm, T | - | (Draaijer <i>et al.</i> 1992) |

NOT: KOT, Kimyasal Oksijen Talebini ifade etmektedir.

10- Karıştırma

Karıştırma, akışkanlarda uniform bir yapı oluşturan fiziksel bir operasyondur ve herhangi bir konsantrasyon ve sıcaklık değişimlerinin etkisini azaltır. Karıştırmanın ana amacı mikroorganizmalar ve substratın birbirlerine erişimini artırarak biyometanlaştırmayı yükseltmektedir. Karıştırma her zaman sürekli olmaz çünkü aşırı karıştırma biyogaz üretimini azaltmaktadır. Yavaş karıştırmanın, reaktörün ve reaktör içeriğinin yüksek oranda karışmasına neden olan şok yükünden kaynaklanan rahatsızlığı, hızlı karıştırmaya nazaran daha iyi emdiği bildirilmektedir (Gomez *et al.* 2006). Aşırı karıştırma granül yapıyı (mikrobiyal biyokütleyi) bozar, reaktörü

kararsızlığa götüren yağ asitlerinin oksidasyon oranını düşürmektedir (McMahon *et al.* 2001, Stroot *et al.* 2001). Alman Federal Tarımsal Araştırma Merkezi (2006) anaerobik sindirimde kullanılan karıştırıcıların %60'ının dalgıç karıştırıcılar olduğunu gözlemlemiştir (Krishania *et al.* 2013). %40 raket, uzun şaftlı, merkezi karıştırıcılar veya bunların bir kombinasyonundan oluşmaktadır. Viyana Doğal Kaynaklar ve Fen Bilimleri Üniversitesi tarafından yapılan bir çalışma, ortalama karıştırma süresinin 3-4 saat/gün şeklinde olduğunu ortaya koymuştur. Karıştırma hızı olarak da yüksek katı içeriği için 10-20 rpm uygun olduğu belirtilmektedir. Bu durumda *günlük enerji tüketimi (kWh) = karıştırıcı sayısı * 3-4 saat * giriş gücü (kWh)* şeklinde bir formülle karıştırmada tüketilen enerji miktarını da hesaplamak mümkündür.

2.4 Mikrobiyal Biyokütle

Anaerobik reaktör içinde atık parçalanması süresince *Enterobacter spp.*, gibi fakültatif anaerobik bakteriler karbonhidrat, lipid ve proteinlerden çeşitli asit ve alkollerle karbondioksit ve hidrojen üretir (Michael 2003). Anaeroblar oksijen yokluğunda aktiftir ve bazıları *Streptococcus spp.* gibi anaeroblar ise güçlü asit üreticileridir (Spalkova *et al.* 2009). Anaerobik sindirimde güçlü anaeroblar, metanojenler *Methanobacterium*, *Methanococcus* gibi metan oluşturan bakterilerle asetat, alkol, karbon dioksit ve hidrojeni metan'a dönüştürmek için kullanılır. Biyometanlaştırmada atığın verimli parçalanması için spesifik mikroorganizma guplarına ihtiyaç duyulmaktadır (Vinnerås *et al.* 2006). Anaeroblar, çevrelerinin oksidasyonu indirgeme potansiyeli (ORP) 200 ile 400 mV (milivolt) arasında olduğunda hem hayatta kalır hem de substratı en verimli şekilde parçalamaktadır (Michael 2003). Anaerobik sindirimin mikrobiyal florası analiz edilmiş ve 185 bakteri ve 25 ökaryot filotip hücre bulunmuştur (Vinnerås *et al.* 2006).

2.5 Biyoyakıtlar

Biyoyakıtlar, biyoenerji genel kavramı içinde yer almaktadır. Biyoenerji, henüz canlı organik maddelerden (bitki ya da hayvan kaynaklı biyolojik maddeler, biyokütle) değişik yöntemlerle elde edilen herhangi bir enerji tipine atfedilen bir terimdir ve bu enerji gaz ya da sıvı formda olabilir. Kömür ya da petrol gibi sınırlı olan fosil yakıtlara

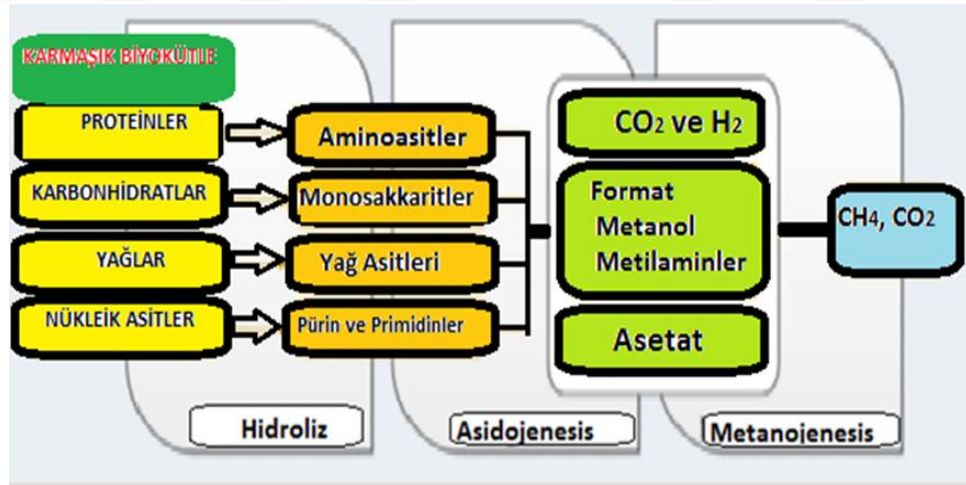
benzemez, yetiştirilen ve hasat edilen bitkilerden ya da çiftlik hayvanlarınca üretilen atıklardan gelen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır (Worldwatch Institute 2007). Bu amaçla biyokütle taşıma, ısınma ve elektrik üretmek için kullanılabilir (Worldwatch Institute 2007). Bu fosil tabanlı olmayan enerji kaynağı, odun olarak ve hayvan dışıklarının kurutularak yakılması şeklinde ısınma ve yemek pişirme şeklinde yüzyıllardır kullanılmaktadır (FAO 2008). Geleneksel olarak organik maddelerden enerji üretme bitkilerin, odunların, yağ bitkileri ve tohumlarının direk yakılması ile sağlanırken, biyoetanol, biyogaz ya da biyodizel gibi sıvı ya da gaz formlarının üretimi ise hayvansal atıkların oksijensiz ortamda fermantasyonu ile biyoyakıtlar oluşturulmaktadır (Worldwatch Institute 2007) ve (FAO 2008). Sıvı biyoyakıtlar saf bitki yağı, biyodizel ve biyoetanol'ü içermektedir. Biyodizel bitki yağlarının esterifikasyonuna dayanmaktadır. Etanol temel olarak şeker, mısır ve diğer nişastalı mahsulden biyoteknolojik olarak elde edilmektedir. Küresel biyoyakıt üretimi ilk olarak etanol den ve onu takip eden biyodizel üretiminden oluşmaktadır. Biyokütleyi biyoyakıtlar'a dönüştürmek için birkaç işlem söz konusudur. İlk nesil biyoyakıtlar kimyasal sentez, hidroliz ve fermantasyon, transesterifikasyon, ekstraksiyon ve soğuk presleme gibi iyi bilinen birkaç işlem aracılığı ile üretilmektedir. En popüler ilk nesil biyoyakıt tipleri; biyodizel, bitkisel yağ, biyoetanol ve biyogazdır (Cushion *et al.* 2010). Biyodizeller, çiftlik hayvan atıkları ile birlikte mısır, palmye, soya fasulyesi, şeker kamışı ve diğer yağ bitkilerinden elde edilen yağların kısa zincirli bir alkol (metanol ya da etanol) ile reaksiyona sokularak üretilen motorine eşdeğer sıvı bir yakıt tipidir (Dağdelen ve Yüksel 2016, Henry 2010, Worldwatch Institute 2007). Son yıllarda mikroalglerden biyodizel üretimi konusunda çalışmalar mevcuttur (Cirik vd. 2011). Biyoetanoller, günümüzde bir yakıt ya da yakıt ilavesi olarak kullanılan etil ya da metil alkolü ifade etmektedir. Dünyada birçok ülkede biyoetanol kullanımı yaygındır ve bazı ülkelerde biyoetanolin araçlarda kullanım zorunluluğu vardır. Biyoetanol üretiminde çeşitli nişasta-şeker tabanlı bitkiler kullanılmaktadır (Bayrakçı 2009, Koçtürk ve Avcıoğlu 2012). Biyoyakıtlara olan ilgi ve yatırım, çevresel yararları ve enerji güvenliğine olan katkılarına rağmen kısmen bir büyüme göstermektedir; ancak yakın gelecekte biyoyakıtlara olan ilgi ve talep öngörülenden daha yüksek olması kaçınılmazdır. Dünya'da Brezilya, Çin, Amerika Birleşik Devletleri ve diğer birçok

ülke (Almanya, Danimarka, Finlandiya gibi Avrupa ülkeleri) biyoyakıt üretim yöntemleri ve platformlarının geliştirilmesine önemli yatırım yapmaktadır (FAO 2008).

2.6 Biyogaz

Biyogaz, “Doğal bir süreç sonrası ortaya çıkan bataklıklarda milyonlarca yıldır mikroorganizmaların, oksijen bulunmayan yada sınırlı oranda oksijen bulunan ortamda kendi metabolik faaliyetlerini sürdürmek için organik ve inorganik maddeleri kullanarak metan, karbondioksit ve eser düzeyde hidrojen, azot ve hidrojen sülfür gazları içeren ürettikleri bir gaz karışımıdır. İşte bu şekilde ortaya çıkan gaza bataklık gazı, gübre gazı veya biyogaz gibi isimler verilmektedir” (Üçgül ve Akgül 2010). Daha basit tanım ile biyogaz, oksijensiz ortamda organik maddelerin parçalanması ile üretilen gaz karışımı olarak ifade edilmektedir. Biyogaz çeşitli organik atıklardan üretilir ve bundan dolayı küçük karbon ayak izi ile önemli bir yenilenebilir enerji potansiyeli sunmaktadır. Yenilenebilir temiz enerji kaynakları arasında temel bileşeni metan (CH₄) olan biyogaz, fosil yakıtların yerini alabilecek bir alternatif olarak görünmektedir (Subhaschandra Singh *et al.* 2017). Tipik biyogaz içeriği genellikle %60-70 metan, %30-35 karbondioksit, %1-2 hidrojen sülfür ve %0,3-3 azot ’dan oluşmaktadır. (Anonymous 2016, Rulkens 2008). Biyogaz, organik madde içeriği yüksek olan hayvansal, bitkisel, şehirsal ve endüstriyel atıklardan üretilmektedir. Bitkisel atıklar içerisinde tarımsal atıklar önemli bir kaynaktır; sap ve saman gibi tahılların kullanılmayan kısımları ile çimen, pirinç, mısır sapsarı, yağ bitkileri (kanola, kolza) gibi atıklar ve orman ürünleri atıkları hayvansal atıklar içerisinde özellikle büyükbaş, küçükbaş ve kümes hayvanı atıkları, mezbaha atıkları şehirsal ve endüstriyel atıklar içerisinde kanalizasyon ve gıda sanayi atıkları, biyogaz üretimi için zengin kaynaklardır (Koca 2007). Temel olarak anaerobik şartlar altında biyo-parçalanabilir materyallerden üretilen biyogazın kompozisyonu kullanılan substrata ve sindirim şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Biyogaz çoğunlukla metan ve karbondioksit’ten bunların yanında azda olsa azot, hidrojen, hidrojen sülfür, amonyak ve su buharı gibi gazlardan oluşmaktadır. Biyogaz oluşumu çeşitli mikroorganizmaların aktivitesi ile 3 aşamada meydana gelmektedir: hidroliz, asidojenesis (fermantasyon olarak da isimlendirilir) ve metanojenesis (Metcalf 2003, Najafpour 2015). Bazı kaynaklar ise anaerobik sindirim işlemini hidroliz,

asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesis kapsayan 4 aşamada tanımlanmaktadır (Vavilin *et al.* 2008). Farklı tür hidrolitik organizmalar, asidojenler ve metanojenler olarak bilinen bir mikrobiyal konsorsiyum biyogaz üretiminden sorumludur. Anaerobik sindirimle biyogaz üretimi Şekil.2.4'de gösterilmiştir. Hidroliz aşamasında lipitler, polisakkaritler, proteinler ve nükleik asitler gibi karmaşık materyaller yağ asitleri, monosakkaritler, aminoasitler, pürinler ve primidinler gibi daha basit ve çözünür bileşenlere parçalanır. Asidojenesis aşamasında (fermantasyonla) asetat, hidrojen, karbondioksit, metan, metilaminler, propionat, butirat vb. üretilir (Metcalf 2003, Madigan *et al.* 2009). Son aşamada metan, iki grup metanojen tarafından üretilir: bunlar asetoklastik (asetat tüketici) ve metanojenlerdir (H_2/CO_2 tüketici). Asetoklastik metanojenler, asetatu metan ve karbon dioksit ayırırken, hidrojen kullanan metanojenler sırasıyla elektron alıcısı ve donör olarak CO_2 ve hidrojeni kullanarak metan üretiminden sorumludur (Metcalf 2003, Madigan *et al.* 2009). Birçok yenilenebilir teknoloji arasında biyometan teknolojisi ticari olarak kendini ispatlamış ve biyokütle işlemede geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Hindistan'da, yaklaşık 4 milyon aile boyu biyogaz tesisi yapılmıştır (Chanakya *et al.* 2009).



Şekil 2.4 Biyogaz üretim (3 aşamalı) şeması (Vavilin *et al.* 2008)

Biyometan işleminde organik atıklar, anaerobik sindirim olarak bilinen O_2 yokluğunda bir dizi mikroorganizma konsorsiyumu tarafından enerjiye (CH_4) ve zenginleştirilmiş gübreye dönüşmektedir (Weiland 2010). Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak

organik maddelerden anaerobik solunum işlemi ile var olan biyogaz, enerji talebinin bir kısmını destekleyebileceği için fosil yakıt kaynaklarının ömrünün uzatılmasında ve çevrenin korunmasında önemli bir rol oynayabilecektir (Li *et al.* 2017). Günümüzde biyogazın önemine ilişkin olarak tüm büyük atık su işleme tesislerinde lağım atıklarının sindirimini sağlamak için anaerobik sindirim üniteleri kurulmaktadır; fakat atık su işleme tesislerinin çoğunda biyogaz hala bir yan ürün olarak düşünülmekte ve biyogaz üretimini en verimli hale getirmek için çalışmalar yapılması gerekmektedir. (Abbasi *et al.* 2011, Venkatesh and Elmi 2013). Metan (biyogaz) temiz bir yakıttır; araçlarda, endüstriyel alanlarda ve güç santrallerinde kullanımının artması yönünde giderek artan bir eğilim söz konusudur (Chynoweth *et al.* 1986). Hammadenin cinsi çoğunlukla biyogaz tesisinin bulunduğu ülkeye ve atık mevcudiyetine bağlı olarak değişmektedir (Veronica 2009). Biyogaza artan ilgi ve teknolojik gelişmelerle fermentasyon süresince çeşitli sıcaklık şartları aracılığı ile işlem modifikasyonu yapılabilmektedir (Johansen *et al.* 2013). Gelişen Dünya’da biyogaz projeleri küçük işletmelere yakıt maliyetlerini düşürerek yardım edebilir, yükselen gıda ve yakıt fiyatlarına ekonomik bir fayda sağlayarak önemini her geçen gün artırmaktadır. Biyogaz, Latin Amerika’nın bazı kısımları ile birlikte Tayvan, Filipinler, Hindistan ve Çin gibi ülkelerde domuz çiftliklerinde küçük ölçeklide olsa uzunca bir süredir kullanılmaktadır (Rodríguez *et al.* 1997). Avrupa Birliği üyesi ülkelerin çoğu Avrupa yenilenebilir enerji direktifi çerçevesinde ulusal yenilenebilir enerji eylem planının bir parçası olarak bir biyogaz yol haritası hazırlanmıştır (EBA 2011). Direktif 2020 yılı ile biyogazdan 63,3 TWh elektrik üretimini planlamakta, bu 2009 yılındaki üretimle karşılaştırıldığında %254’lük bir artışa tekabül etmektedir. Bu hedef başarıya ulaşarak, 2013 yılında Avrupa Birliğinde biyogazdan elektrik üretimi 52,3 TWh olmuştur (Anonymous 2014). Avrupa Birliğinde baştan uca enerji tüketim oranında yenilenebilir enerji oranının 2020 ile birlikte %20 olması hedeflenmektedir. Taşımacılıkta bu hedef yenilenebilir enerji payı %10’dur; ayrıca enerji verimliliği de %20 civarında iyileştirilmesi gereken diğer bir konu olarak üzerinde durulmaktadır. Şu anda tüketilen toplam enerjinin %9’luk kısmı yenilenebilir enerjiden sağlanmaktadır (Anonymous 2011). Söz konusu hedef ve yararların sağlanması adına biyogaz, yenilenebilir enerji hedeflerine ulaşmaya yardım eder: enerji üretiminde (elektrik gibi) kullanılabilir ve biyo-parçalanabilir şehir atıklarından yararlanma anlamında ekonomik ve biyolojik bir dönüşüm süreci ortaya koymaktadır.

Biyogaz üretimi gibi konu başlıklarının dahil edildiği çoklu araştırma metinlerinde biyogaz üretimi (Banks *et al.* 2011, Prade *et al.* 2012), biyogaz üretiminin iyileştirilmesi ve farklı işlem konfigürasyonları için geniş çaplı çalışmalar yürütülmekte ve ciddi yatırımlar yapılmaktadır (Poeschl *et al.* 2012). Türkiye’de 50-65 milyon ton eş-değer petrol/yıl tarımsal atık ve 11.05 ton eş-değer petrol/yıl hayvansal atık üretilmektedir. Bu kadar yüksek bir potansiyele rağmen ortaya çıkan bu organik atıkların sadece %60’lık bir kısmı enerji üretimi için kullanılabilir nitelik sunmaktadır. Doğru yatırım ve AR-GE sayesinde tarımsal ve hayvansal atıkların sunduğu bu enerji potansiyelinin, Türkiye’nin yıllık enerji ihtiyacının %22-27’lik bir kısmını karşılayabilecek düzeyde olduğu değerlendirilmektedir (Doğan 2000).

2.6.1 Biyometan potansiyel testi

Geleneksel, kimyasal ve kolorimetrik yaklaşımlar, kimyasal analizler için reaktan kullanımı, Anthrone ya da Lowry metotları tüm bunlar pahalı olabilmekte çok zaman gerektirebilmekte ve tehlikeli durumlar doğurabilmektedir. Anaerobik biyoparçalanma tipik olarak biyolojik bir test olarak değerlendirilmektedir. Biyokimyasal Metan Potansiyel (BMP) Testi iki değerle; üretim kinetikleri ve anaerobik şartlar altında üretilen en yüksek metan miktarını ifade etmektedir (Hansen *et al.* 2004). Biyokimyasal Metan Potansiyel (BMP) Testi günümüzde tam ölçekli bir anaerobik sindirimi dizayn etmek ve çalıştırmak için kullanılmaktadır. Elde edilen veriler organik yükleme oranı (OYO) ve hidrolik tutulma süresini (HTS) belirlemeye yarar. Ne yazık ki bu test, sadece mikrobiyal işlemleri esas aldığından yaklaşık 30 gün ya da daha uzun bir zaman gerektirdiğinden bio-sindirimi kalibre etmek için kullanılamamaktadır; fakat üretilen metan miktarı ve kullanılan organik madde miktarı arasındaki ilişki konusunda bilgi verir. Bazı çalışmalar matematik modelleri kullanarak bu ilişkiyi başarılı bir şekilde ortaya koymuştur (Nallathambi Gunaseelan 2007, Buffiere *et al.* 2006). BMP değeri, anaerobik biyoparçalanma potansiyeli işareti olarak kullanılabilir ve metan üretim tesislerinde mümkün olduğunca hızlı bir şekilde metan üretim potansiyelinin belirlenmesinde kullanılır. Biyokimyasal Metan Potansiyeli, bir gram uçucu katı’dan (UK) üretilen maksimum metan miktarının deneysel değeridir. BMP, anaerobik şartlarda miktarı bilinen bir atıktan üretilen biyogaz ya da metanı ölçen bir respirometrik

test'tir (Hansen *et al.* 2004). Bazen anaerobik fermentatörleri diyazn etmek ve çalıştırmak için beklenen sindirim kinetikleri, BMP testi ile elde edilmektedir (Buffiere *et al.* 2006). Bunlar mikrobiyal inhibisyonu, aşırı yüklemeyi ve uyumsuzluğu belirlemeye de yardımcı olabilmektedir (Lesteur *et al.* 2010).

2.6.2 BMP testi'nin hassaslığı

BMP test değerleri bazı parametrelere duyarlıdır. Onlardan bazıları sıcaklık, pH, çalkalama/karıştırma şiddeti gibi çalışma şartlarıdır. Sıcaklık ve pH mikroorganizmalar üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Sıcaklık, genellikle mezofilik şartlarda (35°C'de) tutulmaktadır. Termofilik şartlarda (55 °C'de) daha hızlı parçalanmadan kaynaklı metanojenik aktivitede artış yaşanmaktadır (Fountoulakis *et al.* 2004). pH mikroorganizma enzimleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir; onların konfigürasyonlarını ve reaksiyon kinetiklerini etkilemektedir (Chen and Hashimoto 1996, Chen *et al.* 2008). Uçucu yağ asitliğinde (UYA) birikimi düşük pH derecesi meydana getirebilmekte, yüksek pH ise metanojenik aktivite için olumsuz durum yaratan serbest amonyak artışına neden olmaktadır. Bu durum, BMP testlerinde tampon çözeltilere neden ihtiyaç duyulduğunun en büyük göstergesidir. Mikroorganizmalar için mevcut substratın spesifik yüzey alanındaki farklılıklar, parçacık hacmi reaksiyon kinetiği etkilemektedir. Hidroliz oranı, çözünmüş ya da çözünme konumuna gelmiş maddeler için daha yüksektir ve bu yüzey alanındaki artış enzimatik aktiviteyi iyileştirmektedir (Angelidaki and Sanders 2004). Bazı durumlarda büyük miktarlarda lif içeren zayıf sindirilebilir substratların boyutunun düşürülmesi/yüzey alanının artırılması gaz üretimini iyileştirmekte (özellikle bazı bölgelerin enzimatik saldırıya daha savunmasız hale getirecek şekilde yapısal değişiklikten) ve böylece sindirim süresi de düşmektedir (Angelidaki and Sanders 2004). Bu durumda hız sınırlayan aşama olarak görülen hidroliz aşaması daha kısa sürede gerçekleşebilmektedir. Bu yüzden çözünme potansiyeli de BMP testlerini etkilemektedir. Organik maddeler (basit karbonhidratlar, amino asitler, basit lipitler ve uzun zincirli yağ asitleri) ne kadar çok çözünürse o kadar hızlı parçalanabilmektedir. Protein ve lifler gibi karmaşık ve yüksek molekül ağırlıklı yapılar, erişim için hidrolize edilmesi gerekmektedir. Çizelge.2.6'da metan verimi ile ilişkili olan atıklardan bazıları verilmiştir.

Çizelge 2.6 Anaerobik sindirimle elde edilen en yüksek metan veriminde atık tiplerinin karşılaştırılması

| Atık | BMT (SD) (mL CH ₄ /g UK) | Kaynaklar | Atık | BMP (SD) (mL CH ₄ /g UK) | Kaynaklar |
|-------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| Elma pulpu | 306 ^a | (Knol <i>et al.</i> 1978) | <i>Macrocystis</i> | 390-410 | (Chynoweth <i>et al.</i> 1993) |
| Elma bulamacı | 279 ^a | (Knol <i>et al.</i> 1978) | Mango kabukları | 454 (13) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) |
| Atık elma | 317 | (Buffiere <i>et al.</i> 2006) | Karışık gıda atıkları | 472 | (Cho <i>et al.</i> 1995) |
| Kuşkonmaz kabuğu | 219 ^a | (Knol <i>et al.</i> 1978) | Napier çimeni | 357 (13) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) |
| Muz kabukları | 289 (16) | (Buffiere <i>et al.</i> 2006) | Soğan kabukları | 400 (14) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) |
| Arpa | 20 | (Neves <i>et al.</i> 2006) | Portakal kabukları | 297 (26) | (Buffiere <i>et al.</i> 2006) |
| Havuç kabukları | 388 (35) | (Buffiere <i>et al.</i> 2006) | Domuz gübresi | 356 (28) | (Moller <i>et al.</i> 2004) |
| Atık havuç | 418 ^a | (Knol <i>et al.</i> 1978) | Yerelması | 356 (9) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) |
| Sığır gübresi | 148 (41) | (Moller <i>et al.</i> 2004) | Patates kabukları | 390 (25) | (Buffiere <i>et al.</i> 2006) |
| Selüloz | 419 (19) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) | Salata (marul) | 294 (30) | (Buffiere <i>et al.</i> 2006) |
| Narenciye | 473 (11) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) | Testere atığı | 275 (36) | (Moller <i>et al.</i> 2004) |
| Kahve atıkları | 255 | (Neves <i>et al.</i> 2006) | Süpürge darısı | 404 (36) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) |
| Fransız fasulyesi atığı | 343 ^a | (Knol <i>et al.</i> 1978) | Çeşitli Belediye Katı atıkları | 278-410 | (Davidsson <i>et al.</i> 2007) |
| Bahçe pancarı | 231 (8) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) | Ispanak atıkları | 314 ^a | (Knol <i>et al.</i> 1978) |
| Kabuklu yemiş | 390 (13) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) | Saman | 195 (5,9) | (Moller <i>et al.</i> 2004) |
| Üzüm | 231 (15) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) | Çilek | 262 ^a | (Knol <i>et al.</i> 1978) |
| Biçilmiş çim | 388 (35) | (Buffiere <i>et al.</i> 2006) | Domates | 297 (12) | (Nallathambi Gunaseelan 2004) |
| <i>Luminaria sp.</i> | 260-280 | (Chynoweth <i>et al.</i> 1993) | Ağaç atıkları | 260 (5) ^a | (Turick <i>et al.</i> 1991) |

Bu temel olarak dış enzimlerle gerçekleştirilir. Teorik olarak inokulum/substrat oranı sadece kinetikler üzerinde bir etkiye sahiptir ve sadece organik madde içeriğine bağlı olan en yüksek metan verimini etkilememektedir (Nallathambi Gunaseelan 1995, Raposo *et al.* 2004). Çizelge.2.7’de farklı test tipleri ve kullanımlarına ilişkin karşılaştırma ve özetleme yapılmıştır.

Çizelge 2.7 Farklı test tipleri ve kullanımları

| Test | Ölçüm Zamanı | Bilgi ve pratik kullanımları |
|------------------------------------|--------------|--|
| BMP | t>20 gün | Tespit edilebilir toksisite potansiyeli, mevcut bileşen yok. Herhangi bir atık çeşidinin biyobozunurluğunu tahmin etmede kullanılır (Nallathambi Gunaseelan 1997, Turick <i>et al.</i> 1991). |
| Anaerobik Test | saat>t> gün | Tespit edilebilir toksisite potansiyeli, mevcut bileşen yok. Kompostun olgunluğunu (Lasaridi and Stentiford 1998) ve biyobozunurluğunu (BOD ₅ /COD) tahmin etmede kullanılır (Beltra’n <i>et al.</i> 1999, Cossu and Raga 2008, Ponsa <i>et al.</i> 2008). |
| Elemental Analiz | t<1 saat | Biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak parçalanamayan madde ayrımı olmadan, metan potansiyelinin fazla tahmin edilmesi. Bushwell’in formülünü ve bileşen kompozisyon analizini kullanarak BMP tahmini arasındaki karşılaştırma (Hansen 2005). |
| Bileşen kompozisyon analizi | t≈4 gün | Çözünür/çözünmez organik maddelerin tam karakteristiği: karbonhidratlar, proteinler, lipitler, lifler, toplam azot, toplam karbon gibi. Regession modelini kullanarak biyobozunma tahmini. BMP tahmini (Nallathambi Gunaseelan 2007); meyve ve sebze atıkları (Schievano <i>et al.</i> 2008); Belediye Katı Atıklarının tam ölçekli biyogaz tesisinde sindirim ve sindirim öncesi durumu (Davidsson <i>et al.</i> 2007). |
| Piroliz (GC-MS) | t<1 saat | Piroliz ile moleküler kırmanın ilk aşamasını takiben GC-MS. Karbonhidrat, lignin, azot içeriği ve lipit miktarı ve kalitesi karakterize edilir. Bitki, humus ve toprağın biyobozunurluğu (Page <i>et al.</i> 2002); biyoatıkların parçalanma aşamaları (Smidt <i>et al.</i> 2005). |
| UV/UV metot | t≈2 saat | Bant oranları ve bantların varlığı veya kaybolması (Domeizel <i>et al.</i> 2004, Zbytniewski and Buszewski 2005) kullanılarak kompost işleminin izlenmesi. UV spektrumlarını (Castillo <i>et al.</i> 1999, Muret <i>et al.</i> 2000) kullanarak reaksiyon kinetiğini değerlendirebilir ve bulunabilirliği belirleyebilir. |
| NIR | t<1 saat | Kimyasal bileşimi (Karbonhidrat, lipit ve lif gibi.) (Bruno-Soares <i>et al.</i> 1998, Sanderson <i>et al.</i> 1996) tahmin edilebilir. Çöp kütlelerinin ayrışabilirliği (Gillon <i>et al.</i> 1999) tahmin edilebilir. Gaz üretiminin parametreleri hk. Tahmin üretilebilir (Andres <i>et al.</i> 2005). |

NOT: NIR; Yakın infrared spektroskopisi, GC-MS; Gaz kromatografi-Kütle spektroskopisi ve MIR; Orta-infrared spektroskopisi

Bu oran yüksek oranlar için kısa olan lag fazı üzerinde de bir etkiye sahip olduğu bildirilmektedir (Chen and Hashimoto 1996). BMP değerini tespit etmek için farklı atık maddelerin anaerobik sindirimi konusunda çeşitli yayınlar mevcuttur. Bu çalışmalarda gözlemlendiği kadar, metan üretim seviyeleri farklı atıklar arasında muazzam değişebilmekte ve bu durumda organik maddelerin kompozisyonundaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. BMP testleri gibi biyolojik yöntemler çok zaman gerektirmekte ve masraflı olabilmektedir. Diğer teknikler bu iki konu üzerine geliştirilmektedir. Bazı durumlarda, ilgili BMP parametrelerini veren hızlandırılmış respirometrik testler veya temel ve kimyasal bileşime dayalı BMP tahminleri kurulmuştur; fakat bunlar maliyet ve hız terimlerini tatmin edici şekilde tamamen karşılayamamaktadır. Bu nedenle başka yeni yollar araştırılmıştır. MIR (Orta-kızılöztesi spektroskopisi), NIR (Yakın kızılöztesi spektroskopisi) ve UV spektrometre gibi teknolojik teknikler arasında hızlı ölçüm yapan (MIR) ilk olanıdır. En umut verici olan ise NIR spektrometredir. Bu, substratın sindirilebilirliğinin gaz üretim kinetik parametrelerini tahmin etmede başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. NIR spektrometre, gerçekleştirmesi çok kolay ve çok hızlı olması gibi önemli bir avantaja sahiptir. BMP değerinin kinetik parametrelerini önce ve doğru söyleme imkanı tanıyabilmektedir. NIR (Yakın kızılöztesi spektroskopisi), bileşen kompozisyonu ve inhibitör bileşenler (protein miktarı tahminiyle potansiyel amonyak inhibisyonu gibi) organik maddelerin sınıflandırmasında da kullanılabilir. NIR'in dezavantajı kalibrasyon aşamasıdır. Herbir atık kendi kalibrasyon modeline sahip olmak zorundadır ve bir BMP testi bir referans değeri elde etmede hala gerekebilmektedir; fakat NIR bilgisayarlı dalga boyu oranı ile herhangi bir atıktaki değişimleri değerlendirmek için spesifik bir kalibrasyon olmadan kullanılabilir. İkinci yol ise, oksidasyon gibi bir biyoparçalanma işleminde vuku bulan işlemleri gerçekleştirerek ve kabaca benzetmekle BMP tahminini hızlandırmaktır. Piroliz ve UV oksidasyonu ön analiz hazırlığı için metot olarak potansiyel göstermiştir. UV/UV metodu da çok umut vericidir: biyokimyasal işlemlerde aynı olacak reaksiyonun kestirme yollarını gösterir. Bu yüzden biyolojik parçalanma parametreleri foto-kinetik parametreler kullanılarak ifade edilebilmektedir (Lesteur *et al.* 2010).

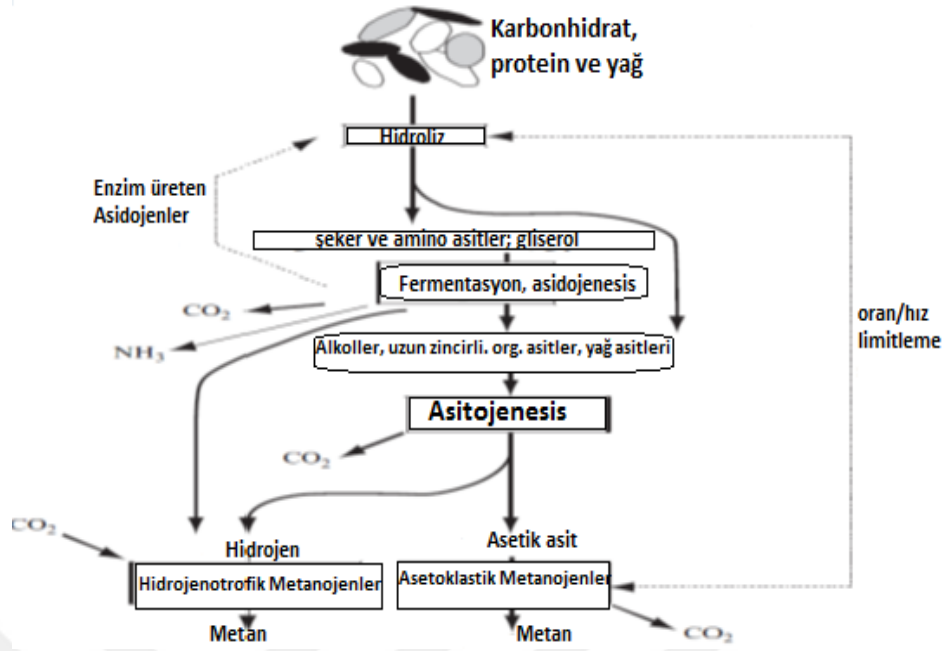
2.6.3 Biyometanlaştırma potansiyeli

Biyometanlaştırma, biyogaz (metan ve karbondioksit karışımı) ürünü ile sonuçlanan organik maddelerin anaerobik bozunması şeklinde doğal bir işlemdir. Hafif ve inorganik elektron alıcılarının (oksijen, nitrat, sülfat ve demir gibi) bulunmadığı veya sınırlanmadığı atık toplama alanları, prinç tarlaları, çökelti ve hayvanların atıkları gibi doğal ortamlarda ortaya çıkmaktadır (Hattori 2008). Anaerobik bozunma işlemi üç ana mikroorganizma grubunun (Hattori 2008, Thauer *et al.* 2008) kombine etkisi ile gerçekleştirilen çok aşamalı karmaşık bir işlemdir: birincil fermantasyon (hidrolitik-asidojenik) bakteri, anaerobik oksitleyici (sentrofik-asetojenik) bakteri ve metanojenik arklar şeklinde kendini göstermektedir. Fermentasyon için mikroorganizmalar biyopolimerleri (lipitler, proteinler, nükleik asitler, karbonhidratlar gibi) çözünür monomere (uzun zincirli yağ asitleri, gliserol, amino asitler, pürinler, primidinler, mono-şekerler gibi) parçalarlar ki daha ileri aşamada kısa zincirli yağ asitleri (bütirat, propionat, asetat gibi), alkoller (etanol ve metanol gibi), hidrojen ve karbondioksit aynı mikroorganizmalar tarafından dönüşüme uğratılır. Kısa zincirli yağ asitleri ve alkoller de proton indirgeyen sentrofik asetojenler tarafından hidrojene, asetat'a, formite ve karbon dioksit'e okside edilir. Bu ara ürünler de metanojenik arklar tarafından son ürün olarak metan'a ve karbon dioksit'e dönüştürülmektedir (Angelidaki *et al.* 2011). Anaerobik bozunma işlemi üç ana mikroorganizma grubunun gerçekleştirdiği hidroliz, fermentasyon ve metanojenesis süreçlerini kapsayan biyometanlaştırma süreci olarak görülmektedir.

1- Hidroliz

Karmaşık biyokütlenin anaerobik sindiriminde hidroliz terimi, karmaşık polimerlerin çözünür monomere dönüşümünü ve geniş bir aralıkta parçalamayı tasfir etmek için kullanılmaktadır. Bu reaksiyonların çoğu karbonhidrat, polipeptit, trigliserid ve nükleik asit hidrolizi gibi gerçek hidroliz işlemleridir; diğerleri (disülfid bağlarının ayrılması) indirgeyici ya da okside edici biyodönüşümlerdir (Sevier and Kaiser 2002). Üç temel birincil substrat (biyopolimerler) karbonhidratlar, lipitler ve proteinler sırasıyla monosakkaritlere, uzun-zincirli yağ asitlerine ve amino asitlere hidroliz olur. Anaerobik

reaktöre atık beslemede bu üç temel substrat karışımı (gübre, tarımsal atıklar, gıda atıkları gibi) ya da karmaşık kompozit bileşikler monomerlerine parçalanmaktadır (Batstone *et al.* 2002, Nopens *et al.* 2009). Hidroliz genellikle ekstraselüler enzimlerin varlığında çok aşamalı bir işlem olarak karşımıza çıkar. Bu enzimler mikrobiyal hücrede bulunur yada ortama salgılanır (Tong and McCarty 1991). Hidroliz, belli organik maddelerin (gübre, lağım çamuru, hasat kalıntıları gibi) parçalanmasında hız sınırlayan bir aşama olarak görülmektedir (Pavlostathis and Giraldo-Gomez 1991). Bu yüzden baştan sona tüm işlem, karmaşık substratın hidroliz oranı olarak tanımlanır. Proses tasarımının amacı karıştırılmış bir metanojenik biyoreaktörde gerekli tutulma süresini belirler. Çok karmaşık bir işlem olmasına rağmen en genel anlamda birinci dereceden bir işlem olarak ifade edilir (Batstone *et al.* 2002). Sınıflandırılması ve tanımlanması zor olan çok çeşitli birkaç sürecin kümülatif bir etkisi olarak varlığını göstermektedir (Eastman and Ferguson 1981). Şekil 2.5’de bu süreç özetlenmiştir. Biyolifler, karbonhidratlar, proteinler ve yağlar olarak sınıflandırılan farklı birincil biyomateryaller için de özel düşünceler vardır. En genel kompozit besleme atık su işleme tesislerinde atık-aktif çamurdur. Bu mikrobiyal malzeme, çürüme ürünleri ve yemden kaynaklanan inert malzemelerin bir karışımıdır (Ekama *et al.* 2007). Çürüme ürünlerinin ve eklerin bozunması genellikle anaerobik işlemlerde sınırlıdır ve bu nedenle atık aktive olmuş çamurun bozunması büyük ölçüde giriş yönündeki özelliklere bağlıdır (Ekama *et al.* 2007). Biyolifler selüloz, hemiselüloz ve lignin karışımıdır (Tong and McCarty 1991). Biyoliflerin bozunması büyük oranda yapılarına ve kompozisyonlarına bağlıdır; yüksek lignin içeriyorsa ahşaptır ve ahşap, monomere erişimi ileri hidroliz aşamaları gerektiren bir materyaldir (Tong and McCarty 1991, Yang *et al.* 2009).



Şekil 2.5 Anaerobik sindirimin anahtar aşamaları (Batstone and Jensen 2010)

Proteinler ve lipitler genellikle et türevi ürünlerde birlikte bulunur. Protein bozunması protein yapısına bağlıdır; yarıçözünür globül proteinler hidrolize daha yatkınken lifli proteinler hidrolize daha dayanıklıdır (McInerney 1988). Lipitler, normal olarak lipazlara hidroliz olan trigliserittir. Lipitlerin hidroliz oranı malzemenin kimyasal yapısına daha az bağlı iken parçacık boyutuna, pH ve yüzey alanı gibi çevresel şartlara daha bağlı olarak değişmektedir (Tong and McCarty 1991).

2- Fermentasyon

Fermentasyon sülfat, nitrat ya da oksijen gibi inorganik elektron alıcılarının yokluğunda organik maddelerin anaerobik dönüşümünü ifade etmektedir. Hidrojen oluşturmak için protein indirgemesi olabilir; fakat bu genellikle fakültatif durumlarda görülmektedir. Fermentasyon, propiyonatın ya da butiratın hidrojen ya da asetat'a bozunmasının aksine anaerobik oksidasyon olarak adlandırılan daha düzgün bir işlemdir. Geniş bir yelpazede bulunan substratlar (monosakkaritler, amino asitler, doymamış yağ asitleri, gliserol ve halojen organikler gibi) fermente edilebilir (Madigan *et al.* 2009). Fermentasyon için biyokütlede en bol bulunan substratlar karbon kaynakları ve aminoasitlerdir. Bu iki kaynağın fermentasyon işlemi tamamen farklıdır, çoğunluğu *Clostridia* ve diğer düşük

GC Gam-pozitif mikroorganizmalardan oluşan çok sayıda mikroorganizma grubu substratlardan yararlanma kapasitesine sahip olup duruma göre her iki substrat'ı da kullanabilme yetisine sahiptirler (Ramsay and Pullammanappallil 2001). Amino asitlerin ve monosakkaritlerin fermentasyonu ortak elementlere sahiptir; çünkü her iki fermentatif işlem göreceli olarak enerji açısından zengin ve hızlıdır; pH ve oksidasyon/indirgeme potansiyeli açısından geniş bir potansiyele sahiptir (Batstone *et al.* 2002, Madigan *et al.* 2009, Ramsay and Pullammanappallil 2001). İki tip fermentasyon vardır: ıslak fermentasyon (%10-25 kuru madde oranı) olan en geniş kullanılan tekniktir (Karagiannidis and Perkoulidis 2009). Kuru fermentasyon (%30-40 kuru madde oranı) olan ise gelişmekte olan bir işlemdir (Lastella *et al.* 2002). Anaerobik parçalanma (sindirim) ya tek aşamada (tüm reaksiyonlar tek bir bölümde yer alır) ya da çoklu aşamada (reaksiyonlar ayrı yer alır) olabilir (Ward *et al.* 2008). Çoklu aşamada anaerobik fermentasyon aşırı yüklenme olmadığından ve karmaşık organik bileşikler parçalandığından, stabil ve her aşamada bakteri zenginliği yüksek olduğundan daha yüksek verime sahiptir (Demirer and Chen 2005). Basit, ucuz ve sindirim oranı kolaylıkla gerçekleşen hammaddenin fermentasyonu sürekli (hem tek hem de çoklu aşamada) ya da kesikli olabilmektedir (Weiland 2006); fakat kesikli işlemin dezavantajlarını biyoreaktör boşaltımı sırasında biyogaz kaybı, biyogaz kalitesi ve veriminde yüksek dalgalanmalar şeklinde ifade edilebilir; ayrıca kesikli işlem biyoreaktör uzunluğunu da sınırlamaktadır (Karthikeyan and Visvanathan 2013). Anaerobik koşullarda fermentasyon süreci; sıcaklık, pH, nem, toksitite, karbon/azot oranı, hidrolik tutulma süresi, karıştırma, güvenlik, yönetim, depolama ve kullanılan teknoloji gibi bir dizi etkenden önemli derecede etkilenmektedir.

3- Metanojenesis

Metanojenik mikroorganizmalar, ark (Archaea) alanı *phylum Euryarchaeota*'a aittir. Metanojenik mikroorganizmaların 5 filogenetik dizini tanımlanmıştır bunlar: *Methanosarcinales*, *Methanobacteriales*, *Methanomicrobiales*, *Methanococcales* ve *Methanopyrales* olarak sıralanmaktadır. Yakın bir zamanda 6. bir dizin; *Methanocellales* tanımlanmış (Sakai *et al.* 2008) ve filogenetik olarak dizinler arasına; *Methanosarcinales* ve *Methanomicrobiales* arasına yerleştirilmiştir. Metanojenik arklar,

metil C₁ bileşenleri, alkoller, hidrojen, formit ve karbondioksit'den ve/veya asetat'dan metan (CH₄) oluşumunu sağlayan anaerobik fermentasyonun son aşamasından sorumludur (Thauer *et al.* 2008). Bunlar, kesinlikle O₂, NO₃⁻, Fe³⁺ ve SO₄²⁻ gibi harici elektron alıcılarının kısıtlı olduğu/olmadığı ortamlarda bol miktarda bulunan anaerobik mikroorganizmalardır. Bu arklar için ortam ve genel yaşam alanları, anoksik deniz ve tatlı su tortulları, geviş getiren memeli ve bazı böceklerin bağırsaklarında, oksijenin erişemediği su altındaki topraklarda bulunurlar. Metanojenler, eşsiz bir enzim ve koenzimlerden oluşan benzersiz bir metabolizma ile karşımıza çıkmaktadır (Deppenmeier 2002). Metanojenik arkların en ilginç özelliği hiçbirinin substrat seviyesinde fosforilasyondan enerji üretememesi ve ATP'nin muhtemel bir proton hareket kuvveti (hidrojenotrofik metanojenler için bir sodyum iyon hareketi) tarafından ortaya çıkarılamamasıdır (Boone *et al.* 1993). Metanojenlerin temel fiziksel karakteristikleri (karbon kaynağı kullanımı, sıcaklık ve gelişim pH aralığı) Çizelge 2.8'de gösterilmiştir. Dikkat çekmeye değer başka bir noktada *Methanosarcinales* (*Methanosaetaceae* hariç) ve *Methanomicrobiales* gibi bazı metanojenler kullandığı karbon kaynağı konusunda çok yönlüdür ve diğerleri ise (*Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methanopyrales* ve *Methanocellales*) daha özelleşmiştir. Sıcaklık tercihinine göre en bilinen metanojenler mezofiliktir ve orta ile aşırı termofilik arkları da vardır. Bir istisna olarak *Methanopyrus kandleri* 110 °C'e kadar gelişim gösterebildikleri bildirilmektedir. Bazı psikrofiller de *Methanosarcina lacustris* (Kendall and Boone 2006) ve *Methanogenium frigidum* (Garcia *et al.* 2006) gibi bildirilmektedir. Çoğu metanojen nötral pH'da (7 civarında) gelişme gösterir. Bazı türler *Methanosarcina baltica* (Kendall and Boone 2006) ve *Methanothermococcus okinawensis* (Whitman and Jeanthon 2006) gibi pH 4-4,5'da gelişim gösterebilmektedirler.

Çizelge 2.8 Metanojenlerin temel fiziksel özellikleri

| Metanojenik Dizi | Karbon Kaynağı | Sıcaklık Aralığı °C | pH Aralığı | Kaynaklar |
|---------------------------|---|---------------------|------------|---|
| <i>Methanosarcinales</i> | Asetat, H ₂ +CO ₂ ,CO, Metanol, Metilaminler, Metilmercaptopropionate, dimetilsülfit | 1,0-70 | 4,0-10,0 | (Kendall and Boone 2006), (Liu and Whitman 2008), (Deppenmeier, (2002), (Cheng <i>et al.</i> 2007), (Thauer <i>et al.</i> 2008) |
| <i>Methanomicrobiales</i> | H ₂ +CO ₂ , Formet, Etanol ^a , 2-Propanol ^b , 2-butanol ^b , silopetanol ^b | 15-60 | 6,1-8,0 | (Garcia <i>et al.</i> 2006), (Liu and Whitman 2008), (Dianou <i>et al.</i> 2001), (Thauer <i>et al.</i> 2008) |
| <i>Methanobacteriales</i> | H ₂ +CO ₂ , CO, Formet, C ₁ -metilleşmiş bileşikler ^c | 20-88 | 5,0-8,0 | (Bonin and Boone 2006), (Liu and Whitman 2008), (Thauer <i>et al.</i> 2008) |
| <i>Methanococcales</i> | H ₂ +CO ₂ , Formet | <20-88 | 4,5-9,8 | (Whitman and Jeanthon 2006), (Liu and Whitman 2008), (Thauer <i>et al.</i> 2008) |
| <i>Methanopyrales</i> | H ₂ +CO ₂ | 84-110 | 5,5-7,0 | (Kurr <i>et al.</i> 1991), (Huber and Stetter 2001), (Liu <i>et al.</i> 2010) |
| <i>Methanocellales</i> | H ₂ +CO ₂ , Formet | 25-40 | 6,5-7,8 | (Sakai <i>et al.</i> 2008) |

NOT: ^a Sadece *Methanogenium sp.* için; ^b Sadece *Methanoculleus sp.* ^c Sadece *Methanosphaera sp.*

Methanosalsum zhilinae (Kendall and Boone 2006) ve *Methanothermococcus thermolitotrophicus* (Whitman and Jeanthon 2006) gibi türler alkali toleranttır ve pH 9,8-10 gibi gelişim göstermektedir. Anaerobik çevrede metan üretimi 3 temel yolla gerçekleşmektedir (Conrad *et al.* 2010, Deppenmeier 2002, Liu and Whitman 2008). Bunlar: asetiklastik metanojenler asetat'ı metana dönüştürür hidrojenotrofik metanojenler karbondioksiti metana dönüştürür ve metilotrofik metanojenler metilleşmiş C₁ bileşenlerini (metanol, metilaminler, metilmercaptopropionat ve

dimetilsülfid gibi) metana dönüştürmektedir. Hidroliz ve asidojenesis'den sorumlu mikroorganizmalar fakültatif ve zorunlu anaerobik bakterilerdir. Anaerobik sindirim ünitelerinden *Clostridium*, *Peptococcus*, *Bifidobacterium*, *Desulphovibrio*, *Corynebacterium*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus* and *Escherichia coli*'yi kapsayan bazı bakterilerin izolasyonu olduğu bildirilmiştir (Sun *et al.* 2015, Metcalf 2003, Tsapekos *et al.* 2017). Daha önce sözü edildiği gibi metan üretimi iki grup metanojen tarafından gerçekleştirilmektedir: Metanojenlerin topluluk bileşimi ruminant hayvanın midesinin mikrobiyal konsorsiyumuna benzemektedir. *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus*, *Methanothrix* ve *Methanosarcina* anaerobik sindirimle metan üretimine hizmet eden temel mikroorganizmalardır (Metcalf 2003, Stronach *et al.* 1986). Metanojenlerin tamamı gelişmek için redoks potansiyeli -300 mV altında olan zorunlu anaeroblardır (Metcalf 2003, Stronach *et al.* 1986). Oksijene karşı çok hassastırlar hidrojen ve karbondioksit varlığında çok iyi gelişirler. *Methanosarcina* ve *Methanothrix* asetatı metan ve karbondioksite dönüştürebilen sınırlı sayıdaki mikroorganizmalar arasındadırlar, diğerleri hidrojen kullanan metanojenlerdir (Sun *et al.* 2015, Metcalf 2003, Stronach *et al.* 1986).

2.7 Biyogazın Fiziksel Özellikleri

Anaerobik parçalanma ile üretilen biyogaz, hacimce temel olarak metan (CH_4 -%60), karbondioksit (CO_2 -%40) ve nispeten küçük oranlarda hidrojen sülfür (H_2S), hidrojen (H_2), azot (N_2), karbon monoksit (CO), oksijen (O_2), su buharı (H_2O), diğer gazlar ve çeşitli organik bileşiklerin buharlarından oluşmaktadır (Surroop and Mohee 2011). Biyogaz $1,3 \text{ kg/m}^3$ yoğunluğa sahiptir ve tutuşma sıcaklığı $650-750$ °C'dir. Metan (CH_4) hacmi $> \%45$ olduğu zaman yanıcıdır (Deublein and Steinhauser 2008). Metanın kalori değeri $21-24 \text{ MJ/m}^3$ arasında ya da yaklaşık 6 kWh/m^3 ısı veya 2 kW/m^3 elektrik enerjisi sunmaktadır. Bu enerji; yemek pişirme, ısınma, aydınlatma ya da elektrik enerjisi üretmede kullanılmaktadır (He 2010). $1,0 \text{ m}^3$ saf biyogazın enerji içeriği $1,1 \text{ L}$ benzin, $1,7 \text{ L}$ biyoetanol ya da $0,97 \text{ m}^3$ doğal gaza eşittir (Rajendran *et al.* 2012). 1 kg metanın ısıtma değeri ($55,5 \text{ MJ/kg}$), biyogazın kompozisyonuna bağlı olup $1,2 \text{ kg}$ dizel ya da $3,7 \text{ kg}$ ağaca karşılık gelmektedir (Fountoulakis *et al.* 2010). 1 m^3 biyogazın sağladığı ısı miktarı yaklaşık $4700-5700 \text{ kcal/m}^3$ 'dür. 1 m^3 biyogaz; $0,62$ litre gazyağı,

1,46 kg odun kömürü, 3,47 kg odun, 0,43 kg bütan gazı, 12,3 kg tezek ve 4,70 kWh elektrik enerjisine eşdeğer enerji sağlamaktadır. 1 m³ biyogaz; 0,66 litre motorin, 0,75 litre benzin veya 0,25 m³ propana eşdeğer yakıt miktarlarıdır (Anonim 2014c).

2.7.1 Biyogazın metan içeriğinin yükseltilmesi

Anaerobik sindirimden üretilen biyogaz ağırlıklı olarak metan (%55–65), karbondioksit (%30–35), su buharı, birkaç ppm H₂S ve diğer iz miktarda gazlardan oluşmaktadır (Noorollahi *et al.* 2015, Zhao *et al.* 2010). Biyogazın ısı verme kapasitesi yaklaşık olarak 5300 kcal/m³ (600 BTU/ft³)'e karşılık gelmektedir (Noorollahi *et al.* 2015). Bu ısıtma değeri metan içeriği ile ilişkilidir ve CO₂ değeri arttıkça ısıtma değeri düşer. Biyogazın ısıtma değeri CO₂ içeriği azaltılarak %30 iyileştirilebilmektedir (Trehan 1990). Isıtma değerindeki azalmaya ilave olarak biyogazda CO₂ varlığı arttıkça üretilen biyogazın ekonomik kullanımı da sekteye uğramaktadır. Jeneratör motorlarının ve dizel motorların bazı mekanik bileşenlerini paslandırdığı için hidrojen sülfid (H₂S) izleri de biyogazdan uzaklaştırılması gereken diğer bir safsızlık unsurudur (Zhao *et al.* 2010, Trehan 1990). Yakıt olarak kullanmak ve çevresel şartları karşılamak (ISO: TC 25 gibi) için CO₂ ve H₂S, biyogaz'dan uzaklaştırılarak biyogaz rafine edilmelidir. Biyogaz'dan CO₂ ve/veya H₂S'ü uzaklaştırmak için mevcut yöntemleri; alkali ve amin çözeltileri, su ve polietilen glikol yıkama, basınç salınım adsorpsiyonu, membran filtrasyonu, kriyojenik ayırma ve biyo-filtre kullanımını kapsamaktadır (Zhao *et al.* 2010). H₂S, Demir oksit ve demir yataklarından geçirilen biyogaz içinden tutularak uzaklaştırılabilmektedir (Trehan 1990). Bu biyogaz saflaştırma tekniklerinin herbiri kendi içinde güçlü ve zayıf taraflara sahiptir. Bunları; mali imkanlar, sağlamlık, yerinde biyogaz saflaştırma olasılığı ve çevresel etkiler şeklinde sıralayabiliriz. Son yıllarda biyogazı saflaştırmak için yeşil teknolojiler ve çevresel uygulamaları geliştirmek gibi birkaç atılım yapılmıştır. Biyogazdan CO₂'in uzaklaştırılması ve aynı zamanda O₂ üretimi gibi yeni bir konsept ile micro alg kullanımı fikri doğmuştur. Heubeck *et al.* (2007) alg göleti kullanarak biyogazdan CO₂ temizliği üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu yöntem, tamamen doğal olarak biyogazı CO₂'den saflaştırmayı sağlamaktadır. Anaerobik sindirimle üretilen biyogazın ekonomik kullanılabilirliğinin artırılması, saflaştırılması ve metan içeriğinin yükseltilmesi ile sağlanmaktadır.

2.7.2 Biyogaz tesisi ve depolama

Günümüzde, metan ve karbondioksit'in dahil olduğu önemli miktarda sera gazı özelliği gösteren bu gazların depolanması/salınması konusunda küresel bir endişe söz konusudur. Bu gazların atmosfere salınımı durumunda özellikle de etkisi CO₂'ye nazaran 23 kat daha güçlü olan CH₄, küresel ısınma adı verilen iklimsel felaketlerin en büyük sorumlularındandır (Kampanatsanyakorn *et al.* 2013). Sera etkisine katkısı olmaksızın karbon içeren atıkların ortadan kaldırılması imkansız olmasına rağmen, bu gazların yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak depolanması bu etkiyi önemli ölçüde azaltabilmektedir. Organik atıkların anaerobik sindirimi aracılığı ile biyogaz üretimi son yıllarda etkileyici bir ilerleme kaydetmiştir. Hayvan gübreleri için daha önce sözü edilen eksiklikler nedeniyle, çiftliklerde gübre olarak kullanmak yerine anaerobik sindirimle daha gelişmiş bir şekilde kullanımı söz konusudur. Lignoselülozik atıklarla hayvan gübrelerinin anaerobik sindirimi, verimli biyogaz üretimi ve çevreyle dost uygulamalar için umut verici bir yoldur. Bu görüşten hareketle anaerobik eş-sindirim kararlılığı ve performansını iyileştirmek için şimdiye dek çok fazla çalışma yürütülmüş ve yürütülmeye devam etmektedir. Rafine işleminden sonra üretilen biyogaz, değerli fosil yakıtların kullanımında muazzam bir tasarruf sağlayarak araç motorlarında, elektrik jeneratörlerinde ve ısıtmada kullanılabilir. Lignoselülozik atıklarla hayvan gübrelerinin anaerobik eş-sindirim aracılığı ile biyogaz üretimi için bir çok araştırma gerçekleştirilmesine rağmen üretilen gazların çok azının rafine edilmesi, saflık derecesinin yükseltilmesi ve üretim maliyetinin düşürülmesi adına yapılmıştır. Saflaştırılan gaz, çiftliklere verilirken anaerobik sindirimin ekonomik imkanları da sunulmuş olur. Anaerobik eş-sindirim teknolojisinin ticarileştirilmesinin koşullarından biri, hayvancılık ve tarım çiftliklerinin mümkün olduğu kadar yakın konumlandırılması önemlidir; böylece büyük miktarda lignoselülozik atıklara ve hayvan gübresine erişim kolaylaşmaktadır. Yoksa devasa miktarda biyokütle atıklarının toplanması, taşınması ve iletilmesinin maliyeti işlemin ekonomik olarak gerçekleştirilebilmesine taş koyan önemli bir girdi olarak karşımıza çıkacaktır. Bir işleme tesisinin kombinasyonu kombine ısı ve güç üretim birimlerinin entegrasyonu ile aynı tesis içinde biyokütlenin etkin ve verimli bir şekilde dönüşümünün sağlanması, ısı ve elektrik üretimi gibi işletmeye sermaye sağlayan üretim çeşitlendirilmesi ile sağlanabilir. Bu tür tam ölçekli

tesislerin sayısı her geçen gün artmaktadır (Raven *et al.* 2007); fakat bu tesislerin çoğu lağım çamuru ve lignoselülozik atıkları işleyen Belediyelere entege tesisler şeklindedir (Rintala and Järvinen 1996, Cavinato *et al.* 2013). Tarımsal ve hayvansal atıkların birlikte işlendiği biyogaz tesisleri diğerlerine nazaran daha nadirdir. Lignoselülozik atıklarla hayvan gübresini işleyen tam ölçekli tesislerden biri de Maron-Venedik/İtalya'da bulunmaktadır (Cavinato *et al.* 2010). Tesiste 140 ton tarımsal atık ve katı gübre karışımı ile 25 m³ sıvı gübre termofilik şartlarda hergün işlenmektedir. Bu tesiste geleneksel sabit çatılı reaktör kullanılmakta ve hidrolik tutulma süresi anaerobik eş-sindirim için optimum 34 gün olarak belirlenmiştir. Her ne kadar endüstriyel atıklardan anaerobik eş-sindirim tesislerinin sayısı sınırlı olsada, organik atıkların yönetimi için en iyi ve uzun vadeli çözüm olarak anaerobik sindirim reaktörleri görülmektedir. Anaerobik sindirim teknolojisini kullanmak ekonomik ve çevreyle dost uygulamalar arasında olduğu sürece gelecekte daha da büyümeye ve daha büyük yatırımlar çekmeye devam edecektir (Neshat *et al.* 2017).

2.8 Biyogaz Üretimi

Biyogaz, anaerobik sindirimle tarımsal atıklar, hayvansal atıklar, lağım atıkları ve şehir atık suları gibi organik maddelerin fermantasyonu ile elde edilmektedir. Anaerobik sindirim organik maddelerin metan ve karbondioksite oksijen yokluğunda parçalanması işlemi olarak tanımlanmaktadır (Klass 2004). Bu işlem 4 aşamada gerçekleşmekte ve bunlar: 1) Hidroliz, 2) Asitleştirme (asidojenesis), 3) Sirkeleştirme (asitojenesis) ve 4) Metanlaştırmadır. Şekil 2.6'da hidroliz aşamasında lipitler, proteinler ve karbonhidratlar gibi karmaşık moleküller şeker, uzun hidrokarbon zincirli yağ asitleri ve aminoasitler gibi daha basit organik maddelere dönüştürülür. Sonra ki asitleştirme (asidojenesis) aşamasında bu organik maddeler karbondioksit, hidrojen ve uçucu yağ asitlerine dönüştürülür. Sirkeleştirme (asitojenesis) aşamasında uçucu yağ asitleri hidrojen, karbondioksit ve asetik aside dönüştürülür. Son aşamada ise hidrojen, karbondioksit ve asetik asit metanojenlerin faaliyetleri sayesinde metan üretmek üzere ayrılmaktadır (Abatzoglou and Boivin 2009, Demirbas and Balat 2009, Kao *et al.* 2012, Ramaraj and Dussadee 2015, Salminen and Rintala 2002). Anaerobik fermantasyon işlemi 30–35 °C'de aktive olan mezofilik bakterilerce icra edilirken 55 °C'de termofilik bakterilerce

de söz konusu işlem icra edilebilmektedir; fakat biyogaz üretiminin sürdürülebilirliği 55 °C'nin üzerinde azalmaktadır (De la Rubia *et al.* 2002). Araştırmalar göstermiştir ki; optimum biyogaz üretimi için C/N oranı 25-30 arasında değişmektedir (Al-Juhaimi *et al.* 2014, Dioha *et al.* 2013, Okonkwo *et al.* 2016). Hidroliz aşaması sonraki aşamalar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Eğer biyo-parçalanma düzgün bir şekilde gerçekleşmezse arzulanan C/N oranı elde edilememektedir (El-Hinnawi and Biswas 1981).



Şekil 2.6 Biyogaz üretim aşamaları (Abatzoglou and Boivin 2009, Demirbas and Balat 2009, Kao *et al.* 2012, Ramaraj and Dussadee 2015, Salminen and Rintala 2002)

Gaz üretim verimliliğinden emin olmak için lignin içeriği de önemlidir; çünkü lignin anaerobik şartlarda sindirilemez (Koch *et al.* 2010). Lipit ve protein içeriği düşük sığır gübresinden beklenen metan verimi lignin içeriği arttıkça daha düşük olmaktadır (Jablonski *et al.* 2015). Azot mevcudiyeti biokütle sentezi için talep edilen miktarı aştığından fazlası amonyum iyonları şeklinde ortama salınır. Amonyum azotu konsantrasyonundaki artış amonyak varlığı ile ilişkilendirilen bir inhibasyona yol açabilmektedir (Jablonski *et al.* 2015). Bohdziewicz *et al.* (2012) tarafından ortaya konmuş bir çalışmada fermantasyon süresi 8 gün olarak yapılmış ve biyogaz üretimi 0,545 m³/kg olarak sonuçlanmıştır. Anaerobik sindirim (parçalanma) işleminde hem biyogaz verimini artırmak hem de olası hatalardan kaçınmak için farklı tip atıkların işleme dahil edilmesinde yarar vardır. Bu amaçla endüstriyel atık çamur ve hayvansal atıklar karıştırılarak biyogaz üretim sürecine dahil edildiğinde biyogaz veriminde artış yaşanmıştır (Noori *et al.* 2015). Substrat'ın çözünürlüğünü artırmak ve lignoselülozik maddelerin hidrolizini kolaylaştırmak için çeşitli fiziksel, kimyasal ve enzimatik ön

işlemler gerekmektedir. Diğer taraftan da anaerobik sindirim'in, organik bileşikleri düşük uzaklaştırma verimi ve uzun tutulma süresi gibi bazı dezavantajlara sahip olduğu bildirilmektedir (Lastella *et al.* 2002).

Biyogaz kompozisyonu substrat kompozisyonuna ve operasyon parametrelerine bağlıdır; ancak tipik kompozisyonu %50–75 CH₄, %25–50 CO₂ ve %1–15 diğer gazlar (su buharı, H₂S ve NH₃ gibi) şeklinde ifade edebiliriz (Surendra *et al.* 2014). Karbon kaynakları ve diğer besin öğeleri (azot, fosfor ve sülfür) arasında dengeli bir oran substrat konsantrasyonu için çok önemlidir. Substratta optimum C/N oranı 15-45 arasında değişmektedir. Daha yüksek C/N oranı reaksiyon derecesini düşürebilir, daha düşük değerler ise amonyak inhibisyonuna sebep olabilmektedir (Rajendran *et al.* 2012, Gunnerson and Stuckey 1986). Çoğu metanlaştırıcı bakteri 6,7–7,5 pH aralığında geliştiğinden nötr pH değeri biyogaz üretimi için uygundur. Toplam katı konsantrasyonu (%TK) %2-15'den (düşük katı oran anaerobik sindirim) %15-40'a (yüksek katı oran anaerobik sindirim) değişebilmektedir. Bu değişimin nedeni reaktör içindeki organik madde-sıvı oranının zamanla azalması, bir diğer nedeni istenen biyogaz üretimine ulaşmak için daha büyük bir reaktöre ihtiyaç duyulmasıdır. Karıştırma da biyogaz üretimi için başka bir anahtar faktördür. Aşırı karıştırma performansı azaltır ve karıştırma olmadığında köpük ve katı çökmesi gözlenmektedir (Rajendran *et al.* 2012). Köpük biyogaz salınımını ve toplanmasını engeller ayrıca inert katı çökmesi reaktör ömrünü kısaltmaktadır. Üstelik karıştırma olmaksızın bakteri ve substrat arasında temas seyrekleşmektedir. Sıcaklık aralıkları, farklı metanojenik mikroorganizmaların yani psikrofilik (< 25 °C), mezofilik (30–40 °C) ve termofiliklerin (50–60 °C) optimum gelişim sıcaklıklarına göre sınıflandırılmaktadır (Gunnerson and Stuckey 1986). Genellikle yüksek sıcaklık, daha hızlı reaksiyon oranı ve artan biyogaz üretimi ile sonuçlanır. Bu yüzden daha yüksek sıcaklıklarda daha düşük hacimler gerekmektedir. Anaerobik sindirim yavaş seyreden bir indirgeme işlemidir ve mikroorganizmaların yeni bir ortama uyum sağlayabilmesi bile birkaç gün alabilmektedir. Ani sıcaklık değişimleri, organik ya da hidrolik aşırı yükleme, antibiyotik ya da amonyum gibi inhibitörlerin varlığı inhibisyona sebep olabilmektedir (Gunnerson and Stuckey 1986). İki veya daha fazla bir substrat karışımının amaçlanan anaerobik sindirimi olan anaerobik eş-sindirim, besin dengesini (C/N oranı) geliştirir ve

daha dengeli bir kompozisyon içeriği ile besleme stoğu sağlayarak, bakteriyel gelişimi optimize eder. Bunun sonucu olarak biyogaz üretimi ve verimin de önemli artış sağlanmaktadır (Rajendran *et al.* 2012).

2.9 Biyogaz Üretiminde Biyokütle Uygulanan Önlemler

Önlemler mikroorganizmaların substrata erişimini kolaylaştıran hayati bir faktördür. Önlemler aşaması kirletici organik fraksiyonu azaltarak metan dönüşümünü iyileştirmek için önemli bir adım olarak görülmektedir. Ön işlemler metotları: fiziksel, kimyasal ve biyolojik önlemler şeklinde 3 temel kategoriye ayrılmakta ve aynı zamanda bu önlemlerin kombinasyonu da bu amaçla kullanılabilir. Bunlar arasında fiziksel/mekanik biyokütleyi parçalamak ve yüzey alanını artırmak için etkili olduğu bildirilmektedir (Passos *et al.* 2014a,b, Yukesh *et al.* 2017). Isıl ve mikrodalga önlemleri en genel ve en etkili önlemler tipleri arasında bulunmakla birlikte sürekli reaktör tiplerinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Önlemler metotları, atık tipine ve özelliğine önemli derecede bağlı olarak değişmektedir (Schwede *et al.* 2013, Uma *et al.* 2012, Eswari *et al.* 2017, Kavitha *et al.* 2018). Mekanik önlemler metotlarından öğütme, ezme ve doğrama biyokütlenin yüzey alanını artırarak anaerobik sindirim mikrobiyal florası için substrat serbest kalmasını sağlamaktadır (Tamilarasan *et al.* 2017). Selüloz gibi hidrolitik enzimlerin kullanılması, mikrobiyal inokülasyonun değiştirilmesi, anaerobik sindirimin inhibitörlerine veya fermantasyon ürünlerine karşı mikrobiyal direncin geliştirilmesi gibi bazı biyolojik önlemler seçenekleri, büyük ölçüde daha iyi anaerobik sindirim performansı elde etmek için yakından takip edilmekte ve üzerinde önemle çalışılmaktadır (Nielsen and Heiske 2011, Sutherland and Varela 2014). Biyolojik önlemlerin düşük girdi maliyeti sayesinde biyokütlenin önlemlerini düşük maliyetle sonlandırdığı da ileri sürülmektedir (Kavitha *et al.* 2017). Enerji maliyeti'nin düşük olması ve uygulama kolaylığının yanında etkili olması nedeniyle çalışmamızda mikrodalga önlemler uygulaması kullanılacaktır. Sözü edilen kimi önlemler metotları pratik uygulamalar için ekonomik olarak uygulama vasfını taşımamaktadır. Örneğin mekanik önlemler yüksek enerji girdisi gerektirmekte; kimyasal önlemler kalıntı şeklinde bulaşmalara sebep olmakta ve biyolojik önlemler sıcaklık ve kararlılık kontrolü gibi karmaşık işlemler gerektirmektedir (He *et al.* 2014, López González *et al.*

2014). Yüksek sıcaklıklar, (180 °C – 210 °C) biyoyakıt üretimini kolaylaştırmak (özellikle biyoetanol) için geniş bir şekilde uygulanmasına rağmen biyogaz fermantasyonu için uygun değildir ve daha düşük sıcaklıklar (< 120 °C) optimal olduğu değerlendirilmektedir. Bu bağlamda kimyasallardan kaçınma, düşük basınç gereksinimi ve düşük enerji girdisi gibi birkaç potansiyel avantaj sağlanabilmektedir (Hu and Ragauskas 2012, Merali *et al.* 2015). Herbir substrat kendi biyoparçalanma özelliklerine sahip olduğundan anaerobik sindirim için önışlem, substratın özgülüğü düşünülerek özellikle seçilmiş olmalıdır. Biyogaz üretiminde kullanılan genel önışlem tipleri (ısı önışlem, mikrodalga önışlem, ultrasonik önışlem, kimyasal önışlem ve biyolojik önışlem) sırasıyla aşağıda açıklanmıştır.

2.9.1 Fiziksel önışlem

Fiziksel önışlem metotları, önışlem süresince kimyasal ya da mikroorganizmaların (biyolojik) kullanılmadığı metotları ifade etmektedir. Bu amaçla kullanılan su, sıvı ya da gaz hali bir kimyasal işlem olarak değerlendirilmemektedir. Öncelikle gelişmiş fiziksel önışlem teknikleri ufalama (öğütme ve parçalama gibi), buhar-nüfuzu (otohidroliz), sıcak su önışlemi (hidrotermoliz), sıkma ve ışınlama (ultrason/mikrodalga) şeklindedir. Sharma *et al.* (1988) tarımsal (buğday samanı, pirinç samanı, yapraklar ve otlar gibi) ve orman atıklarından biyogaz üretiminde parçacık boyutunda 30 mm'den 0,088 mm'e azalma olduğunda artış olduğunu; fakat 40 ile 0,088 mm arasında biyogaz veriminde önemli bir artış olmadığını bulmuşlardır. Test edilmiş parçacık boyutu 0,5-1 ve 2 cm olduğunda yulafın biyogaz veriminin değişmediği, oysa 1 cm parçacık boyutunun ot samanı ve yonca için ideal olduğu sonucuna varılmıştır (Kaparaju *et al.* 2002). Mekanik önışlem, öğütme, ufalama ve yontma gibi çeşitli işlemlerin kompozisyonundan oluşmaktadır. Mekanik önışlem'in birinci amacı biyokütleyi yukarıda sayılan çeşitli işlemlerle parçalayarak yüzey alanını artırmak ve sonraki süreç için biyokütleyi daha uygun hale getirmektir (Torres and Lloréns 2008). Bu mekanizma ile yüzey alanı büyütülerek anaerobik mikroorganizmaların substrata erişimi artırılır ve anaerobik sindirim işlemi daha verimli hale getirilir (Elliot and Mahmood 2012, Skiadas *et al.* 2005). Bazı çalışmalar parçacık boyutunun, mikroorganizmaların substrat kullanım oranı ve metan üretim hızı ile ters orantılı olduğunu göstermiştir (Esposito *et*

al. 2011). Tarımsal mahsul atıklarının parçacık boyutunda azalma, hidroliz için substrat mevcudiyetini artırmaktadır (Ward *et al.* 2008). İlginç olarak liflerin kesilmesinin değil kırılmasının yüzey alanını arttırarak anaerobik sindirim performansını pozitif etkileyen bir mekanizma olduğu bildirilmiştir (Hartmann *et al.* 2000). Ultrasonik dalgalar hücre bitki duvarlarını yıkmak için son yıllarda kullanılmaktadır. Ultrason dalgalarının kullanımı çözünür maddeyi arttırabilmekte ve mikroorganizmaların besin öğelerine erişimini önemli derecede kolaylaştırmaktadır. Besin öğelerinin mevcudiyetini arttırmak mikroorganizmaların substratları daha hızlı tüketmesini teşvik etmekte ve hidrolik tutulma süresini düşürebilmektedir. Kolay, hızlı ve etkili uygulamalarına rağmen ultrasonik titreşim jeneratörünün pahalı olması ve yüksek enerji tüketim maliyetleri gibi dezavantajları da söz konusu olmaktadır (Taherzadeh and Karimi 2008, Tiehm *et al.* 1997).

2.9.2 Isıl önışlem

Isıl önışlem organik maddelerin çözünürlüğünü arttırmak için kullanılır, organik maddeleri oluşturan büyük zincirlerin daha basit kısa zincirlere parçalanmasını sağlar. Bu durum, basit kısa zincirli öğelere mikroorganizmalarca erişimi ve kullanımı artırarak biyogaz üretimi ve verimini yükseltici rol oynamaktadır. Isıl ön işlemden, sıcaklık aralığının 50 ile 250 °C arasında olduğu belirtilmektedir (Jain *et al.* 2015). Isıl ön işlemin önemli derecede biyogaz üretimini arttırması beklenmektedir; fakat son çalışmalar ısıl ön işlemin verimliliğinin atık tipine, sıcaklığa ve işlem süresine bağlı olduğunu göstermiştir. Bu söz konusu şartlar, enerji tüketimi ile biyogaz üretimi arasındaki farkları belirleyecek ve tartabilecek prensip faktörlerdir. Üretim sürecine bu farkın büyüklüğü yön verecek ve iyileştirmeler konusunda ipucu sunacaktır. Isıl ön işlemin (160 °C’de 6,2 bar basınçta) uygulanmış ve uygulanmamış çalışmalar arasında bir karşılaştırma yapıldığında, biyogazın %55-%63 aralığında olan CH₄ içeriğinde önemli bir farkın olmadığı bulunmuştur (Tampio *et al.* 2014, Bougier *et al.* 2008). Isıl ön işlemlerle oluşan maddelerde reaksiyon bileşeni işlem sürecine inhibitör etki göstermekte, toksin ve zor çözünebilir olmaktadır (Tampio *et al.* 2014). Yüksek sıcaklıkta organik madde çözünürlüğünde artış, yüksek NH₃ uçuculuğu, lipid parçalanması ve maddelerde bileşeni oluşumu ile yakından ilişkilidir (Tampio *et al.* 2014). Isıl önışlem, ısıl enerji

uygulayarak biokütlenin fiziksel parçalanma şekli olarak düşünülmektedir. Isıl önışlem süresince uygulanan ısıl enerji biokütle yapısının kimyasal bağlarını parçalar; hücre zarını saran hücre duvarını ve hücre zarını parçalayarak hücre içi bileşenlerin sulu ortama salınmasına neden olmaktadır (Kavitha *et al.* 2014). Organik sıvı fraksiyona uygulanan sıcaklıklar 50 °C ile 270 °C arasında değişmektedir; fakat optimum sıcaklık substratın karakteristik özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin mikro alg biokütlesinin 55 °C ile 170 °C aralığında ısıl işlemler uygulandığında daha yüksek bir metan verimi sağlandığı bildirilmiştir (González-Fernandez *et al.* 2012a, Passos *et al.* 2013). Passos *et al.* (2014a,b) ısı girdisi tabanlı ısıl önışlemin üç kategoriye (düşük sıcaklık ısıl etki, hidrotermal önışlemler ve buhar nüfuzlu ısıl önışlemler) ayrıldığını bildirmişlerdir. Sıcaklık, biokütlenin bozulmasında önemli bir rol oynamaktadır ve biyokütlenin tipine bağlı olarak anaerobik biyo-parçalanma sürecinde metan üretiminde artış sağlamaktadır (Yukesh *et al.* 2017).

Isıl önışlemler çoğu durumda otoklavlarda gerçekleştirilmektedir. Basınçlı pişiricilerde (oto hidroliz) ya da ceketli reaktörlerde (laboratuvar ölçeğinde) kuru substratlara işlemlerden önce su ilavesine ihtiyaç duyulmaktadır. Anaerobik sindirim için besleme stoğu olarak lağım suyu kullanıldığında ısıl ön işlemin viskoziteyi azalttığı görülmüştür (Carrère *et al.* 2010). Lignin ya da hemiselülozun çözünmesi ile üretilen fenolik bileşikler metanlaşmaya, maya ve bakteri gelişimine inhibitör ya da toksin etkiler göstermektedir. Termal önışlemler genellikle etkinliğini artırmak için asit ya da alkali ilavesi ile birlikte gerçekleştirilmektedir. Besleme stoğu'nun sanitasyonu, yüksek sıcaklıklar uygulanarak patojenlerin yok edilmesi ile sonuçlanan termal ön işlemin ileri bir avantajlı şeklidir. Bu etki özellikle depolamada ve doğru bir ön-işlemler metodu seçilemediğinde faydalı olmaktadır (Li *et al.* 2012, Menardo *et al.* 2012, Montgomery and Bochmann 2014). Isıl işlemler etkisi, şeker pancarı, alg, şeker kamışı ve ayçiçeği keki gibi farklı biokütle kaynaklarında geniş bir şekilde araştırılmıştır (Olabi 2013, Fernández-Cegí *et al.* 2012, Bohutskyi *et al.* 2014). Isıl olarak önışlemler tutulmuş *Pennisetum hybrid* 30 dakika su buharı önışlemlerinden sonra 189,7 mL/g uçucu katıdan 198,3 mL/g uçucu katı' ya artan spesifik bir metan verimi ile sonuçlanmıştır (Li *et al.* 2012). Isıl ön-işlemler, kullanımı ile biyogaz üretim verimliliği arasındaki maliyeti

karşılama oranı ve biyokütle özelliğine bakılarak değerlendirilmesi gereken bir önışlem metodu olarak yaygın bir şekilde günümüzde kullanılmaktadır.

2.9.3 Mikrodalga önışlem

Mikrodalgalar, frekans aralığı 300 MHz ile 300 GHz arasında değişen kısa elektro manyetik dalgalardır. Normal olarak mikrodalga frekansları yaklaşık 2450 MHz'dır. Hareket halindeki moleküllerin sürtünme kuvvetleri vasıtasıyla ısıl etkiyi uyaran, polarize veya dielektrik maddelerin hızla değişen elektrik alanının büyüklüğüdür. Moleküler kinetik enerjideki artış suyun kaynama noktasını artırmaktadır. Mikrodalga önışlemi ile sağlanan önemli enerji hidrojen bağları dışında kalan biokütlenin kimyasal bağlarını kırmaktadır (Eswari *et al.* 2017). Mikrodalga tahribi altında kalan lipitler palmitik aside, stearik aside ve oleik aside parçalanırken; proteinler doymuş ve doymamış asitlere, amonyağa ve karbondioksite parçalanır. Karbonhidratlar ise daha düşük molekül ağırlıklı polisakkaritlere hidroliz olmaktadır (Patil *et al.* 2012, Anonymous 1993). Temel mikrodalga önışlem operasyon parametreleri, işlemler süresi ve çıkış gücü olarak iki önemli faktörden oluşmaktadır (Kavitha *et al.* 2016). Passos *et al.* (2013) yaptıkları bir çalışmada mikro alg biokütlesinin mikrodalga önışlemi ile biyometan üretiminde %78 yükseliş sağlandığını bildirmişlerdir.

2.9.4 Ultrasonik önışlem

Ultrasonik önışlem, ultrasonik atıkların daha hızlı sıkıştırma ve açma döngülerini kapsamaktadır. İleri döngü kavitasyon etkisi yaratmaktadır. Bu etki biokütle içinde sıvı ve buhar içeren bölgelerin üretimi nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Bunlar çoğunlukla mikro-kabarcık olarak adlandırılırlar. Mikro kabarcıklar elde edilen akustik dalgalar aracılığı ile sıvı moleküllerin hareketi ile form bulmaktadır. Ultrasonik dalgaların yoğunluğuna dayanan bu mikro-kabarcıklar hacmi minimize etmek için ezilir ve ısıl etki yaratan hidroksil radikalleri yüksek basınç ve şok dalgalarıyla alg biokütlesinin hücre duvarlarını yarararak çökertmektedir (Kavitha *et al.* 2016). Spesifik enerji girdisi ultrasonik önışlemi çalıştıran temel parametredir. Uygulanan ultrasonik spesifik enerji girdisi 75 MJ/kg toplam katı olduğunda metan üretiminde %20 üzerinde bir artış

yaşandığı bildirilmektedir. Aynı zamanda ultrasonik spesifik enerji girdisi 100–200 MJ/kg toplam katı' ya artırıldığında metan üretiminde %80-90 artış sağlandığı görülmüştür (González-Fernández *et al.* 2012).

2.9.5 Buhar nüfuzu ön-işlemi

Buhar nüfuzu ön-işlemi, otohidroлиз olarak da adlandırılan bu işlemde hiçbir kimyasal ilavesi olmadığından katalize buhar nüfuzundan farklı bir hidroliz işlemidir. Bu metotta biyokütle parçacıkları, kısa bir süre zarfında yüksek basınçla ısıtılır ve basınç reaksiyonu sonlandırmak için hafifçe azaltılır ki amaç patlama vb. durumların yaşanmasının önüne geçmektir. Tipik ön-işlem sıcaklığı, basıncı ve zamanı sırasıyla 160-260 °C, 0,69-4,83 MPa ve birkaç saniye ile birkaç dakika arasında değişmektedir. Buhar nüfuzu ön-işlemi, lignoselülozik biyokütle için en genel ve en çok kullanılan ön-işlem tiplerinden biridir (Sun and Cheng 2002). Buhar nüfuzu ön-işlemi biyogaz üretimini artırmaktadır, buğday samanıyla yapılan bir çalışmada ön-işlem uygulanmış buğday samanlarının ön-işlem uygulanmamış olanlara kıyasla metan verimlerinin %20-30 daha yüksek olduğu kanıtlanmıştır (Bauer *et al.* 2010). Buhar nüfuzu ön-işlemi en etkili ön-işlem teknolojilerinden biri olarak görülmektedir. Özellikle tarımsal atıklar ve odun atıklarının işlenmesinde (pulplama gibi) ticari ve pilot ölçek düzeyinde yatırımlar yapılmakta ve ilerleme kaydedilmektedir (Forgács *et al.* 2011).

2.9.6 Sıvı sıcak su (hidrotermolizis) ön-işlemi

Sıvı sıcak su (SSS) ön-işlemi, biyoetanol üretimi için pulp endüstrisinde kullanılan ve kimyasal ilavesi gerektirmeyen hidrotermal ön-işlem tekniklerinden biridir. Sıvı sıcak su ön-işleminde, yükseltilmiş sıcaklıklarda suyu sıvı halde tutabilmek için basınçtan yararlanılmaktadır (Brandon *et al.* 2008). Biyokütle yüksek basınç altında yüksek sıcaklıklardaki su içinde pişirilerek işlem gerçekleştirilmektedir. Ön-işlem süresince su, biyokütle hücre yapısına penetre olabilir, selülozu hidrolize edebilir, hemiselülozu çözümlenebilir ve hafifçe lignini uzaklaştırabilmektedir. Sıvı sıcak su ön-işlemi selülozun yüzey alanını artırmaktadır. Bu durum selülozun enzimatik ve mikroorganizma hidrolizine dayanıklılığını büyük ölçüde kırmaktadır (VanWalsum *et*

al. 1996). Sonuç olarak sıvı sıcak su önişlemi, lignoselülozik biyokütleden (ayçiçeği sapı, pancar küspesi, ot ve mikro alg gibi) metan verimini iyileştirmek için geniş bir şekilde uygulanmaktadır (Monlau *et al.* 2012).

2.9.7 Kimyasal önişlem

Kimyasal önişlem asit ya da alkali unsurların kullanıldığı en etkili önişlem metotlarından biri olarak düşünülmektedir. Alkali unsurlar arasında (NaOH, KOH gibi) çözünürlüğü yüksek olanların etkili olduğu bildirilmektedir (Rajesh Banu *et al.* 2012). Biyokütle ortamına ilave edilen alkali, ayrılma ve sabunlaşma gibi çeşitli reaksiyonları indükler ve bunlara aracılık etmektedir. Bu durum hücre duvarının parçalanmasına yol açarak daha ileri çözülmeye imkan tanımaktadır (Rajesh Banu *et al.* 2018). Biyokütle’de sunulan organik bileşikler yıkamak ve ekstrakte etmek için oksidant ya da alkaliler, asitler gibi geniş bir yelpaze’de kimyasal kullanımı söz konusudur (Ariunbaatar *et al.* 2014). Yüksek oranda H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ ve HCl kullanılarak yapılan güçlü asit muamelesinde karşılaşılan zorluklardan biri, furfural bileşikler ve türevleri gibi istenmeyen ürünler üretilmesinden kaynaklı anaerobik sindirim sürecini yüksek oranda inhibe etme durumudur (Mussoline *et al.* 2013). Ayrıca, güçlü asitler fermente edilebilir şeker kaybıyla sonuçlanan karmaşık substratların şiddetli parçalanmasına da sebep olabilmektedir. Ekonomik perspektif’den bakıldığında nötralizasyon için ilave kimyasal gerektirmekte ve ekipmana da korozyonla zarar vermektedir. Tüm bu durum anaerobik sindirim operasyon sürecini olumsuz etkileme eğiliminde olup amaçlanan metan üretim ve veriminde kayıba neden olmaktadır (Kumar and Murthy 2011, Taherzadeh and Karimi 2008). Bundan dolayı, asit önişleminde seyreltik asit (< 4% w/w) kullanılması daha olumlu sonuçlar vermektedir. Asit önişlemi genellikle termo-kimyasal önişlem gibi yüksek sıcaklıklarla birlikte uygulanmaktadır (Agbor *et al.* 2011). Herne kadar organik atıkların (Ariunbaatar *et al.* 2014) biyobozunurluğunu artırmak için asit önişlemi mevcut olsa da alkali önişlemi daha çok tercih edilir; çünkü alkali önişlem süreçle birlikte görülen pH’da düşüşü önleyerek anaerobik sindirimin çalışması için daha uygun şartlar sağlamaktadır (Li *et al.* 2012). NaOH, KOH, Ca(OH)₂ ve NH₃ gibi çeşitli alkali çözeltiler lignini bozabilir, lignin ve karbonhidrat bağlantısını kırabilir, bu durumda mevcut yapının değişmesini

sağlamaktadır. Ayrıca, alkali muamelesi şişmeye neden olarak organik yapının (Carlsson *et al.* 2012) yüzey alanını artırmakta, substratı anaerobik mikroorganizmalar ve enzimler için daha erişebilir hale getirmektedir (Modenbach and Nokes 2012, Torres and Lloréns 2008). NaOH ya da KOH ile alkali ön-işlemi, uzun bir reaksiyon süresi ile birlikte çevre veya biraz daha yüksek sıcaklıkta (40 °C civarında) uygulanabilmektedir (Sambusiti *et al.* 2013). Oksidatif ön-işlemede, yan zincirlerin elektrofilik uçların yer değiştirmesi, alkil aril eter bağlantılarının ayrılması veya aromatik çekirdeklerin oksidatif ayrılması ile bağlantılı gerçekleşmektedir. Yaygın olarak kullanılan oksitleyici ajanlardan biri olarak, hidrojen peroksit (H₂O₂) hemiselüloz ve lignini uzaklaştırarak selüloz içeriğinde bir artışa neden olmaktadır (Hendriks and Zeeman 2009). H₂O₂'i kullanarak yapılan oksidatif ön-işlem, H₂O₂ için pKa değeri ile aynı olan alkalilerden yüksek pH koşullarında daha etkili bulunmuştur. Hidroksil radikalleri (HO⁻) ve superoksitler (O⁻) bu şartlar altında çok reaktiftir ve lignin bozunmasını teşvik etmekle birlikte, onun düşük molekül ağırlıklı bileşiklere parçalanması ile süreç sonlanmaktadır. H₂O₂ anaerobik sindirimi inhibe edici yan ürünler üretmemekle ve reaktif kimyasal kalıntı bırakmamakla bu yöntemin önemli avantajlarını da sunmaktadır (Hendriks and Zeeman 2009).

2.9.8 Biyolojik ön-işlem

Biokütlenin biyolojik ön-işlemi üç ana faaliyete (bakteriyel, mantar ve enzimatik hareket) dayanmaktadır. Kahverengi-beyaz ve yumuşak çürükçül mantarlar lignoselülozik biokütleyi parçalamak için kullanılmaktadır. Beyaz ve yumuşak çürükçül mantarlar selüloz ve lignine saldırırken, kahverengi mantarlar temel olarak selüloza saldırılmaktadır. Mantarlar arasında beyaz çürükçül mantarın, lignoselülozik biokütlenin parçalanmasında en etkili olduğu kanıtlanmıştır. Biyokütlenin mikrobiyal ön-işlemi biyogaz üretim ve verimini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Hidroliz ve asitleştirme son metan üretim basamağından (metanojenesis) ayrı yapılmalıdır; çünkü metanlaştırma aşamasında uçucu yağ asitlerinin birikiminden kaynaklanan pH düşüşü inhibitör etki göstermektedir. Bu etkiden kaçınmak için fazlar ayrılmalıdır. Biyolojik ön-işlemin mikrobiyal dışında diğer bir tipi de enzimatik hidrolizdir (Rodriguez *et al.* 2017). Enzimler zaten biyolojik sistemlerde var olan ve mikroorganizmaların buldukları

ortamdaki organik maddeleri parçalayıp yapılarına katmak için sentezledikleri aktif moleküllerdir ve mikroorganizmalar tarafından sentezlenen enzim ya da enzim karışımları biokütle parçalanmasını yükseltmek için kullanılabilir. Selüloz, hemiselüloz ve nişasta parçalayan enzimler lignoselülozik biokütle için en sık kullanılanlardır. Enzimatik hidroliz, enerji talebi yüksek olan termal ve mekanik işlemlere; aynı zamanda kimyasal maddelerden çok daha güvenli olduğu için kimyasal işlemlere bir alternatif olarak görülmektedir. Bunun yanında biyolojik işlemler uzun zaman ve geniş alan talebi ile dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Genellikle 10-14 günlük bir bekleme süresi sonrası zamanla daha büyük reaktör hacmine ihtiyaç duyulabilmektedir. Biyolojik işlemler diğer işlemlerle birlikte kombine olarak ihtiyaca göre kullanılması da mümkündür (Agbor *et al.* 2011, Bohutskyi and Bouwer 2013, Montgomery and Bochmann 2014, Kumar *et al.* 2009). Biyolojik işlemleri yönlendiren önemli operasyon parametreleri; enzim ya da bakteri dozajı, sıcaklık, pH ve çözünme süresidir (Kavitha *et al.* 2017). Fiziksel ve kimyasal metotlarla karşılaştırıldığında biyolojik işlemler çok daha az enerji tüketir, kimyasallara ihtiyaç duymaz ve çevreyle dost bir uygulamadır (Sun and Cheng 2002). Biyolojik işlemler yavaş ve hassas işlemlerdir. Lignoselülozik materyallerin biyolojik işleminde sözü edildiği gibi beyaz, kahverengi, çürükçül mantar kullanımı genel bir uygulama olarak görülmektedir (Chandra *et al.* 2007). Hidrolitik enzim kullanımı ya işlemler için ya da doğrudan enzim ilavesi ile selüloz parçalayan enzimlerle birlikte parçalanma verimini arttırdığı bilinmektedir (Zhong *et al.* 2011). Wang *et al.* (2016) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada sığır gübresi ile anaerobik eş-sindirimden önce mısır artıklarına enzimatik işlemler uygulanmıştır. Selülaz ve amilaz enzimleri ilavesiyle yapılan biyolojik ön-işlemler, metan veriminde sırasıyla %110,79 ve %103,20'lik bir artış sağladığı bildirilmiştir.

2.9.9 Kombine işlemler

Lignoselülozik biyokütle'nin fiziksel, kimyasal ya da biyolojik olarak işlemlerini anaerobik sindirim işlemleri ile biyogaz üretimini yükseltmek için geniş kapsamlı olarak araştırılmaktadır. Biyokütle'nin biyobozunurluğu selüloz kristalitesi, lignin içeriği ve lignin-hemiselüloz arasındaki bağlanma tipi gibi bir dizi faktör tarafından

sınırlandırıldığından tek bir önışlem metodu çoğu zaman verimli sonuçlar sağlayamamaktadır. Bu yüzden tek bir önışlem metodu tam anlamıyla kazanan olarak ilan edilememektedir. İki ya da daha fazla önışlem kombine edilerek uygulanan önışlem teknikleri bu anlamda genel olarak başvuru olan bir yöntemdir. Bu anlamda ultrason ile alkali kombinasyonu pirinç saplarını önışleme tabi tutmak için kullanılmış ve sadece alkali kullanılarak elde edilen günlük biyogaz üretiminden %35-48 daha yüksek metan üretim sonucu elde edilmiştir. Bu sonuç hiç önışlem uygulanmayan örneklerle karşılaştırıldığında ise biyogaz üretimi %67-77 daha yüksek bulunmuştur (Wang *et al.* 2012). Bu kombine önışlemlerle saplarda bulunan %41 lignin parçalanmıştır. Nkemka and Murto (2013) bir çalışmada asitle katalizlenmiş buhar işleme ile enzimatik hidroliz uygulanan örnekler ile önışlem uygulanmayan örnekleri kıyasladığında metan veriminin %57 iyileştiği görülmüştür. Tek önışlem metotlarıyla karşılaştırıldığında kombine önışlem metodu daha yüksek metan verimi, azalan işlem şiddeti ve biyokütle'den daha fazla yararlanma sayesinde daha kullanışlı olabilmektedir. Ayrıca önışlem maliyetlerini azaltmakla birlikte kombine biyokütle önışlem metotları için biyogaz enerji üretim maliyetlerini belirlemek amacıyla ekonomik bir analize ihtiyaç duyulduğu da anlaşılmaktadır (Zheng *et al.* 2014).

2.10 Biyoyakıtların Gelişimini Etkileyen Faktörler

Enerji, modern dünyada insan medeniyetinin işlemesi ve günlük hayat için ihtiyaç duyulan temel ihtiyaçlardan birini yansıtmaktadır; fakat yetersiz enerji tedariki, enerji tedarikinde yaşanan dalgalanmalar, sera etkisi ve küresel ısınma yenilenebilir ve çevreyle dost enerji üretim kaynaklarına dünya çapında ilgiyi artırmıştır (Saratale *et al.* 2016, Sivagurunathan *et al.* 2017). İnsanlık gelişme için ihtiyaç duyduğu enerjiyi çeşitli kaynaklardan farklı yollarla sağlamıştır. Şimdiye dek üç muhtemel enerji kazanım yolu bildirilmektedir: bunları, anaerobik sindirim (Fernandez-Cegi *et al.* 2012), piroliz (Şen and Kar 2011, Ucar and Ozkan 2008) ve fosil yakıtların yakılması şeklinde ifade edebiliriz. Anaerobik sindirim, organik maddelerin biyogaza (bir metan karışımı, karbondioksit ve diğer iz bileşenlere) biokütle ve mineral tuzlarına dönüştüren doğal bir işlemdir. Anaerobik sindirim doğada kendiliğinden gerçekleşebilir ve doğayla dost bir enerji kazanım yöntemi olarak bilinmektedir. Diğer iki metot da organik maddelerde

biriken enerjinin çeşitli yöntemlerle (sırasıyla termokimyasal olarak ve oksijen varlığında yakılarak) elde edilmesini sağlamakla birlikte sisteme azot ve mineral tuzları da kazandırmaktadır (Bohdziewicz *et al.* 2012, Fernandez-Cegi *et al.* 2012, Staubmann *et al.* 1997). Biyoenerji, biyokütlenin biyo-yakıtlara ve biyo tabanlı ürünlere dönüştürmek için biyoteknolojiyi kullanan yenilenebilir bir enerji olarak görülmektedir. Birincil biyokütle kaynakları tarım ve endüstriden gelen organik atıklardır ve bu organik atıklar biyoenerjinin temelini oluşturmaktadır. Biyoenerji, bir çok teknolojiyi içinde barındırılan geniş bir işlem ağından üretilmesine rağmen biyokimyasal ve termokimyasal teknolojiler biyokütlenin dönüşümünde iki temel yol olarak görülmektedir. Biyokimyasal dönüşüm ya anaerob ya da fotosentetik mikroorganizmalarca üretilen gaz ve sıvı yakıtlarla elde edilebilirken termokimyasal dönüşüm, hidrokarbon ve gaz yakıtları üretmek için organik maddelerdeki bağları yüksek sıcaklıkla kırarak üretilmektedir (Cantrell *et al.* 2008). Her ne kadar enerji kazanım yollarında farklılık olsa bile bu yöntemlerin seçiminde daha çok verim, ekonomiklik, çevreyle dost olma, yenilenebilme, politik ve diğer bir çok faktörden söz etmek mümkündür. Geçmişle kıyaslandığında çevresel endişeler daha belirginleşmiş ve enerji güvenliği ülkeler için hayati öneme sahip olmuştur. Bu yüzden günümüz dünyasında enerji kazanım yöntemleri, biyoenerji üretim ve tüketimini teşvik eden birkaç temel güçten kısaca bahsetmemiz gerekmektedir. Ekonomik faktörler, gelişmekte olan ülkelerde günümüzde birincil katı biyokütle'nin geleneksel kullanımından (yakma gibi) biyoenerji üretilmektedir. Biyokütle tüketimi, bu tip ülkelerde daha uygun yakıtları alacak yetersiz gelir seviyesi, ucuz işçilik, kolay orman odunu kullanımı ve geleneksel tüketim tercihleri gibi çok çeşitli faktörlerden önemli derecede etkilenmektedir (Cushion *et al.* 2010). Birincil katı biyokütleden kimi endüstriyel biyoenerji üretimi onlarca yılda ekonomik olarak çeşitlenmiştir. Bu şekilde enerji üretiminde katı biyokütlenin kullanımı büyük olasılıkla gelir düzeyi, ülkelerdeki şehirleşme seviyesi, güçlü geleneksel kullanım (tarım ve tarıma dayalı işletmelerde), AR-GE yatırımları ve enerji fiyatları gibi ekonomik ve demografik çeşitlilikten etkilenmektedir. Bu bağlamda biyogaz, sıvı biyoyakıt ve biyokütleden güç üretiminin sürdürülebilir olması üretim maliyetlerine, küresel enerji talebi ve enerji fiyatlarına, en önemlisi de hükümetlerin biyoenerji politikalarına bağlıdır. Fosil yakıtlara talep ve fiyatlarına ilişkin yükselme

trendi devam ederse gelecekte biyoenerji tiplerinden bazılarının üretimi devlet desteği olmaksızın ekonomik koşullar gereği daha uygulanabilir olacaktır (Cushion *et al.* 2010).

Enerji güvenliği, Çin ve Hindistan gibi bazı ülkelerdeki hızlı endüstrileşme küresel enerji talebinde önemli artışlar yaşanmasına sebep olmaktadır. Buna ek olarak 2008 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde mortgage krizi ile patlak veren küresel finans krizinin bir sonucu olarak petrol fiyatları düşmeden önce 2008 yılı Temmuz ayında küresel enerji piyasasında petrol fiyatları rekor kırmıştır. Bu yüksek talep ve istikrarsız fiyat politikası çoğu ülkede enerji güvenliği konusunda endişeleri arttırmış ve gelecek enerji tedariki konusunda tekrar düşünmeye yönlendirmiştir. Çoğu küresel olarak yaşanan olaylar göstermiştir ki; alternatif yakıtlara küresel bir dokunuş olmadıkça gelecekte yüksek enerji fiyatları gündemde kalmaya devam edecektir (Cushion *et al.* 2010).

Kırsal gelişme ve ekonomik fırsatlar, bazı ülkelerde biyoenerji kırsal kalkınmayı sağlayacak bir imkan olarak görülmekte ve desteklenmektedir. Örneğin Avrupa Birliği (AB) biyoyakıt stratejisinde biyoenerji, AB kırsal alanlarında gelir çeşitlendirme ve iş imkanı oluşturmak için bir imkan olarak görülmekte ve üzerine yatırım yapılmaktadır. Gerçekten de AB'de ve diğer gelişmiş ülkelerde biyoenerji üretim teşvikleri, bu ülkelerin kırsal kesimlerinde gelişmeyi ve tarımı destekleme politikaları giderek en iyi düzeyde tutulmaktadır. Günümüzde sadece birkaç tane gelişmekte olan ülke modern biyoenerji sistemleri ve sıvı biyoyakıt üretimini özendirilmektedir; oysa çoğu bu konuda geleneksel biyoenerji sektöründe verim ve teknolojiye ilerlemeleri destekleyecek uzun bir yenilik hikayesine sahiptir (Cushion *et al.* 2010). Geleneksel biyokütle, gelişmekte olan ülkelerde küçük ve yoksul üreticiler için ek gelir imkanları ve ulusal enerji güvenliğine katkı sağlamaktadır. İçerde üretilerek milli gelire katkı sunan bu enerji kaynakları yoksul ülke ve bölgelerde döviz giderine engel olarak devlet hazinelerine pozitif katkı sağlamaktadır (Cushion *et al.* 2010). Konunun önemle ele alınarak üzerinde çalışılması halinde tarımsal biyokütlenin biyoenerji'ye dönüştürülmesi ile ekonomisi tarıma dayalı yoksul ülkelerin refah seviyesinde ciddi bir iyileşme sağlanacağı düşünülmelidir. Çevresel yararları, geçen son yüzyılda, küresel anlamda yer yüzü sıcaklığı 0,7 °C yükselmiştir (IPCC 2007). Devam eden bu etki ile atmosferde

ısınmasının da aynı benzer sonuca erişmesi beklenmektedir. Bu durum, yer kürenin iklimi ve mevsimsel değişimine neden olarak sel baskınları, kuraklık, fırtınalar/hortumlar gibi insan sağlığı ve güvenliğine, su kaynaklarına, tarım ve tüm canlı ekosistemine yönelik ciddi tehditleri doğuracak ve sürekli gündemde kalacaktır. Çoğu ülkede sera gazının temel kaynağı olarak fosil yakıt kullanımı görülmektedir. Atık biokütle ya da sürdürülebilir biyokütle kaynaklarından üretilen biyoenerji, fosil yakıtlara nazaran daha az sera etkisine sahip gaz üretilmesine neden olmaktadır. Atık işleme çoğu ülkede biyogaz üretimi ardındaki temel faktördür. Endüstrileşme ve şehirleşmedeki artış, atık işleme tesislerine ihtiyacın artarak devam edeceğini göstermekte ve bu durumda biyoenerji üretiminin artarak süreceğine ilişkin inancı kuvvetlendirmektedir (Cushion *et al.* 2010). Toplam biyoenerji tedariki ve katkısı, toplam biyoenerji tedarikinde uzun dönem trendi, günümüzde yeterince önem verilmeyen biyogaz ve biyoliktlere (biyoetanol ve biyodizel) birincil derecede katkı biyokütleye dayanmaktadır. 2005 yılında biyoenerji toplam birincil enerji tedarikinin yaklaşık sadece %10'luk kısmını temsil edebilmekteydi; ancak bu oran 1970 yılında yaklaşık %15'ler civarında yer almıştır. 1970 ve 2005 yılları arasında kayda değer bir düşüş olmasa da Afrika'da biyoenerji, toplam birincil enerji tedarikine yaklaşık %65'lik önemli bir katkı sağlamıştır. Biyoenerjinin toplam birincil enerji tedarikine katkısı Asya'da daha hızlı bir düşüş sergilemiştir: Doğu Asya ve Pasifikte 2005 yılında bu katkı %15, Güney Asya'da %30'u aşmışken, Latin Amerika ve Karayipler'de %15'in az üzerindedir. Diğer tüm bölgelerde (gelişmiş 3 bölgede dahil) biyoenerjinin birincil enerji tedarikine katkısı ne yazıkki %5'in altında kalmıştır (Cushion *et al.* 2010). Küresel düzeyde, birincil enerji tedarikine projelendirilmiş biyoenerji katkısı yaklaşık %10 düzeylerinde olduğu sanılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde (özellikle AB üyesi ülkelerde) ise bu katkının artması beklenmektedir. Gelişmiş bölgelerde biyoyakıtta yaşanan artış AB'nin yenilenebilir enerji stratejisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Politik nedenlerin, toplam biyoyakıt üretimindeki artışla birincil enerji tedarikinde daha fazla pay almasının yakın bir gelecekte önüne geçer gibi görünmektedir (Cushion *et al.* 2010). Gelişmiş ülkelerde biyoenerji öneminde ki azalma Çin, Hindistan ve Rusya Federasyonu gibi önemli enerji tüketen ülkelerde gaz ve kömür gibi alternatiflerin maliyetlerinin daha rekabet edilebilir seviyede olmasından ve politik nedenlerden ileri geldiği düşünülmektedir (Cushion *et al.* 2010).

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Söz konusu organik atıklar; sığır ve tavuk gübresi, şehir şebeke suyu arıtma çamuru, Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ve şehir katı atık sızıntı suyu ilimiz genelinde faaliyet gösteren sırasıyla tarımsal işletmelerden ve Çankırı Belediyesi Kentsel Atık İşleme ve Şebeke Suyu Arıtma birimlerinden (Çankırı/Türkiye) temin edilmiştir. Çalışmada kullanılacak atık örnekleri, literatürde belirtildiği gibi daha ileri işlemleri uygulamadan önce 4 °C’de depolanmışlardır (Elefsiniotis and Oldham 1994). Söz konusu organik atıklar literatür araştırmasında edinilen bilgiler doğrultusunda ve tezde belirtildiği gibi öncelikte pH, C/N, uçucu katı madde, organik madde, sabit katı madde ve toplam katı madde içeriği gibi biyogaz üretiminde önem arz eden faktörleri belirlemek için kimyasal analiz edilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre elde bulunan 4 organik atıktan biyogaz üretim ve verimi konusunda en umut vaat eden 2 organik atık ile biyogaz üretim için anaerobik eş-sindirim denemelerine başlanmıştır. Başlangıç denemeleri için 5 organik atıkla biyogaz üretimi için reaktör çalıştırılmış; gaz toplama kabında gaz kabarcıkları ve gaz toplama kabında su yükselmesi olduğu görülmüştür.

Çankırı ili ve ilçeleri hayvansal üretim bakımından gerek kanatlı gerekse büyükbaş besi hayvancılığı anlamında önemli bir potansiyele sahiptir. Çizelge.3.1’de Çankırı Tarım ve Orman İl Müdürlüğü’den alınan 16.05.2019 tarihli hayvan sayısı raporu verilmiştir. Çizelge’den anlaşılacağı üzere Çankırı ili ve ilçelerinde hayvan sayısı önemli kabul edilebilecek bir düzeyde bulunmaktadır. Bu önemli derecede yüksek kabul edilen hayvan sayısına bağlı olarak ortaya çıkan hayvansal organik atıklar, biyogaz üretim potansiyeli bakımından önemli bir kaynak sağlamaktadır.

Çizelge 3.1 Çankırı ili ve ilçeleri 2019 yılı hayvan sayıları (Tarım ve Orman Bakanlığı 2019).

| İlçe Adı | Koyun Sayısı | Keçi Sayısı | Koyun-Keçi Toplam | Sığır Sayısı | Manda Sayısı | Sığır-Manda Toplam |
|--------------------|---------------|--------------|-------------------|---------------|--------------|--------------------|
| Atkaracalar | 2866 | 8 | 2874 | 6538 | 24 | 6592 |
| Bayramören | 3941 | 731 | 4762 | 4126 | 5 | 4131 |
| Çerkeş | 12353 | 309 | 12662 | 38871 | 162 | 39033 |
| Eldivan | 5656 | 3663 | 9319 | 4518 | 3 | 4521 |
| Ilgaz | 9118 | 3271 | 12389 | 13978 | 55 | 14033 |
| Kızılırmak | 17428 | 1780 | 19208 | 13101 | 702 | 13803 |
| Korgun | 3765 | 1479 | 5244 | 11774 | 0 | 11774 |
| Kurşunlu | 11586 | 592 | 12178 | 15627 | 96 | 15723 |
| Merkez | 80576 | 21653 | 102229 | 21643 | 71 | 21714 |
| Orta | 13740 | 1394 | 15134 | 26209 | 404 | 26613 |
| Şabanözü | 6552 | 1687 | 8239 | 14186 | 43 | 14229 |
| Yapraklı | 5473 | 2621 | 8094 | 6145 | 32 | 6177 |
| TOPLAM | 173054 | 39188 | 212242 | 176716 | 1597 | 178313 |
| | %81,54 | %18,46 | | %99,10 | %0,90 | |

Yetiştirilen hayvan cinsine göre biyogaz üretim miktarları ile biyogaz üretimi için gübrenin su ile seyretme oranları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Çalışmamızın temel amacı atıkların, çevreyle dost doğal olarak bertarafı ile yenilenebilir bir enerji formu olan biyogaz üretimi gerçekleştirmek olduğundan seyreltme ortamı olarak alınan verime göre su yerine çöp sızıntı suyu, Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu veya şehir şebeke suyu arıtma çamuru kullanılacaktır.

Çizelge 3.2 Hayvan türüne bağlı olarak ortaya çıkan gübreden biyogaz üretimi ve gübre seyreltme oranları (Ilkiliç ve Deviren 2011)

| Hayvan Türü | Nem Miktarı | Biyogaz Üretimi | Seyreltme Oranı (Gübre/Su) |
|--------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| | % Islak Bazda | L/kg | |
| Sığır | 80-85 | 40 | 1/1 |
| Domuz | 75-85 | 70 | 1/2 |
| Kümes Hayvanı | 70-80 | 60 | 1/3 |
| Keçi | 75-80 | 60 | 2/3 |
| Koyun | 75-80 | 50 | 2/3 |
| At | 80-85 | 50 | 2/3 |

Türkiye'deki hayvansal üretim sektöründe kabul edilen günlük hayvansal atık miktarları ve özellikleri dikkate alınmıştır. Hayvan türüne bağlı günlük gübre miktarları birim hayvan başına yaş gübre oluşumu (kg/gün-hayvan gübresi), katı madde oranı (KM), uçucu katı madde oranı (UKM), katı madde içerisinde bulunan uçucu katı madde oranı ve uçucu katı maddeden üretilen metan oranı Çizelge 3.3'de sunulmuştur. Çalışmamızda yukarıda verilen kimyasal parametreler esas alınarak atıkların kimyasal analizleri de bu doğrultuda yapılmıştır.

Çizelge 3.3 Hayvan türüne bağlı olarak biyogaz üretimi için kabul edilen gübre miktarı ve özellikleri (Ekinci ve ark. 2010)

| Hayvan Türü | Hayvan Başına Ortalama Gübre Miktarı | Katı Madde Oranı (KM) | Yaş Gübredeki Uçucu Katı Madde Oranı (UKM) | Katı Maddedeki (KM) Uçucu Katı Madde Oranı (UKM) | Metan Üretim Miktarı |
|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------|--|--|--|
| | kg/gün-hayvan | % | % | % | M ³ CH ₄ /kg-UKM |
| Süt Sığırı | 43,00 | 13,95 | 11,63 | 83,36 | 0,18 |
| Et Sığırı | 29,00 | 14,66 | 12,41 | 84,65 | 0,33 |
| Buzağı (Genç yavru sığır) | 2,48 | 8,39 | 3,71 | 44,23 | 0,33 |
| Koyun | 2,40 | 27,50 | 23,00 | 83,63 | 0,30 |
| Keçi | 2,05 | 31,71 | 23,17 | 73,06 | 0,30 |
| At | 20,40 | 29,41 | 19,61 | 66,67 | 0,30 |
| Et Tavuğu | 0,19 | 25,88 | 20,00 | 77,278 | 0,35 |
| Yumurta Tavuğu | 0,13 | 25,00 | 18,75 | 75,00 | 0,35 |
| Hindi | 0,38 | 25,53 | 19,36 | 75,83 | 0,35 |
| Ördek ve Kaz | 0,33 | 28,18 | 17,27 | 61,28 | 0,35 |

Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.3'den de anlaşılacağı üzere Çankırı ili sadece mevcut hayvan sayısı ile bile muazzam bir biyogaz üretim potansiyeli sunmaktadır. Öte yandan çalışmada ele alacağımız diğer organik atıklarla birlikte biyogaz üretim miktarının önemli seviye de olması beklenmektedir. Söz konusu organik atıkların kimyasal analizleri yapılarak anaerobik eş-sindirim işlemi için uygunlukları değerlendirilmiştir. Çizelge 3.4'de organik atıkların kimyasal içerikleri verilmiştir.

Çizelge 3.4 Biyogaz üretiminde kullanılacak organik atıkların kimyasal özellikleri

| NUMUNE NO | Parametre | Organik Karbon | Azot | C/N Oranı | Toplam Katı Madde | Toplam Organik Madde | Sabit Katı Madde | Uçucu Katı Madde | Nem | pH |
|-----------|--|----------------|--------|-----------|-------------------|----------------------|------------------|------------------|---------|------|
| | Madde | (%) | (%) | | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | |
| 1 | Şehir Şebeke Suyu Arıtma Çamuru | 13,53 | 1,26 | 10,73 | 4,60 | 21,35 | 69,60 | 30,40 | 95,40 | 7,15 |
| 2 | Şehir Katı Atık Sızıntı Suyu | 0,3370 | 0,1050 | 3,22 | 1,1470 | 0,7550 | 75,83 | 24,170 | 98,8530 | 4,46 |
| 3 | Sığır Gübresi | 32,00 | 3,53 | 9,06 | 9,43 | 72,80 | 27,20 | 72,80 | 90,50 | 6,87 |
| 4 | Tavuk Gübresi | 41,94 | 5,04 | 8,32 | 66,5 | 88,00 | 12,00 | 88,00 | 33,48 | 5,28 |
| 5 | Güldürcek Baraj Gölü Ötrafikasyon Suyu | 0,0016 | 0,0003 | 5,33 | 0,0210 | 0,0002 | 0,020 | 0,0011 | sıvı | 7,2 |

Çizelge 3.4’de görüldüğü gibi kimyasal analiz sonuçlarından anaerobik eş-sindirim için en uygun organik atık ikilisi şehir şebeke suyu arıtma çamuru ve sığır gübresi olduğu anlaşılmaktadır. Buna birkaç sebep verecek olursak öncelikle atık karışımının pH değeri 7,2 civarı olacaktır. Bu değer optimum seviyede biyogaz üretimi için istenen pH değerlerine: 6,8-7,2 aralığına daha yakındır (Hagos *et al.* 2016, C-f Liu *et al.* 2008, Rajeshwari *et al.* 2000). Diğer taraftan bu atık çiftinin biyogaz üretiminde önemli bir faktör olan C/N oranı (19,7) ile optimum C/N oranı olarak kabul edilen 15-30 arasında olduğu görülmektedir (Risberg *et al.* 2013, Kayhanian 1999, Parkin and Owen 1986). Ancak yapılan başlangıç denemelerinde elde edilen sonuçların yukarıdaki kimyasal analiz tablosundan elde edilen teorik verilerle başdaşmadığı görülmüştür. Çankırı Belediyesi, İçme Suyu Arıtma Birimi ile yapılan görüşmelerde içme suyunu arıtma işleminde kullanılan çöktürme ajanlarının klor (Cl⁻) içeren kimyasallar olduğu bilgisi alınmıştır. Literatür araştırmasında elde edilen bilgilerde klor’un metanojenik bakteriler üzerinde önemli bir inhibe edici etkisinin bulunduğu ve anaerobik sindirim sürecini önemli derecede durdurabildiği belirtilmektedir. Bu sebepten 1 ve 3 no’lu atıkların anaerobik eş-sindirimle optimum biyogaz üretimi için uygun olduğu; ancak içerdiği çözülmüş klor (Cl⁻) nedeniyle ve başlangıç denemelerinden elde edilen olumsuz veriler nedeniyle biyogaz üretiminde kullanılmayacağına karar verilmiştir, öte yandan içme

suyu arıtmada kullanılan çöktürme ajanları yerine anaerobik sindirim sürecine zarar vermeyen başka çöktürme ajanlarının kullanılma imkanının araştırılması da diğer bir çalışma konusu olması açısından önemlidir. Anaerobik sindirim için uygun pH ve C/N oranı sunan bir diğer atık çifti ise şehir şebeke suyu arıtma çamuru ve tavuk gübresidir. Bu atık çiftinin de sonuçları önceki çalışmaya benzer olduğu gözlenmiştir. Diğer atıklarla da başlangıç denemeleri gerçekleştirilmiş; fakat başlangıç denemelerinde sıvıların yerdeğiştirmesi prensibine dayanarak üretilen biyogazın hacmini ölçmede kullanılan sistemde en iyi sonuç Güldürcek Baraj Gölünden temin edilen ötrafikasyonla ortaya çıkan suyun, sığır gübresi ile anaerobik eş-sindirimiyle elde edilmiştir. Yaz aylarında buharlaşma ile Güldürcek Baraj gölünde su seviyesinde düşme sonucu görülen baraj ekosistemine zarar veren ve içme suyu kalitesini önemli derecede düşüren ötrafikasyon olayı meydana gelmektedir. Söz konusu Güldürcek baraj gölünde ötrafikasyonla ortaya çıkan çözünmüş oksijen bakımından son derece zayıf olan ötrafikasyon suyu başlangıç deneme çalışmalarımızda kullanıldığında diğer atıkların anaerobik eş-sindirimi ile elde edilen sonuçlara nazaran daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu sebeple tez çalışmasında biyogaz üretimi için sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyunun kullanılması kararlaştırılmıştır.

3.2 Yöntem

Çalışmada biyogaz potansiyeli laboratuvar şartlarında değerlendirilmiş ve batch tipi anaerobik sindirim ünitesi kullanılmıştır. Basit ve kolay kurulumu sayesinde, izleme ve değerlendirme için batch tipi reaktör kullanılması uygun bulunmuştur (Kratky *et al.* 2012). Bu çalışmada Şekil.3.1’de gösterildiği gibi kullanılan reaktör McLeod *et al.* (2015) de tasvir edilen laboratuvar ölçeğinde batch tipi reaktörlerdendir. Şekil.3.2’de kısaca gösterilen ve sıvıların yerdeğiştirmesi prensibine dayanan biyogaz ölçüm düzeneğinde ise küçük bir anaerobik sindirim reaktörüne tüplerle bağı bir biyogaz saklama şişesi, 0,5 M NaOH çözeltisi bulunan 1000 mL koyu renkli şişe ve CH₄ hacmini ölçmek için bir diğer 1000 mL sıvı (saf su) bulunan (üretilen gazın basıncıyla suyun yer değiştirmesinde kullanılacak) şişe bulunmaktadır. 1000 mL hacimli çift cidarlı, üsten çoklu girişı bulunan ve kapağı sızdırmaz şekilde kapatılabilen bir cam reaktör kullanılmıştır. Reaktörü sızıntılardan korumak için vazelin sürülen ve vidalarla

sıkıştırılabilen sızdırmaz bir üst kapak kullanılmıştır. Üst kapakta bulunan 4 çıkış sayesinde reaktöre gerekli görülen sistem elemanları entegre edilmiştir. Bir çıkışa reaktör yüklemesiyle birlikte 40 rpm’de çalıştırılan bir mekanik karıştırıcı, diğer çıkışa sisteme 5 bar basınçla azot basmak için kullanılan hortum, 3. çıkışa ise sıvıların yerdeğiştirme yöntemiyle gaz hacminin ölçülmesi için sıvı (saf su) bulunan şişeye bağlanmıştır. Son dördüncü çıkış ise gaz ölçümlerinde kullanılmak üzere sızdırmaz şekilde mantar tıpa ile tamamen kapatılmıştır. Reaktöre literatürde karşılaşılan oranlarda inokülasyon yapıldık sonra 5 bar basınçla 2 dakika azot (N₂) gazı (%99,9 saflıkta) ile basılarak anaerobik şartlar hazırlanmıştır. 1000 mL’lik bir laboratuvar şişesi su ile doldurulmuş, silikon kauçuk tüpe bağlı bir 1000 mL reaktör şişesi’ye bağlanmış ve sonra ilki gibi silikon kauçuk kapakla mühürlenmiştir. Sistem bir T musluğu ile ayrılarak diğer kısımda yine 1000 mL hacimli safsu şişesi ve 0,5 M NaOH çözeltisi bulunan bir diğer 1000 mL lik cam şişeye bağlanmıştır. 0,5 M NaOH biyogazı safsızlık unsurlarından ayrıştırarak verimliliğini belirlemede kullanılmıştır. Biyogaz üretimi sayesinde 1000 mL reaktör içindeki basınç artacak, 1000 mL laboratuvar cam şişesinden üçüncü şişeye suyun plastik tüp boyunca yer değiştirmesine neden olacaktır. Suyun üretilen gaz ve zamana bağlı yerdeğiştirmesi tartılarak biyogaz üretimini ölçmek de mümkün olabilmektedir.



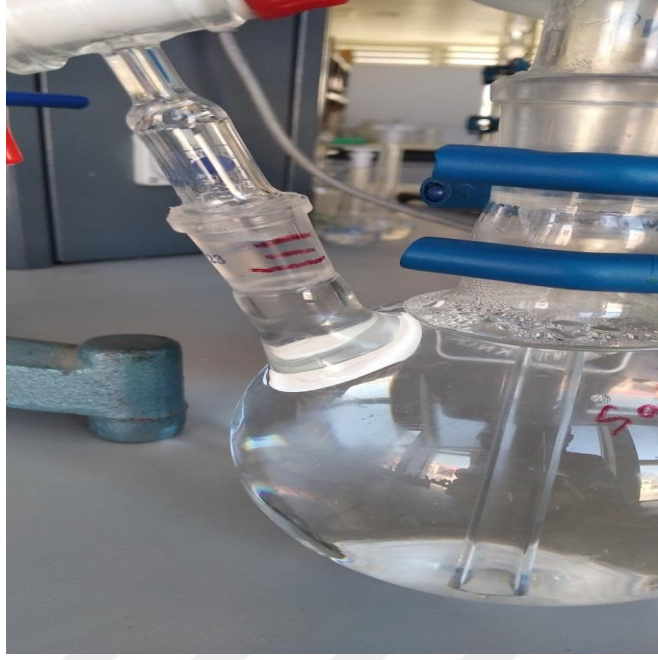
Şekil 3.1 Laboratuvar ölçeğinde batch tipi reaktörden oluşan biyogaz üretim sistemi

Reaktör 35 ± 1 °C'de su banyosuna bağlanarak sürekli su sirkülasyonu sağlanmış ve reaktör sıcaklığı 35°C 'de mezofilik şartlarda sabit tutulmuştur. Sistem laboratuvar ortamında atmosfer basıncında çalıştırılmıştır. Biyogaz üretim çalışmalarında optimum üretim şartlarının belirlenmesi ve anaerobik sindirimde en verimli iki atık tipinin saptanması için bir dizi başlangıç denemeleri yapılmıştır. Sıvı ve katı organik atıklar (tavuk ve sığır gübresi) laboratuvarında 1/1 oranında karıştırılarak kalibrasyonu yapılmış pH metre (AE-PH502 pH Portable marka) ile pH değerlerine bakılarak önceki sayfalarda verilen Çizelge 3.4'de çalışmada kullanılacak organik atıkların pH değerleri ve C/N oranları göz önünde bulundurularak başlangıç denemelerine başlanmıştır.



Şekil 3.2 Sıvıların yerdeğiştirmesi prensibine bağlı biyogaz ölçüm düzeneği

Başlangıç denemelerinde 2, 4, 8, 12 ve 24 saatlik periotlarda gaz üretime bağlı olarak artan basıncın bir sonucu olan sıvı (su) yükselmesi izlenmiştir. Organik atıkların toplanması, depolanması ve işlenmesi gereken en ekonomik süreler dikkate alınarak bu süre dilimleri seçilmiştir. Bu süreler esas alınarak yapılan anaerobik eş-sindirim deneme çalışmalarında genelde ilk 4. ve 8. saatlerde gaz üretiminin daha yoğun olduğu gözlenmiştir. Şekil 3.3'de Güldürcek baraj gölü ötrafikasyon suyu ve sığır gübresi ile yapılan anaerobik sindirimle biyogaz üretim çalışmasında 8. saate kadar olan su yükselmesi gösterilmektedir. 8. saat sonrasında önemli bir yükselme gözlenmemiştir.



Şekil 3.3 Güldürcek baraj gölü ötrafikasyon suyu ve sığır gübresi ile oluşan biyogaz üretim sisteminde ilk 8 saatte gözlemlenen sıvı (saf su) yükselmesi

4 BULGULAR VE TARTIŞMA

Anaerobik-eş sindirim ilk denemesi 1000 mL hacimli çift cidarlı labaratuvar ölçeğinde reaktöre 400 g sığır gübresi ve 400 g Güldürcek baraj gölü ötrafikasyon suyu yüklenerek 35 ± 1 °C de sabit sıcaklıkta tutulan su sirkülatörüne bağlanmıştır. Reaktör anaerobik eş-sindirime başlatılmadan önce 5 bar basınçla 2 dakika azot (N₂) gazı (%99,9 saflıkta) ile basılarak anaerobik şartlar hazırlanmıştır. Akabinde mekanik karıştırıcı 40 rpm de çalıştırılarak reaktör anaerobik eş-sindirim için faal hale getirilmiştir. 2 saatlik süre sonunda gaz basıncında artmaya bağlı olarak su toplama kabında su yükselmesi gözlenmiştir. 4 saatlik süre sonunda ise su yükselmesi belirgin bir şekilde daha da yükselmiştir. 24 saat süre ile aynı ve sabit şartlarda sürdürülen çalışmada 24 saat süre sonunda önemli bir değişim gözlenmemiştir. II. Anaerobik eş-sindirim çalışmasında bu sefer 300 g sığır gübresi ve 600 g Güldürcek baraj gölü ötrafikasyon suyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yukarıda verilen aynı şartlarda gerçekleştirilmiş ve önceki çalışmaya nazaran daha iyi bir sonuç alınmıştır. 4 saatlik süre sonunda su yükselmesi 7 mm olarak ölçülmüştür. Reaktör aynı ve sabit şartlarda 24 saat reaksiyona bırakılmış ve toplamda 10 mm sıvı yükselmesi olduğu görülmüştür. III. Anaerobik eş-sindirim çalışmasında 1000 mL hacimli reaktöre 450 g tavuk gübresi ve 450 g çöp sızıntı suyu konularak reaktör anaerobik eş-sindirime başlatılmadan önce 5 bar basınçla 2 dakika azot (N₂) gazı (%99,9 saflıkta) ile basılarak anaerobik şartlar hazırlanmıştır. Akabinde mekanik karıştırıcı 40 rpm de çalıştırılarak reaktör anaerobik eş-sindirim için 35 ± 1 °C de sabit sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Şekil.4.1'de 2., 4. ve 24. saatlik su seviyesinde yükselmeler gözlendiğinde önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Bu duruma muhtemel bir sebep olarak anaerobik eş-sindirimde kullanılan atık çiftinin pH değerinin optimum pH değerinden önemli derecede uzak olduğu ve ortam pH'sının asidik olmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. IV. Anaerobik eş-sindirim çalışmasında 1000 mL hacimli reaktöre 300 g tavuk gübresi ve 600 g çöp sızıntı suyu konularak reaktör anaerobik eş-sindirime başlatılmadan önce 5 bar basınçla 2 dakika azot (N₂) gazı (%99,9 saflıkta) ile basılarak anaerobik şartlar hazırlanmıştır. Akabinde mekanik karıştırıcı 40 rpm de çalıştırılarak reaktör anaerobik eş-sindirim için 35 ± 1 °C de sabit sıcaklıkta çalıştırılmıştır. İlk 3 saatlik dilimde herhangi bir su yükselmesi gözlenmemiştir. 8. ve 24. saatlik su

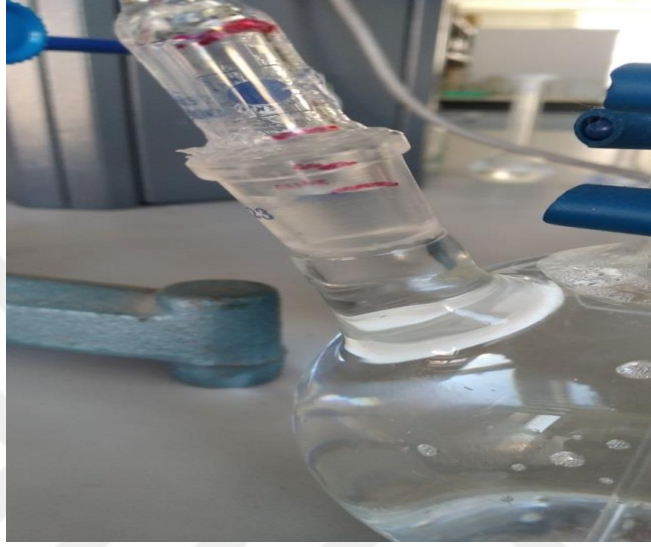
yükselmesi takip edildiğinde 4 mm kadarlık su yükselmesi gözlenmiş, 24 saat süre sonrası sabit kaldığı kaydedilmiştir.



Şekil 4.1 Batch tipi reaktörde tavuk gübresi ve çöp sızıntı suyu ile biyogaz üretim sisteminde 2., 4. ve 24. saatlik su seviyesinde yükselme

V. Anaerobik eş-sindirim çalışmasında 1000 mL hacimli reaktöre 400 g tavuk gübresi ve 400 g çöp sızıntı suyu konularak reaktör anaerobik eş-sindirime başlatılmadan önce 5 bar basınçla 2 dakika azot (N_2) gazı (%99,9 saflıkta) ile basılarak anaerobik şartlar hazırlanmıştır. Akabinde mekanik karıştırıcı 40 rpm de çalıştırılarak reaktör anaerobik eş-sindirim için 35 ± 1 °C de sabit sıcaklıkta çalıştırılmıştır. İlk 1 saatlik süre zarfında 2 mm kadar bir su yükselmesi gözlenmiş, 2 saatte ise yine su yükselmesinin devam ettiği görülmüştür. 24 saatlik süre tamamlandığında 2 ve 4. saatlere nazaran yaklaşık 2 katı bir su yükselmesi gözlenmiştir. Deney devam ettirilerek 48 saatlik süre tamamlandığında 24 saatlik süre ile farklı olmayan sıvı yükselmesi gözlenmiştir. VI. Anaerobik eş-sindirim çalışmasında 1000 mL hacimli reaktöre 450 g şehir şebeke suyu arıtma çamuru ve 450 g sığır gübresi konularak reaktör anaerobik eş-sindirime başlatılmadan önce 5 bar basınçla 2 dakika azot (N_2) gazı (%99,9 saflıkta) ile basılarak anaerobik şartlar hazırlanmıştır. Akabinde mekanik karıştırıcı 40 rpm de çalıştırılarak reaktör anaerobik eş-sindirim için 35 ± 1 °C de sabit sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Şekil 4.2'de su yükselmesi

2.,4., 6., ve 24. saatlik dilimler gözleendiğinde herhangi bir su yükselmesi gözlenmemiştir. Bu durumda pH değeri ve C/N oranına bakıldığında sırasıyla 7,01 ve 19,79 olduğu ve literatür taramasından elde edilen bilgiler ışığında verilen değerlerin optimum sınırlar arasında olmasına karşın olumsuz netice alınması üzerine muhtemel sebepler araştırılmıştır.



Şekil 4.2 Batch tipi reaktörde şehir şebeke suyu arıtma çamuru ve sığır gübresi ile biyogaz üretim sisteminde gözlemlenen su seviyesi

Bu sebepler arasında en belirgin ve baskın olanın arıtma çamurunun çöktürülmesi ve suyun temizlenmesi için kullanılan klor (Cl^-) içeren kimyasallar olduğu yargısına varılmıştır. Çünkü çözülmüş klor (Cl^-) metanojenik süreci inhibe edebildiği bilinmektedir. Bu sebepten şehir şebeke suyu arıtma çamurunun biyogaz üretiminde kullanılması söz konusu içeriği nedeniyle pek mümkün görünmemektedir.

4.1 Mikrodalga Önışlemi İle Yapılan Anaerobik Eş-Sindirim

Organik atıklarla mikrodalga önışlemine geçmeden önce mikrodalğanın sunduğu enerji seviyelerine bağlı olarak saf suyun kaynama süresi ve verilen enerjiye tepkileri değerlendirilmiştir. Bu amaçla 19 °C’de 100 mL saf su bir behere konularak sıcaklık ve zaman denemeleri yapılmıştır. İlk deneme çalışmasında 300 W enerji 1 dk süre ile saf suya verilmiştir. İşlem sonunda saf suyun sıcaklığı 40 °C’ye çıkmıştır. II. yapılan

çalışmada saf su miktarı 200 mL ye çıkarılmıştır. 200 mL suya 2 dk süre zarfında 300 W enerji verilmiştir. Bu durumda saf suyun sıcaklığı 55 °C'e olarak ölçülmüştür. III. Çalışmada ise 200 mL suya 600 W enerji 1 dk süre ile verilmiştir. Bu durumda saf suyun sıcaklığı 45°C'e olarak ölçülmüştür. IV. Çalışmada 600 W enerji 2 dk süre ile 200 mL saf suya uygulandığındaki sıcaklığı 62 °C ölçülmüştür. V. Çalışmada 800 W enerji 1 dk süre ile 200 mL suya uygulandığında sıcaklık 52 °C ölçülmüştür. Yapılan son çalışmada 200 mL suya 800 W enerji 2 dk süre ile uygulandığında sıcaklık 78 °C'e olarak ölçülmüştür. Bu yapılan safsuyun zaman ve verilen enerjiye bağlı değişimi Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Saf suyun verilen mikrodalga enerjisi ile zamana bağlı sıcaklık değişimi

| Deneme No | Enerji (Watt) | Miktar (mL) | Zaman (dk) | İlk Sıcaklık (°C) | Son Sıcaklık (°C) |
|-----------|---------------|-------------|------------|-------------------|-------------------|
| I. | 300 | 100 | 1 | 19 | 40 |
| II. | 300 | 200 | 2 | 19 | 55 |
| III. | 600 | 200 | 1 | 19 | 45 |
| IV. | 600 | 200 | 2 | 19 | 62 |
| V. | 800 | 200 | 1 | 19 | 52 |
| VI. | 800 | 200 | 2 | 19 | 78 |

Çizelge dikkate alınarak önışlem için uygulanacak süre ve enerji miktarı yaklaşık olarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla 450 g çöp sızıntı suyu ve 250 g tavuk gübresi alınarak 700 g atık bulamacı hazırlanmıştır. 700 W enerji 2 dk süre ile uygulanarak başlangıç sıcaklığı 21 °C olan atık bulamacının sıcaklığı 33 °C'e yükseldiği gözlenmiştir. Fakat bu sıcaklık organik yapıda bulunan polimer yapıyı parçalamak için yeterli olmayacağından 700 W enerji 700 g atık bulamacına 8 dk süre ile uygulanmış ve sıcaklığı 85 °C olarak ölçülmüştür. Atık bulamacının sıcaklığı reaktör sıcaklığı olan 35 °C'e soğutulmuştur. Bu süre zarfında değişimleri gözlemlemek için atık bulamacı tartılmış ve 660 g olduğu görülmüştür. 660 g atık bulamacı daha önce verilen şartlarda reaktöre yükleme yapılarak, ilk 2 saatlik süre sonunda gaz ölçüm kabında sıvı yükselmesi olup olmadığı gözlenmiştir; fakat herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür. Atık biyokütlesinde mikrodalga enerjisi ile önemli miktarda mikroorganizma kaybı olduğu düşünülerek atık bulamacına 240 g çöp sızıntı suyu

eklenerek reaktöre yüklenecek atık bulamacı 900 g a tamamlanmıştır. Reaktör daha önce belirtilen şartlarda çalıştırılmış ve belirlenen süre zarfında gaz üretimine bağlı sıvı yükselmesi takip edilmiştir; ancak önemli bir sıvı yükselmesi olmadığı gözlenmiştir. Mikrodalga önışlemi ile yapılan bir diğer deneme çalışmasında 500 g çöp sızıntı suyu ve 200 g sığır gübresi alınarak 700 g atık bulamacına 700 watt enerji 8 dk süre ile mikrodalga önışleme tabi tutulmuştur. Atık bulamacının sıcaklığı 78 °C ölçülmüştür. Atık bulamacı 35 °C'e kendi halinde bırakılıp düşürülerek reaktör sıcaklığına indirilmiştir. Reaktör yükleme yapılmadan önce 100 g çöp sızıntı suyu ve 100 g sığır gübresi eklenerek atık bulamaç kütlesi 900 g a çıkarılarak reaktöre daha önce belirtilen şartlarda yükleme yapılmıştır. 2, 4, 8, 12 ve 24. saatlerde yapılan gözlemlerde Şekil 4.3'de gösterildiği gibi gaz üretimine bağlı önemli bir sıvı yükselmesi gözlenmemiştir. Yapılan mikrodalga önışlemi ile biyogaz üretim denemelerinde mikrodalga önışleminin biyogaz üretimi için önemli bir iyileşme sağlamadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.3 Batch tipi reaktörde biyogaz üretiminde mikrodalga önışlemi uygulandığında gözlemlenen su seviyesi

Organik atıkların polimer yapısı, verilen ısı enerji ile birlikte parçalanmaya daha yatkın bir hale getirilirken, ortamda doğal olarak bulunan ve organik çevrenin bir sakini olan metanojenik bakterileri önemli derecede inhibe ettiği anlaşılmaktadır. Daha sonra

yapılan çalışmalarda mikrodalga önışlemi sonrasında ilave edilen organik atıklarla ortama mikroorganizmalar sevk edilmiş; ancak biyogaz üretimini önemli derecede artıracak bir faaliyet gözlenmemiştir. Bu sebepten, sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ile mikrodalga önışlemi ile biyogaz üretimi verimli ve ekonomik olmadığı öngörülmektedir.

4.2 Sığır Gübresi ve Güldürcek Baraj Gölü Ötrafikasyon Suyu Biyogaz Üretimi

Daha önceden belirtildiği şekliyle yapılan başlangıç denemelerinde sıvıların yerdeğıştirmesi prensibiyle çalışan biyogaz üretim ve ölçüm sisteminde en iyi biyogaz üretim ve verimini sunan sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ile biyogaz üretim çalışmaları, 1000 mL hacimli çift cidarlı labaratuvar ölçğinde reaktöre 450 g sığır gübresi ve 450 g Güldürcek baraj gölü ötrafikasyon suyu yüklenerak 35±1 °C de sabit sıcaklıkta tutulan su sirkülatörüne bağlanarak sıcaklık mezofilik şartlarda sabitlenmiştir. Reaktör anaerobik eş-sindirime başlatılmadan önce 5 bar basınçla 2 dakika azot (N₂) gazı (%99,9 saflıkta) ile basılarak anaerobik şartlar hazırlanmıştır. Akabinde mekanik karıştırıcı 40 rpm de çalıştırılarak reaktör anaerobik eş-sindirim için faal hale getirilmiştir. 2 saatlik süre sonunda gaz basıncında artmaya bağlı olarak su toplama kabında su yükselmesi gözlenmiştir. 4 saatlik süre sonunda ise su yükselmesi belirgin bir şekilde daha da yükselmiştir. 24 saatlik süre boyunca aynı ve sabit şartlarda sürdürülen çalışma 2., 4., 8., 12. ve 24. saatlik süre zarflarında doğrudan reaktöre bağlanarak anlık gaz analizi yaparak reaktör içindeki gaz kompozisyonu hakkında bilgi veren *Optima7 biogaz* marka gaz analiz cihazı ile seri gaz ölçüm işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm işlemlerine konu olan analiz sonuçları Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Analiz sonuçlarından anlaşıldığı gibi metan üretiminde ilk 8. saatte en iyi verim alınmıştır. 8. saatten sonra metan üretiminde önemli bir artış gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar literatür araştırmasında verilen ve çeşitli atıklarla yapılan anaerobik eş-sindirimle elde edilen metan üretim oranına yakın sonuçlar vermiştir.

Çizelge 4.2 Sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ile biyogazı üretiminde *Optima7* Biogaz ölçüm dedektörü ile yapılan ölçüm sonuçları

| Parametreler | Birim | 1.Ölçüm (İlk 2 saatlik ölçüm) | 2.Ölçüm (4 saatlik ölçüm) | 3.Ölçüm (8 saatlik ölçüm) | 4.Ölçüm (12 saatlik ölçüm) | 5.Ölçüm (24 saatlik ölçüm) | Ortalama |
|---------------------------------------|-------|--|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------|
| Metan (CH ₄) | % | 47,1 | 75,1 | 83,0 | 85,1 | 86,0 | 75,26 |
| Karbondiyoksit (CO ₂) | % | 3,53 | 4,93 | 6,75 | 7,58 | 7,65 | 6,09 |
| Oksijen (O ₂) | % | 6,6 | 3,9 | 4,8 | 4,6 | 4,5 | 4,88 |
| Hidrojen (H ₂) | ppm | 10 | 12 | 15 | 16 | 18 | 14,20 |
| Hidrojen Sülfür (H ₂ S) | ppm | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,00 |

Sistem içinde analiz edilen oksijen (O₂) oranının atmosferde olan orandan önemli derecede düşük olması sistemde anaerobik koşulların tam olarak sağlandığı aynı zamanda sistemin gaz sızdırmazlığının önemli derecede iyi olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca analiz sonuçlarında dikkat edilmesi gereken diğer bir noktada anaerobik eş-sindirimle birlikte ortaya çıkan ve sistemde ki metal ekipmanlara korozyonla ekonomik kayıplar yaşatan H₂S oranıdır. Kullandığımız organik atık çifti ve biyogaz üretim sistemimizde ortaya çıkan H₂S varlığı önemli derecede düşük kalmış ve bu durum özellikle biyogaz üretim sistemlerinde korozyonla ekonomik kayıplara neden olan H₂S yokluğunda biyogaz üretimi için umut vaat eder görünmektedir. Diğer bir gaz ise CO₂'dir. Bu gaz da anaerobik sindirim esnasında yan ürün olarak ortaya çıkan ve istenmeyen bir gaz türüdür. Karbondiyoksit, yüksek basınç altında su ile tepkimeye girerek karboksilik aside dönüşmektedir. Bu durum hem sistemde bulunan metal ekipmanlar için korozyona sebep olmakta hem de reaktör ortam pH'sını düşürerek anaerobik sindirimi sekteye uğratarak metan üretim verimini düşürmektedir. Diğer elde edilen ve enerji-ekonomik değeri yüksek olan diğer bir gaz ise hidrojen (H₂) dir. Hidrojen de yenilenebilir ve temiz enerji anlamında günümüzde üzerinde çalışılan önemli bir enerji kaynağıdır. Üstelik hidrojen, O₂ ile yakılarak ısı gibi bir enerjiye dönüştüğünde ardında sadece H₂O bırakarak günümüzde enerji kaynaklarının

beraberinde getirdikleri çevresel endişeleri de ortadan kaldırdığını söylemek mümkündür. Yukarıdaki tabloda verilen tüm veriler ışığında sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ile biyogaz üretim çalışmaları olumlu sonuçlar vermiştir. Bu organik atık çiftiyle biyogaz üretimi, verimli kabul edilebilir sınırlar içinde yer alarak labaratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalarda literatürde elde edilen bilgilere yakın değer ile biyogaz üretiminin mümkün ve verimli olabileceğini göz önüne sermiştir.

4.3 AS Sonrası Reaktörde Kalan Bulamacın Fermente Gübre Değeri ve Çankırı, Eldivan Yöresi Tarım Toprağının Kimyasal Özellikleri

Anaerobik sindirim sonrası reaktörde kalan bulamaç, fermente gübre olarak adlandırılmaktadır. Elde edilen bu fermente gübrenin tarımsal üretimde kullanılıp kullanılmayacağını belirlemek ve yöre toprağının önemli mineral ve organik madde eksikliğini giderebilecek olmasının tam anlaşılabilmesi için Çizelge 4.3’de Çankırı yöresinde en çok tarımsal üretimin yapıldığı Eldivan ilçesinde buğday ve arpa üretiminin yapıldığı aynı zamanda nadasa bırakılmış tarım topraklarından örnek alınarak kimyasal içeriklerine bakılmıştır.

Çizelge 4.3 Eldivan ilçesi tarım toprağı kimyasal içeriğı

| Ekili Ürün | Yıl | %C (Karbon) | %OM (Organik Madde) | %CaCO ₃ | pH | EC (Elektriksel İletkenlik) | K (Potasyum) KG/DA | % P (Fosfor) |
|------------|------|-------------|---------------------|--------------------|------|-----------------------------|--------------------|--------------|
| Buğday | 2017 | 0,05 | 0,1 | 41,4 | 7,86 | 1268 | 168,7 | 0,91 |
| Buğday | 2017 | 1,2 | 2,08 | 29,5 | 8,06 | 0,26 | 238 | 1,08 |
| Nadas | 2017 | 0,82 | 1,42 | 49,44 | 8,17 | 455 | 340,4 | 0,98 |
| Buğday | 2017 | 1,98 | 3,42 | 27,11 | 8,18 | 243 | 205,3 | 0,94 |
| Buğday | 2017 | 1,43 | 2,47 | 25,52 | 8,1 | 0,15 | 135,5 | 2 |
| Buğday | 2017 | 1,28 | 2,26 | 23,92 | 8,03 | 0,52 | 248,5 | 0,8 |
| Buğday | 2017 | 1,59 | 2,74 | 22,33 | 7,63 | 0,14 | 103,1 | 1,21 |
| Arpa | 2017 | 1,55 | 2,68 | 23,92 | 7,91 | 0,11 | 98,2 | 1,15 |
| Buğday | 2017 | 1,83 | 3,15 | 17,54 | 8,09 | 1,09 | 177,75 | 0,85 |
| Buğday | 2017 | 1,94 | 3,34 | 15,95 | 8,3 | 2,42 | 305,7 | 0,68 |

Çizelge 4.3’de Çankırı yöresi, Eldivan ilçesi tarım toprağı hafif alkali özellik göstermektedir. Ayrıca toprağın karbon (C) içeriğı birkaç ekim alanı dışında önemli bir

farklılık göstermemiştir. Organik madde içeriği ise farklılık göstermektedir. Kalsiyum bakımından kimi alanlar daha zengindir. Potasyum ve fosfor mineralleri açısından ekim alanları arasında farklılıklar gözlenmekte olup bu farklılık özellikle potasyum açısından daha belirgin olmaktadır. Çizelge 4.4’de biyogaz üretiminden sonra reaktörde kalan ve fermente gübre olarak adlandırılan bulamacın kimyasal içeriği verilmiştir.

Çizelge 4.4 Fermente gübrenin kimyasal içeriği

| Analiz Parametreleri | Birim | Analiz Sonucu (w/w) |
|-----------------------------|--------------|----------------------------|
| pH | - | 7,57 |
| Nem | % | 93,45 |
| Organik Madde | % | 5,25 |
| Organik Karbon | % | 2,38 |
| Teorik Karbon/Azot | % | 8,03 |
| Toplam Azot | % | 0,30 |
| Toplam Hüyük ve Fülük Asit | % | 4,49 |
| Suda Çözünür Bakır | ppm | 0,40 |
| Suda Çözünür Demir | ppm | 13,30 |
| Suda Çözünür Çinko | ppm | 1,51 |
| Suda Çözünür Mangan | ppm | 1,46 |
| Suda Çözünür Fosfor | % | 0,03 |
| Suda Çözünür Potasyum oksit | % | 0,06 |

Fermente gübrenin kimyasal içeriğine bakıldığında pH değerinin nötr pH değerine çok yakın olduğu; ayrıca Eldivan ilçesi tarım toprağının pH değeri ile karşılaştırıldığında, tarım topraklarının pH değerlerine çok yakın bir değer olduğu görülmektedir. Bu durum toprağın pH değerinin korunması için önemli bir özelliktir. Fermente gübrenin sahip olduğu mineral değerleri özellikle demir, çinko ve mangan bakımından oldukça zengin olduğu anlaşılmaktadır. Fermente gübrenin organik madde ve organik karbon içeriklerine bakıldığında Eldivan ilçesi tarım toprağının sahip olduğu değerlerden yüksek olduğu dolayısıyla toprağı organik karbon ve organik maddelerce zenginleştirmede kullanılabileceğı anlamı çıkmaktadır. Fermente gübrenin yüksek nem içeriğı sayesinde toprağın nem dengesinin sağlanması ve korunmasına katkı sağlayacaktır. Hüyük fülük asit içeriğine bakıldığında %4,5’a yakın bir değer sunmuştur. Hüyük fülük asit, toprak ve bitkiler için hayati öneme sahip besin maddelerini, vitaminleri ve iz elementleri doğal (organik) formda içeren maddelerdir ve

toprakta doğal olarak bulunur. Toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek bitki gelişimini teşvik etmektedir (Nardi *et al.* 2021). Elde edilen bu değer, fermente bulamacın, fermente gübre olarak kullanımını mümkün kılacak ölçüde bulunmaktadır. Fermente gübre ve organik gübre arasında da kimyasal özellikler bakımından farklılıklar söz konusudur. Bu farklılığa ilişkin bir çalışma Çizelge 4.5’de ham (organik) tavuk gübresi ve fermentasyona tabi tutulmuş fermente tavuk gübresi arasında kimyasal farklılıklar verilmiştir.

Çizelge 4.5 Ham organik tavuk gübresi ve fermente tavuk gübresi arasındaki kimyasal farklılıklar (M.H. El-Jalil *et al.* 2008)

| Kimyasal Özellikleri | Organik (Ham) Tavuk Gübresi | Fermente Tavuk Gübresi |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| pH | 8,7±0,1 | 4,0±0,5 |
| Kuru Madde | 79,3±3,5 | 45,5±6,4 |
| Kül | 20,1±1,5 | 20,2±3,5 |
| Ham Protein | 24,6±2,6 | 22,9±3,4 |
| Protein olmayan azot | 0,15±0,1 | 0,36±0,5 |
| Toplam uçucu azot | 4,9±0,2 | 0 |
| İndirgenen şeker | 1,2±0,1 | 4,5±2,1 |

Organik tavuk gübresi amonyaktan (toplam uçucu azot) kaynaklanan alkali bir karaktere sahiptir. Fakat fermentasyona tabi tutulduğunda artan asitleşmeyle birlikte pH değerinde önemli bir düşüş meydana gelmiştir. Bu durumda amonyağın fermentasyonla birlikte ortadan kalktığını göstermesi açısından önemlidir. Amonyanın ortadan kaybolmasıyla gübrenin kendisine has olan kokusunun da ortadan kaybolduğu gözlenmiştir (M.H. El-Jalil *et al.* 2008). Organik gübrede bulunan ham protein fermentasyondan kaynaklı parçalanmaya uğrayarak fermente gübrede daha az bulunmakta, indirgenen şeker miktarı daha yüksek seyretmektedir. Aslında bu durum fermente gübrenin daha fazla parçalanmaya uğramış organik madde içermesi nedeniyle toprağı zenginleştirme anlamında organik gübreye nazaran daha olumlu kimyasal özellikler sunduğunu göstermektedir. Organik sığır gübresi ve fermente sığır gübresi arasında kimyasal farklılığı ortaya koymak için yapılmış bir diğer çalışma Çizelge 4.6’da gösterilmektedir.

Çalışmada sıvı sığır gübresi ve onun fermentasyon sonrası kalan bulamacının tipik kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak sindirime uğramış ürünün, mikrobiyal aktiviteyi ve biokütleli kullanılabiliğini, ham organik gübreye kıyasla arttırdığı daha muhtemel görünmektedir. Fakat bu etki toprak mikroorganizmalarının farklı fonksiyonel ve filogenetik grupları arasında farklılık gösterebilmektedir (Mokry *et al.* 2008).

Çizelge 4.6 Sıvı organik sığır gübresi ve fermentasyon sonrası kalan bulamacın (fermente sığır gübresi) kimyasal özellikleri (Mokry *et al.* 2008)

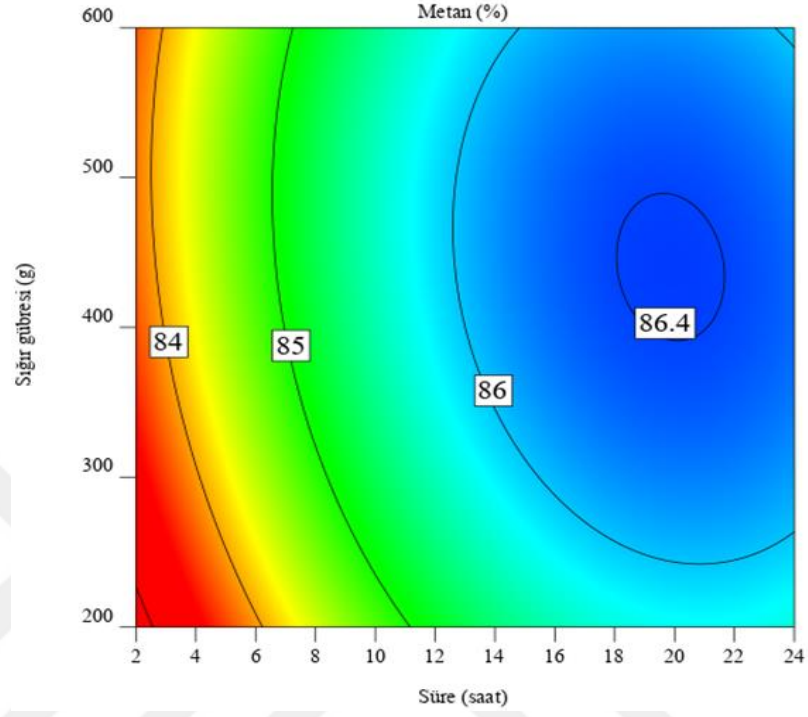
| Kimyasal Özellikleri | Organik (Ham) Sığır Gübresi | Fermente Sığır Gübresi |
|---|------------------------------------|-------------------------------|
| % Kuru Madde | 9,1 | 7,7 |
| C/N oranı | 10,7 | 7,0 |
| pH | 7,4 | 8,2 |
| Toplam Azot (kg/m ³) | 4,1 | 5,0 |
| NH ₄ -N (kg/m ³) | 1,8 | 2,8 |
| K (kg/m ³) | 4,2 | 4,9 |
| MgO (kg/m ³) | 0,85 | 0,95 |
| CaO (kg/m ³) | 2,1 | 2,2 |

Mokry ve arkadaşları (2008) tarafından yapılmış bu çalışmadan elde edilen fermente gübrenin kimyasal özelliklerini bizim çalışmamızla karşılaştırdığımızda teorik C/N oranı, kuru madde miktarı, pH, toplam azot, potasyum (K) gibi değerlerin yakın olduğu anlaşılmaktadır. Tüm bu uluslararası yapılan çalışmalardan elde edilen bilgiler ve çalışmamızdan elde edilen veriler karşılaştırıldığında gözlemlenen yakın değerlerin anaerobik eş-sindirimi sonrası reaktörde kalan bulamacın, fermente gübre olarak tarımsal üretimde kullanılabileceği sonucu çıkmaktadır. Ayrıca söz konusu bulamacın mikrobiyal içeriğinin, Eldivan tarım toprağının doğal olarak sahip olduğu mikrobiyal içerikle karşılaştırılarak toprağın verimini artırmada yararlı faaliyetleri bulunan mikroorganizmaların saptanması ve bunların miktarını arttırmaya yönelik bir aktivite olup olmadığının belirlenmesi de bu konuda yapılacak başka bir çalışmanın zeminini oluşturması açısından önem arz etmektedir.

4.4 RSM (Response Surface Methodology) Yanıt Yüzey Yöntemi ile Biyogaz Üretiminin Optimizasyonu

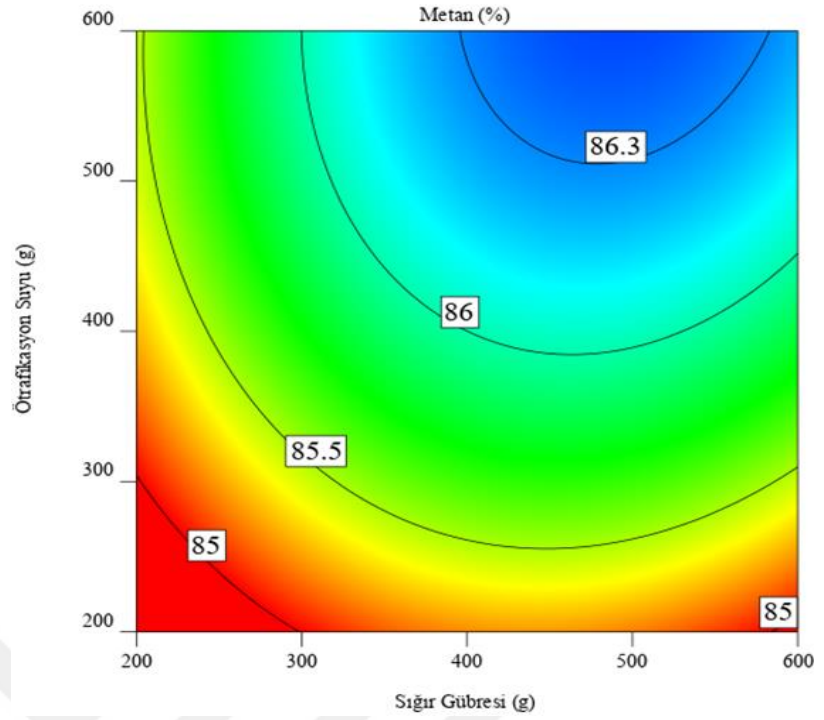
Teknoloji ilerlerken yüksek doğruluk ve düşük maliyet tahminleriyle hesaplama yapmak için çeşitli programların kullanımı gerekli hale gelmiştir. Her bir çalışmayı adım adım yaparak modellemek ciddi masraflara ve zaman kaybına neden olmaktadır. Kıt kaynaklarla çalışma yürütülürken yüksek verimliliğe sahip ürün üretebilmek çok önemli hale gelmiştir (Dağ *et al.* 2023). Bu manada ANN (Yapay Sinir Ağı) ve RSM modelinin birlikte kullanılması ile sonuca daha kolay ulaşılmakta ve daha etkili sonuçlar elde edilmektedir (Aydoğmuş *et al.* 2022). RSM (Response Surface Methodology), yanıt yüzey yöntemi olarak da bilinir ve deneysel verilerin analiz edilerek matematiksel modeller oluşturulmasını içeren bir istatistiksel tasarım yöntemidir. RSM, faktörler arasındaki etkileşimleri ve optimum koşulları belirlemek için kullanılır. Bu sebeple RSM metodu, optimizasyon çalışmamızda kullanılarak biyogaz üretimini etkileyen parametreler RSM kullanılarak tasarlanmıştır (Arslan Alaton *et al.* 2010). Bağımsız değişkenler ve biyogaz üretimi arasındaki ilişki RSM’de değerlendirilmiştir (Güven *et al.* 2008). Sayısal deneyler için en iyi model merkezi bileşik tasarımıdır. Bu alandaki literatür çalışmaları gözden geçirilerek 55 makale sistematik olarak incelendiğinde biyogaz süreç optimizasyonunda RSM performansı en etkili teknik ve en iyi görev ifa eden yazılım olarak bulunmuştur. RSM’nin etkili bir istatistik aracı olduğu kanıtlanmıştır. Biyogaz üretimi için; artan biyoçözünürlük, optimum biyogaz verimi ve metan üretimi, artan toplam katı, azalan uçucu katılar ve artan kimyasal oksijen talebi giderimi gibi optimum hedeflere ulaşılmıştır. RSM’nin temel avantajı deneysel deneme sayısını azaltarak zaman ve maliyet açısından fayda sağlamasıdır. Son 20 yılda 37 süreç parametresi RSM kullanılarak optimize edilmiştir. Bu parametrelerden 5’i baskın olanlardır. Bunlar: sıcaklık, pH, tutulma süresi, ön-işlem ve yükleme oranıdır. Biyogaz üretim süreç optimizasyonunda RSM kullanımına ilişkin temel zorluklar sınırlı deneysel aralıktır. Bunları ele almak için RSM’yi Taguchi, Kriging ya da Yapay Sinir Ağı (YSA) gibi diğer optimizasyon yöntemleriyle birleştirme teknikleri geliştirilmektedir (Djimtoingar *et al.* 2022). Çalışmamızda RSM metodu kullanılarak optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. RSM metodu ile optimizasyon çalışması sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Verilen bilgilere göre, RSM yöntemi kullanılarak sığır gübresi, ötrafikasyon suyu ve süre gibi faktörlerin

metan gazı oluşumuna etkisi incelenmiştir. Şekillerde bu etkiler grafiksel olarak gösterilmektedir.



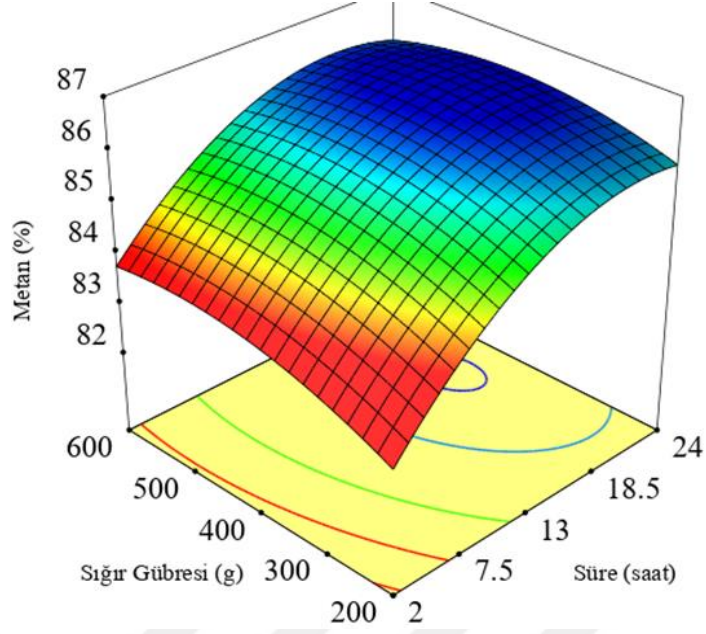
Şekil 4.4 RSM yöntemine göre sığır gübresi ile sürenin oluşan metan (%) gazına etkisi

RSM yöntemine göre sığır gübresinin ve sürenin metan gazı oluşumuna etkisini gösteren grafikte, sığır gübresi miktarının artmasıyla birlikte metan gazı üretiminin arttığı görülmektedir. Ayrıca, sürenin (saat) artmasıyla metan gazı üretiminin de arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum, sığır gübresinin ve sürenin metan gazı oluşumundaki önemli faktörler olduğunu göstermektedir.



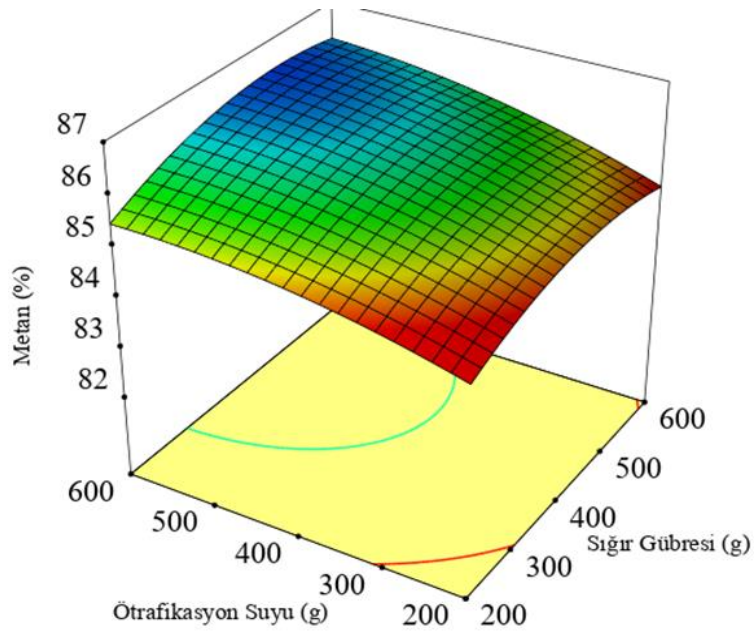
Şekil 4.5 RSM'ye göre sığır gübresi ve ötrafikasyon suyunun metan (%) gazı oluşumuna etkisi

Sığır gübresi ve ötrafikasyon suyunun metan gazı oluşumuna etkisini inceleyen grafik, sığır gübresi ve ötrafikasyon suyu miktarının artmasıyla metan gazı oluşumunun arttığını göstermektedir. Ancak, 500 gram sığır gübresi miktarından sonra metan gazı oluşumunda bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durum, sığır gübresi ve ötrafikasyon suyunun metan gazı oluşumunda etkileşimli bir rol oynadığını ve optimum miktarların bulunduğunu göstermektedir.



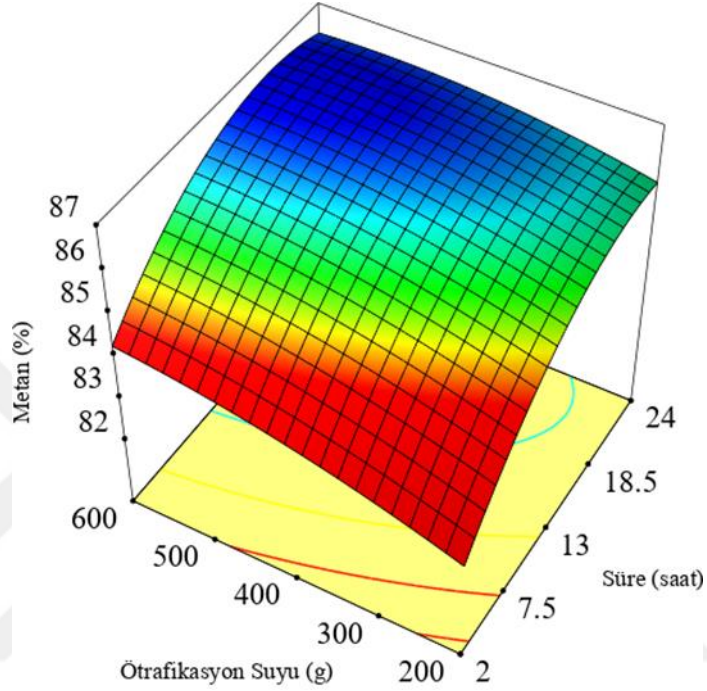
Şekil 4.6 RSM'ye göre sığır gübresinde zamanla metan (%) gazı çıkışı

Zamanın sığır gübresindeki metan gazı çıkışına etkisini gösteren grafik, sürenin (saat) artmasıyla metan gazı çıkışının arttığını göstermektedir. Bu durum, zamanın metan gazı oluşumunu etkileyen önemli bir faktör olduğunu ve süre arttıkça metan gazı çıkışının arttığını göstermektedir.



Şekil 4.7 RSM'ye göre ötrafikasyon suyu ve sığır gübresinin metan (%) gazı çıkışına etkisi

Ötrafikasyon suyu ve sığır gübresinin metan gazı çıkışına etkisini gösteren grafik, ötrafikasyon suyu ve sığır gübresi miktarının artmasıyla metan gazı çıkışının arttığını göstermektedir. Şekil 4.5 ile benzer şekilde, belirli bir noktadan sonra metan gazı çıkışında doygunluk veya azalma gözlenmektedir.



Şekil 4.8 RSM'ye göre ötrafikasyon suyuyla sürenin metan (%) gazı çıkışına etkisi

Ötrafikasyon suyuyla sürenin metan gazı çıkışına etkisini gösteren grafik, ötrafikasyon suyu miktarıyla sürenin artmasıyla metan gazı çıkışının arttığını göstermektedir. Bu durum, ötrafikasyon suyu miktarının ve sürenin metan gazı çıkışı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

RSM modeli, bu faktörlerin metan gazı oluşumu üzerindeki etkilerini ifade eden bir matematiksel denklemle temsil edilmektedir. Verilen denklemde, süre (t: saat), sığır gübresi (SG: gram) ve ötrafikasyon suyu (ÖS: gram) faktörlerinin metan gazının yüzdesini belirlediği ifade edilmektedir. Denklemdeki katsayılar, istatistiksel analizler sonucunda hesaplanmış ve deneysel verilerle uyumlu olduğu gösterilmiştir. Aşağıdaki eşitlikte süre (t: saat), sığır gübresi (SG: gram) ve ötrafikasyon suyu (ÖS: gram) ile metan gazının % değişimi RSM modeline göre ifade edilmektedir.

$$\begin{aligned} \text{Metan (\%)} = & + 78.11538 + 0.406096 \cdot t + 0.010264 \cdot \text{SG} + 0.007997 \cdot \text{ÖS} - \\ & 0.000080 \cdot t \cdot \text{SG} - 0.000112 \cdot t \cdot \text{ÖS} + 2.65165 \cdot 10^{-6} \cdot (\text{SG} \cdot \text{ÖS}) - 0.008198 \cdot t^2 - \\ & 0.000011 \cdot \text{SG}^2 - 6.04795 \cdot 10^{-6} \cdot (\text{ÖS})^2 \end{aligned}$$

RSM modelindeki katsayılar, deneysel verilerin istatistiksel analiziyle elde edilir. RSM yöntemi, deneysel faktörlerin bir arada değerlendirildiği ve faktörlerin etkileşimlerinin incelendiği bir yöntemdir. Bu yöntemde, deneysel veriler kullanılarak istatistiksel analizler gerçekleştirilir ve faktörlerin metan gazı oluşumuna olan etkilerini temsil eden katsayılar elde edilir. Katsayılar, genellikle doğrusal regresyon analizi veya çoklu regresyon analizi gibi istatistiksel yöntemlerle belirlenir. Bu yöntemler, deneysel verilerle birlikte faktörlerin değerlerini kullanarak bir matematiksel model oluşturur. Model, deneysel verileri en iyi şekilde açıklayacak şekilde optimize edilir ve katsayılar hesaplanır. Bu katsayılar, faktörlerin metan gazı oluşumuna olan katkılarını ve etkileşimlerini ifade eder. RSM modelinde verilen denklemdeki katsayılar da bu şekilde istatistiksel analizler sonucunda elde edilmiş olup, deneysel verilerin uyumlu olduğunu gösteren istatistiksel değerlendirmelerle desteklenmektedir.

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Üretilen CH₄ miktarı ve reaktörde kalan anaerobik sindirim artığı kompozisyon analiziyle mevcut şekilde artığın doğal gübre olarak kullanımı değerlendirilerek araştırmada aşağıda sıralanan sorulara cevap aranmıştır:

- 1) Reaktör bulamacı işlem sonrasında fermente gübre olarak kullanılabilir mi?
- 2) Batch reaktör, mevcut verimiyle biyogaz üretiminde kullanılabilir mi?
- 3) Maksimum gaz üretimi ne kadar ve hangi zamanlarda alınmıştır?
- 4) Bu amaçla kullanılacak en verimli karışım ve oranları nedir?
- 5) Neden Mezofilik şartlar seçilmiştir?
- 6) NaOH reaktörde gaz üretimi aşamasında CO₂'i tutmak için kullanılabilir mi?
- 7) Çankırı yöresinde çalışma konumuzu oluşturan yöresel hayvansal atıklardan (sığır ve tavuk gübresi), şehir şebeke suyu arıtma çamuru ve şehir katı atık sızıntı sularından mikrodalga önışlemi yardımıyla anaerobik eş-sindirimle biyogaz üretiminde deneysel parametreleri belirlenerek söz konusu verimin ülkemiz ve yöremizde atıkların değerlendirilerek işletmelerin enerji maliyetleri düşürülerek yenilenebilir enerji üretimi değerlendirilmiştir.

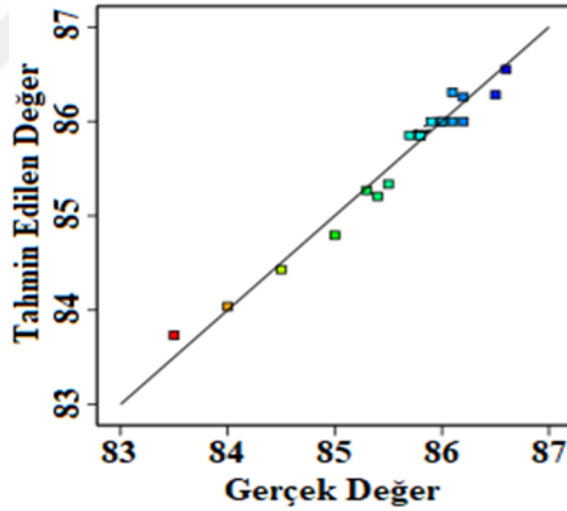
Çalışmamızda elde ettiğimiz cevaplar:

- 1) 24 saatlik fermentasyon sonrası elde edilen fermente gübre Eldivan ilçesi tarım topraklarının zenginleştirilmesinde ucuz, düşük maliyetli ve doğal olmasından dolayı fermente gübre olarak kullanılması mümkündür.
- 2) Batch tipi reaktör, organik atıklardan AS ile biyogaz üretiminde kullanılabilir. Çizelge 4.2 Sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ile biyogaz üretiminde elde edilen sonuçlar biyogaz üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir.
- 3) Çizelge 4.2 Sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ile biyogaz üretiminde elde edilen sonuçlara bakıldığında ilk 2. saat ve sonrasında ki 4., 8., 12. ve 24. saatlerde gaz üretiminin gerçekleştiği fakat en yüksek gaz üretim oranının 8. saatte gerçekleştiği gözlenmiştir. 900 mL aktif olarak kullanılan reaktör hacminin, kalan 100 mL'lik kısmının %83'lük kısmı Metan (CH₄) den oluşmaktadır. Bu oran 24 saat tamamlandığında %86'ya çıkmıştır.

- 4) Sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ile biyogaz üretiminde elde edilen sonuçlar bize en verimli anaerobik sindirim karışım oranının 1/1 olduğu ve bunun da 450 g sığır gübresi ve 450 g Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu olduğu anlaşılmaktadır.
- 5) Mezofilik şartlar enerji tasarrufu amacıyla ve literatürde karşılaşılan daha fazla pozitif yararlar sunması nedeniyle seçilmiştir.
- 6) NaOH reaktörde gaz üretimi aşamasında CO₂'i tutmak için kullanılması mümkündür. Çizelge 4.2 Sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ile biyogaz üretiminde elde edilen sonuçlara bakıldığında CO₂ seviyesinin çok düşük kaldığı görülmüştür. Bu sonuç da bize NaOH çözeltisinin CO₂ tutmak için kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca anaerobik şartların sağlanması için gösterilen emek de işe yaramıştır.
- 7) Çankırı yöresinde çalışma konumuzu oluşturan sığır gübresi ve Güldürcek Baraj gölü ötrafikasyon suyu ile anaerobik eş-sindirimle biyogaz üretiminde deneysel parametreler belirlenerek söz konusu biyogaz üretimi ve elde edilen sonuçlar bu organik atık çifti ile biyogaz üretiminin mümkün ve verimli olduğunu göstermiştir. Üretilen biyogazın yöre ekonomisi için enerji girdilerini azaltma ve atıkların değerlendirilerek yenilebilir enerji üretiminin mümkün olduğunu, aynı zamanda organik atıkların çevreyle dost bir teknoloji olan anaerobik eş-sindirim ile bertaraf edilebileceğini, anaerobik sindirim sonrası reaktörde kalan fermente bulamacın organik madde ve mineraller açısından zengin olduğu ve yöre tarım topraklarında kullanılarak tarımsal üretimin ve verimin artırılmasını sağlayabilecektir. Ayrıca bu durumda gübre gibi maliyetli bir tarımsal girdi yerine fermente gübre kullanılarak tarımsal üretim için önemli bir girdinin ortadan kalkmasını sağlaması açısından da önem arz etmektedir. Çalışmamızın temel amacı olan yöre ekonomisine katkı sağlanması ve ülkemizin ithal etmek zorunda kaldığı enerji kaynaklarının yerli ve milli üretimle sağlanması, enerji maliyetini azaltma anlamında büyük bir yarar sağlamaktadır. Ayrıca tarımsal üretimde kullanılan, verimi artırma da önemli tarımsal girdilerden gübrenin bu şekilde üretimi de yine ithal bir girdinin ortadan kaldırılarak yerli ve milli tarımsal üretimi önemli derecede desteklemektedir. Yukarıda Çizelge 4.2'den anlaşıldığı üzere organik atıklardan biyogaz üretim verimi ve Çizelge 4.4'de anaerobik eş-sindirimle biyogaz üretiminden sonra

reaktörde kalan fermente gübre/bulamacın kimyasal içerikleri incelendiğinde, çalışmamızda daha önce bahsettiğimiz temel amaca erişildiği ve bu konuda yapılacak daha ileri çalışmaların enerji ve tarım güvenliği anlamında ülkemize çok önemli faydalar sağlayacağı açıktır.

Genel olarak, biyogaz optimizasyonunun amacı biyogaz üretiminin verimliliğini ve sürdürülebilirliğini artırmaya yardımcı olarak, onu daha uygulanabilir bir yenilenebilir enerji kaynağı haline dönüştürmektir (Afridi and Qammar 2020). Çalışmamızdan elde edilen biyogazın en iyi verimle elde edilmesi için, parametrelerin belirlenerek üretim sisteminin matematiksel modellemesinin yapılması da ayrıca üzerinde durulmuş bir konudur. Biyogaz optimizasyon çalışması, deneysel çalışmanın yanında RSM (Response Surface Methodology) Yanıt Yüzey Yöntemi ile optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. RSM’de elde edilen Şekil 5.1’de teorik ve deneysel değerler karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.1 RSM yöntemindeki istatistiksel değerlendirmelere göre deneysel (gerçek değer) ile teorik (tahmini) değerlerin karşılaştırılması

RSM yönteminin istatistiksel değerlendirmelerine dayanarak gerçek ve tahmini değerlerin karşılaştırıldığı bir grafikdir. Bu grafik, deneysel verilerin RSM modeline uygulanmasıyla elde edilen tahmini değerlerin gerçek değerlerle ne kadar uyumlu olduğunu göstermektedir. Eğer RSM modeli iyi bir uyum sağlıyorsa, gerçek ve tahmini

değerler arasında bir yakınlık olması beklenir. Şekil 5.1'de, gerçek ve tahmini değerlerin birbirine yakın olduğu ve doğru bir şekilde eşleştiği görülmektedir. Bu durum, RSM modelinin deneysel verilerle uyumlu olduğunu ve modelin doğru bir şekilde metan gazı oluşumunu tahmin ettiğini göstermektedir. Ayrıca, R2 (determinasyon katsayısı) değeri 0.9649 olarak belirtilmiştir. R2 değeri, modelin verileri ne kadar iyi açıkladığını gösteren bir ölçüdür. R2 değeri 0 ile 1 arasında değişir ve 1'e ne kadar yakınsa, modelin verileri o kadar iyi açıkladığı anlamına gelmektedir. Şekil 5.1'de verilen yüksek R2 değeri, RSM modelinin deneysel verileri iyi açıkladığını ve verilere uygun bir şekilde uyarlandığını göstermektedir. RSM yönteminde istatistiksel analiz ile bulunan R2 (0.9649) ve standart sapma (0,2073) değerleri deneysel veriler ile model sonuçlarının uyumlu olduğunu göstermiştir. Sonuçlara göre, maksimum metan gazı verimi (% 86.5) elde etmek için 456 gram sığır gübresi ve 494 gram ötrafikasyon suyunun yaklaşık 17 saat süreyle anaerobik eş-sindirime tabi tutulması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Abatzoglou, N., Boivin, S. 2009. A review of biogas purification processes. *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 3: 42–71.
- Abbasi, T., Tauseef S., Abbasi, S.A. 2011. *Biogas energy*. Springer Science & Business Media. Bölüm 2, pp. 11-14.
- Aboudi, K. Álvarez-Gallego, C.J. Romero-García, L.I. 2015. Semi-continuous anaerobic codigestion of sugar beet byproduct and pig manure: effect of the organic loading rate (OLR) on process performance. *Bioresour Technol*;194:283–290.
- Agbor, V.B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., Levin, D.B. 2011. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnol. Adv.* 29: 675–685.
- Agdag, O.N., Sponza, D.T. 2005. Anaerobic/aerobic treatment of municipal landfill leachate in sequential two-stage up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) systems. *Process Biochem.* 40: 895–902.
- Agler, M.T., Wrenn, B.A., Zinder, S.H., Angenent, L.T. 2011. Waste to bioproduct conversion with undefined mixed cultures: the carboxylate platform. *Trends Biotechnol.* 29:70–78.
- Agyeman, F.O., Tao, W. 2014. Anaerobic co-digestion of food waste and dairy manure: effects of food waste particle size and organic loading rate. *J. Environ. Manage.* 133:268–274.
- Afridi Z. U. R., Qammar N. W. 2020. Technical Challenges and Optimization of Biogas Plants. revised: *ChemBioEng.* pp. 119-129
- Akila, G., Chandra, T.S. 2010. Stimulation of biomethanation by *Clostridium* sp. PXYL1 in co-culture with a *Methanosarcina* strain PMET1 at psychrophilic temperatures. *J. Appl. Microbiol.* 108:204–213.
- Alessandra, C., Belgiorno, V. 2013. Sonolysis and ozonation as pretreatment for anaerobic digestion of solid organic waste. *Ultrason. Sonochem.* 20:931–936.
- Al-Juhaimi, F.Y., Hamad, S.H., Al-Ahaideb, I.S., Al-Otaibi, M.M., Ghafoor, K., Abbasi, T., Abbasi, S. 2014. Biogas production through the anaerobic digestion of date palm tree wastes-process optimization. *BioResources* 9:3323–3333.
- Al Mamun M.R. and Torii, S. 2015. Removal of H₂S and H₂O by chemical treatment to

- upgade methane of biogas generated from anaerobic Co-digestion of organic biomass waste, IPASJ 3. 12:42-52
- Alagöz B.A., Yenigün O., Erdinçler A. 2018. Ultrasound assisted biogas production from co-digestion of wastewater sludges and agricultural wastes: Comparison with microwave pre-treatment. Boğaziçi University, Institute of Environmental Sciences, Bebek, İstanbul, Turkey. Ultrasonics - Sonochemistry 40:193–200.
- Albuquerque, J.A., de la Fuente, C., Ferrer-Costa, A., Carrasco, L., Cegarra, J., Abad, M., Bernal, M.P. 2012. Assessment of the fertiliser potential of digestates from farm and agroindustrial residues. Biomass Bioenergy 40:181-189.
- Anand, K. 2000. Arti biogas plant:a compac digester for producing biogas from food waste: maharashtra. Web sitesi. http://www.arti-india.org/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=45
Erişim Tarihi: 08.09.19
- Andres, S. Calleja, A. Lopez, S. Gonzalez, JS. Rodriguez, PL. Giraldez, FJ. 2005. Prediction of gas production kinetic parameters of forages by chemical composition and near infrared reflectance spectroscopy. Anim Feed Sci Technol. 123:487-499.
- Angelidaki, I., Ahring, B.K. 1992. Effects of free long-chain fatty acids on Thermophilic anaerobic digestion. Appl. Microbiol. Biotechnol. 37:808–812.
- Angelidaki, I., Karakashev, D., Batstone, D.J., Plugge, C.M., Stams, A.J.M. 2011. Biomethanation and its potential. Methods Enzymol. 494:329–353.
- Angelidaki, I., Sanders, W. 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. Rev Environ Sci Biotechnol. 3:117-129.
- Angelidaki, I. Ahring, B. 1994. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. Water Res. 28:727–731.
- Angelidaki, I., Ahring, B. 1993. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste:The effect of ammonia. Appl Microbiol Biotechnol. 38:560–564.
- Angelidaki, I. Ahring, BK. 1992. Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. Appl Microbiol Biotechnol. 37:808–812.
- Anonim, 2011. Youth for Habitat Türkiye, Sürdürülebilir Enerji Eğitimi Kitapları, Biyokütle Enerjisi, Web sitesi.

- <http://www.habitatingenclik.org.tr/dl/yayinlar/enerji/BiyoKutle.pdf> Erişim Tarihi: 01.04.2019
- Anonim, 2011a. Biyokütle Çevrim Teknolojileri, Web sitesi. <http://www.anadolutayfasi.net/kimya/54694-biyotuklecevrimeknolojileri.html>, Erişim Tarihi: 03.04.2019
- Anonim, 2014c. Web sitesi. <http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyogaz.aspx> Erişim Tarihi: 12.09.2018
- Anonim, 2016. Retrieved November 3, 2016 from Web sitesi. <http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyogaz.aspx> Erişim Tarihi:3/11/2019
- Anonymous, 1993. CMF. Techcommentary industrial microwave heating applications. Techcommentary, Industrial Microwave Heating Application. EPRI Yayınları, Bölüm 4, Sayfa 1-14.
- Anonymous, 2011. FAO-Food and Drug Administration, 2011. Global food losses and food waste - Extent, causes and prevention Web sitesi. <http://www.fao.org/docrep/014/mb060e/mb060e.pdf> Erişim Tarihi: 20/09/2016
- Anonymous, 2013. Food and Drug Administration, 2013. FAO Statistical Yearbook, World Food and Agriculture Web sitesi. <http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e.PDF> Erişim Tarihi: 15/09/2016
- Anonymous, 2003. National Research Council, Ad Hoc Committee on Air Emissions from Animal Feeding, O Air Emissions from Animal Feeding Operations:Current Knowledge, National Academies Press, Washington, DC, p. 263.
- Anonymous, 2007a. United Nations Development Programme (UNDP). Areviewofenergyin national MDG reports.2007. Web sitesi. http://www.undp.org/content/undp/en/home/librarypage/environment-energy/sustainable_energy/a_review_of_energy_in_national_mdg_reports/ Erişim Tarihi:16.05.19
- Anonymous, 2010. International Energy Agency (IEA). CO₂ emissions from fuel combustion highlights. Paris: IEA; Web sitesi. <http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>; Erişim Tarihi:21.05.14
- Anonymous, 2007b. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climatechange2007: synthesis report. UNEP, WMO:2007. Web sitesi.

- http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf Erişim Tarihi:21.05.19
- Anonymous, 2007. UNPF, United Nations Population Funds. Urbanization: a majority in cities. 2007 [Online]. Web sitesi. <http://www.unfpa.org/pds/urbanization.htm>. Erişim Tarihi:21.05.19
- Anonymous, 2013. USEPA, United States Environmental Protection Agency. Overview of greenhouse gases: methane emissions. 2013. Web sitesi. <http://epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/ch4.html>. Erişim Tarihi:21.05.18
- Anonymous, 2014a. USEPA, United States Environmental Protection Agency. Landfill methane outreach Program. 2014. Web sitesi. <http://www.epa.gov/methane/lmop/basic-info/index.html>. Erişim Tarihi:21.05.18
- Anonymous, 2008. USNREL, United States National Renewable Energy Laboratory. Biomass resources in the United States. 2008. Web sitesi. <http://www.nrel.gov/gis/biomass.html>. Erişim Tarihi:21.05.18
- Anonymous, 2014. USDE, United States Department of Energy. Biogas opportunities roadmap.2014.Websitesi. <http://www.epa.gov/climatechange/Downloads/Biogas-Roadmap.pdf>. Erişim Tarihi:21.05.17
- Anonymous, 2016. Web sitesi. <http://www.werf.org/>. Erişim Tarihi:21.05.17
- Anonymous, 2014. EurObserv'ER. BiogasBarometer. Web sitesi. <http://www.eurobserv-er.org/biogas-barometer-2014>. Erişim Tarihi:21.05.17
- Anonymous, 2011. Eurostat. Share of renewables in the EU27 energy supply almost doubled between 1999 and 2009. Web sitesi. <http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=STAT/11/53&format=HTML>; 2011.
- Arazo, R.O., Genuino, D.A.D., de Luna MDG, Capareda SC. 2017. Bio-oil production From dry sewage sludge by fast pyrolysis in an electrically-heated fluidized bed reactor. *Sustain Environ Res.* 27:7-14.
- Ariunbaatar, J., Di Perta, E.S., Panico, A., Frunzo, L., Esposito, G., Lens, P.N., Pirozzi, F. 2015. Effect of ammoniacal nitrogen on one-stage and two-stage anaerobic digestion of food waste. *Waste Manage.* 38:388–398.
- Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., Lens, P.N.L. 2014a. Pretreatment

- methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Appl. Energy* 123:143–156.
- Ariunbaatar, J., Esposito, G., Yeh, D.H., Lens, P.N.L. 2016. Enhanced anaerobic digestion of food waste by supplementing trace elements: Role of Selenium (VI) and Iron (II). *Front. Environ. Sci.* 4: 8. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00008>
- Ariunbaatar, J., Panico, A., Frunzo, L., Esposito, G., Lens, P.N.L., Pirozzi, F. 2014. Enhanced anaerobic digestion of food waste by thermal and ozonation pretreatment methods. *J. Environ. Manage.* 146:142–149.
- Arslan Alaton, G., Tureli, T., Hanci, J.O. 2010. Development of experimental design models of commercially important naphthalene sulfonate and its organic carbon content. *Chem. Eng. J.* 165:597–606.
- Appels, L., Lauwers, J., Degève, J., Helsen, L., Lievens, B., Willems, K., Van Impe, J., Dewil, R. 2011. Anaerobic digestion in global bio-energy production: potential and research challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15:4295–4301.
- Astals S., Esteban-Gutiérrez, M., Fernández-Arévalo, T. E. Aymerich, García-Heras, J.L., Mata-Alvarez, J. 2013. Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: a biodegradability and modeling study, *Water Res.* 47:6033–6043.
- Aydoğmuş E., Dağ M., Yalçın Z.G., Arslanoğlu H. 2022. Synthesis and characterization of waste polyethylene reinforced modified castor oil-based polyester biocomposite. *Journal of Applied Polymer Science.* <https://doi.org/10.1002/app.52526>
- Awe, O.W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D.P., Lyczko, N. 2017. Anaerobic co-digestion of food waste and FOG with sewage sludge – realising its potential in Ireland. *Int. J. Environ. Stud.* pp. 1–22.
- Bah, H. Zhang, W. Wu, S. Qi, D. Kizito, S. Don, R. 2014. Evaluation of batch anaerobic codigestion of palm pressed fiber and cattle manure under mesophilic conditions. *Waste Manag.* 34:1984–91.
- Banks, C.J. Zhang, Y. Jiang, Y. Heaven, S. 2012. Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations. *Bioresour Technol.* 104:127-35.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Fernández-Molina, J.J., Alzamora, S.M., Tapia, M.S., López-Malo, A., Chanes, J.W. 2003. *Handling and Preservation of Fruit and Vegetables by Combined Methods for Rural Areas.* Technical Manual FAO Agricultural

- Services Bulletin 149. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. Web sitesi. <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/005/y4358E/y4358E00.pdf>.
- Banks, C. Chesshire, M. Heaven, S. Arnold, R. 2011. Anaerobic digestion of Source-segregated domestic food waste: performance assessment by mass and energy balance. *Bioresour Technol.* 102:612-20.
- Barlow, M., Clarke, T. 2002. Blue gold: the fight to stop the corporate theft of the world's water. The New Press. <https://thenewpress.com/books/blue-gold>
- Batch, W. E., Fox, G. E., Magum, L. G., Woese, C. R. and Wolfe, R. S. 1979. "Methanogens: Reevaluation of a Unique Biological Group", *Microbial Rev.*, 1979, pp. 43:260-296.
- Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegest, H., and Vavilin, V. A. 2002. Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. IWA Publishing, London. *Water Science & Technology* 45(10):65-73.
- Batstone, D. J., and Jensen, P. D. 2010. Anaerobic processes. In "Treatise on Water Science," (K. Hanaki, ed.). Elsevier, London, Bölüm 97. <https://shop.elsevier.com/books/treatise-on-water-science/wilderer/978-0-444-53193-3>
- Bayrakçı, A.G. 2009. Değişik biyokütle kaynaklarından etanolün elde edilmesi üzerine bir araştırma. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, İzmir.
- Bauer, A., Leonhartsberger, C., Bosch, P., Amon, B., Friedl, A., Amom, T. 2010. Analysis of methane yields from energy crops and agricultural by-products and estimation of energy potential from sustainable crop rotation systems in EU-27. *Clean Technol Environ.* 12:153-161.
- Beltrán, FJ, García-Araya, JF, Frades J, Álvarez P, Gimeno O. 1999. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Res.* 33:723-732.
- Bernat, K., Cydzik-Kwiatkowska, A., Wojnowska-Baryła, I., Karczewska, M. 2017. Physicochemical properties and biogas productivity of aerobic granular sludge and activated sludge; University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Department of

- Environmental Biotechnology, Słoneczna Str. 45G, 10-709 Olsztyn, Poland. *Biochemical Engineering Journal* 117:43–51.
- Bhattacharya, S. Thomas, C., Jossy M., Abdul Salam P. 1997. Geenhouse gas emissions and the mitigation potential of using animal wastes in Asia, *energy*, vol. 22. Elsevier Science; p. 1079-1085.
- Bohdziewicz, J., Piotrowski, K., Cebula, J. 2012. Kinetyka chemiczna fermentacji metanowej makuchu rzepakowego. In: Cenian, A. et al. (Eds.), *Ekoenergetyka - Biogaz*. Wydawnictwo Gdańskiejskiej Szkoły Wyższej, Gdansk, pp. 24-27.
- Bohutskyi, P., Betenbaugh, M.J., Bouwer, E.J. 2013. The effects of alternative pre-treatment strategies on anaerobic digestion and methane production from different algal strains. *Bioresour Technol*2014; 155:366–72. Web sitesi. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.095>.
- Bohutskyi, P., Bouwer, E. 2013. Biogas production from algae and cyanobacteria through anaerobic digestion. A review, analysis and research needs. In: Lee JW, editor. *Advanced Biofuels Bioproducts*, 1. NewYork, NY: Springer New York. p.873–975. Web sitesi. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-3348-4>.
- Bolzonella, D., Pavan, P., Mace, S., Cecchi, F. 2006b. Dry anaerobic digestion of Differently sorted organic municipal solid waste: a full-scale experience. *Water Sci. Technol.* 53:23–32.
- Boone, D. R., Whitman, W. B., and Rouviere, P. 1993. Diversity and taxonomy of methanogens. In “*Methanogenesis: Ecology, Physiology, Biochemistry and Genetics*,”(J. G. Ferry, ed.). Chapman and Hall, p. 1-32, New York.
- Botero, R. 2011. El biodigestor de bajo costo, suaporte al amitigación del cambio Climático y supotencial para reducir la pobreza ruralen Américalatina y elCaribe.Colombia:FuturaTecnologíaRenovablySostenible2011;1(11) Web sitesi. <http://www.kelcolombia.com/futura-11.pdf> Erişim Tarihi: 30.05.18
- Bond, T., Templeton, M.R. 2011. Historyand future of domestic biogas plants in the developing world. *EnergySustainDev.*15:347–54.
- Bonin, A. S., and Boone, D. R. 2006. The order methanobacteriales. In “*The Prokaryotes, Volume 3: Archaea. Bacteria: Firmicutes, Actinomycetes*,” (M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, and E. Stackebrandt, eds.), pp. 231–243. Springer-Verlag, Singapore.

- Bougier, C., Delgenes, J.P., Carrere, H. 2008. Effects of thermal pretreatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chem. Eng. Trans.* 139:236-244.
- Braguglia, C.M., Gianico, A., Gallipoli, A., Mininni, G. 2015. The impact of sludge Pretreatments on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion efficiency: role of the organic load. *Chem. Eng. J.* 270:362–371.
- Brandli, R.C., Bucheli, T.D. 2007. Organic pollutants in compost and digestate. Part 1. Polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and molecular markers. *J. Environ. Monit. JEM* 9, 456e464. Web sitesi. <http://dx.doi.org/10.1039/b617101j>. Erişim Tarihi: 30.05.18.
- Brandon, S.K., Eiteman, M.A., Patel, K., Richbourg, M.M., Miller, D.J., Anderson, W.F., et al. 2008. Hydrolysis of Tifton 85 bermudagrass in a pressurized batch hot water reactor. *J Chem Technol Biotechnol.*83:505-12.
- Browne, J.D. Allen, E. Murphy, J.D. 2014. Assessing the variability in biomethane Production from the organic fraction of municipal solid waste in batch and continuous operation. *Appl Energy* 128:307-14.
- Bruno-Soares, AM. Murray, I. Paterson, RM. Abreu, JMF. 1998. Use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for the prediction of the chemical composition and nutritional attributes of green crop cereals. *Anim Feed Sci Technol.*75:15-25.
- Billah, A.H. Mustain, M. 2017. Energy and Environment: Demand for Wood Energy in Bangladesh, Environmental and Resource Economist, Database Manager,SEMP-SDN Project, Bangladesh Institute of Development Studies (BIDS). <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4615-2391-8#toc>
- Buhr H, Andrews J. 1977. The thermophilic anaerobic digestion process. *Water Res.*11:129–143.
- Buffiere, P. Loisel, D. Bernet, N. Delgenes, JP. 2006. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Sci Technol.*53:233-241.
- C-f Liu, X-z Yuan, G-m Zeng, W-w Li, Li J. 2008. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresour Technol.*99:882–888.

- Capson-Tojo, G., Trably, E., Rouez, M., Crest, M., Steyer, J., Delgenès, J., Escudié, R. 2017. Dry anaerobic digestion of food waste and cardboard at different substrate loads, solid contents and co-digestion proportions. *Bioresour. Technol.* 233:166-175.
- Capson-Tojo, G., Rouez, M., Crest, M., Steyer, J.-P., Delgenès, J.-P., Escudié, R. 2016. Food waste valorization via anaerobic processes: a review. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* 15, 3:499-547.
- Carrere, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D.J., Delgenes, J.P., Steyer, J.P., Ferrer, I. 2010. Pre-treatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *J. Hazard. Mater.* 183:1-15.
- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, DJ., Delgenès, JP., Steyer, JP, *et al.* 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *J. Hazard Mater.* 183:1-15. Web sitesi. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.129>. Erişim Tarihi: 12.06.2010
- Carlsson, M., Lagerkvist, A., Morgan-Sagastume, F. 2012. The effects of substrate pretreatment on anaerobic digestion: a review. *Waste Manage.* 32:1634-1650.
- Castillo, L. El Khorassani, H. Trebuchon P, Thomas O. 1999. UV treatability test for chem. and petrochemical wastewater. *Water Sci Technol.* 39:17-23.
- Cavinato C, Fatone F, Bolzonella D, Pavan P. 2010. Thermophilic anaerobic co-Digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresour Technol.* 101:545-50.
- Cavinato C, Bolzonella D, Pavan P, Fatone F, Cecchi F. 2013. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and source sorted biowaste in pilot-and full-scale reactors. *Renew Energy.* 55:260-5.
- Cesaro, A., Velten, S., Belgiorno, V., Kuchta, K. 2014. Enhanced anaerobic digestion by ultrasonic pretreatment of organic residues for energy production. *J. Cleaner Prod.* 74:119-124.
- Chakraborty, D., Karthikeyan, O.P., Selvam, A., Wong, J.W.C. 2017. Co-digestion of food waste and chemically enhanced primary treated sludge in a continuous stirred tank reactor. *Biomass Bioenergy.* Web sitesi. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.002>. Erişim Tarihi: 02.06.2017

- Chan, P.C., de Toledo, R.A., Shim, H. 2017. Anaerobic co-digestion of food waste and domestic wastewater-Effect of intermittent feeding on short and long chain fatty acids accumulation. *Energy Renew* 10.1016/j.renene.2017.07.029.
- Chandra, R.P., Bura, R., Mabee, W., Berlin, dA., Pan, X., Saddler, J. 2007. Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis lignocellulosics?. *Biofuels: Springer*. p. 67–93.
- Chanakya, H.N., Reddy, B.V.V., Modak, J. 2009. Biomethanation of herbaceous biomass residue using 3 zone plug flow like digesters - a case study from India. *Renew Energy*. 34:416-20.
- Cantrell, K.B., Ducey, T., Ro, K.S., Hunt, P.G. 2008. Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Bioresource Technology* 99:7941-7953.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol.* 99:4044-4064.
- Chen, E., Gu, X.Y. 2012. Advance in disposal and resource technology of food waste. *Environ. Stud. Monit.* 3:57-61.
- Chen, L., Zhao, L., Ren, C., Wang, F. 2012. The progress and prospects of rural biogas production in China. *Energy Policy* 51:58–63.
- Chen, S., Wei, L., Liu, C., Wen, Z., Kincaid, R.L., Harrison, J.H., Elliott, D.C., Brown, M.D. 2003. Fig. 1. Role of pretreatment in multi-fuel biorefinery using agricultural biomass as feedstock. S. R. Paudel et al. *Bioresource Technology* 245 1194–12051203.
- Cheng X-Y, Zhong C. 2014. Effects of feed to inoculum ratio, co-digestion, and pretreatment on biogas production from anaerobic digestion of cotton stalk. *Energy Fuels*. 28:3157–3166.
- Cherubini, F., Strømman, A. 2011. Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems. *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 5:548-561.
- Cheong, D.Y., Hansen, C.L. 2007. Feasibility of hydrogen production in thermophilic mixed fermentation by natural anaerobes. *Bioresour. Technol.* 98:2229–2239.

- Chen, T-H. Hashimoto, AG. 1996. Effects of pH and substrate:inoculum ratio on batch methane fermentation. *Bioresour Technol.* 56:179-86. *Biomass Bioenergy* 2008;32:155-61.
- Cheng, L., Qiu, T.-L., Yin, X.-B., Wu, X.-L., Hu, G.-Q., Deng, Y., and Zhang, H. 2007. *Methermicoccus shengliensis* gen. nov., sp. nov., a thermophilic, methylotrophic methanogen isolated from oil-production water, and proposal of *Methermicoccaceae* fam. nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 57:2964–2969.
- Chowdhury, R.B.S., Fulford, D.J. 1992. Batch and semicontinuous anaerobic digestion systems. *Renew Energy* 2(4-5):391.
- Christian, U.O., Armour, A. 2000. Post-landfill siting perceptions of nearby residents: a case study of Halton landfill. *Appl. Geog.* 20:137-154.
- Cho, JK. Park, SC. Chang, HN. 1995. Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean foodwastes. *Bioresour Technol.* 52:245-53.
- Chynoweth, DP. Turick, CE. Owens, JM. Jerger, DE. Peck, MW. 1993. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass Bioenergy* 5:95-111.
- Chynoweth, D.P., Owens, J.M., Legand, R. 1986. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renew. Energy* 22 (1), 1-8.
- Chiu, S.L.H., Lo, I.M.C. 2016. Reviewing the anaerobic digestion and co-digestion Process of food waste from the perspectives on biogas production performance and environmental impacts. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 24435–24450.
- Cirik, S., Koru, E., Can, Ş. S., Turan, G., Tekoğul, G. 2011. “ Mikroalglerden yenilenebilir temiz bir enerji kaynağı olan biyodizelin elde edilmesi” Tübitak Proje No: 107Y013.
- Cirne, D.G., Lehtomäki, A., Björnsson, L., Blackall, LL. 2007. Hydrolysis and microbial community analyses in two-stage anaerobic digestion of energy crops. *J Appl. Microbiol.* 103:516-527.
- Conrad, R., Klose, M., Claus, P., and Enrich-Prast, A. 2010. Methanogenic pathway, ¹³C isotope fractionation, and archaeal community composition in the sediment of two clearwater lakes of Amazonia. *Limnol. Oceanog.* 55 2: 689–702.

- Cossu, R. Raga, R. 2008. Test methods for assessing the biological stability of biodegradable waste. *Waste Manage* 28:381-8.
- Cui, Y.W., Zhang, H.Y., Ding, J.R., Peng, Y.Z. 2016. The effects of salinity on nitrification using halophilic nitrifiers in a sequencing batch reactor treating hypersaline wastewater. *Sci. Rep.* 6, 24825.
- Cushion, E. Whiteman, A. and Dieterle, G. 2010. Issues and Impacts for Poverty and Natural Resource Management. The World Bank, Bioenergy Development. By Elizabeth Cushion, Adrian Whiteman and Gerhard Dieterle May 2011 *Asian-Pacific Economic Literature* 25(1):171-172. <http://doi:10.1111/j.1467-8411.2011.01289.x>
- Çevre Kanunu, RG. 11.08.1983 tarih ve 18132 Sayı.
- Dağdelen, A. ve Yüksel, Y. 2016. Yağlı tohum çeşidi ve transesterifikasyon yöntemlerinin biyoyakıt üretimine ve kalitesine etkileri. *Nevşehir Bilim ve Teknolojisi Dergisi Targid Özel sayı*, Sayfa 107-117.
- Dağ M., Aydoğmus E., Yalçın Z.G., Arslanoğlu H. 2023. Diatomite reinforced modified safflower oil-based epoxy biocomposite production: Optimization with RSM and assessment of outcomes by ANN. *Materials Today Communications* 35:106327.
- Daniel, J., Sharpley., A, Stewart, B., Smith, S. 1993. Environmental impact of animal manure management in the southern plains. *American Society of Agricultural Engineers Meeting (USA)*. http://archivespaces.library.okstate.edu:8081/repositories/3/archival_objects/76315
- Dareioti, M.A., Kornaros, M. 2014. Effect of hydraulic retention time (HRT) on the anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes in a two-stage CSTR system. *Bioresour. Technol.* 167: 407–415.
- Dasa, K.T., Westman, S.Y., Millati, R., Cahyanto, M.N., Taherzadeh, M.J., Niklasson, C. 2016. Inhibitory effect of long-chain fatty acids on biogas production and the protective effect of membrane bioreactor. *Biomed Res. Int.* 1–9.
- Dai, X., Li, X., Zhang, D., Chen, Y., Dai, L. 2016. Simultaneous enhancement of methane production and methane content in biogas from waste activated sludge

- and perennial ryegrass anaerobic co-digestion: the effects of pH and C/N ratio. *Bioresour. Technol.* 216: 323–330.
- Davidsson, A. Guvberger, C. Christensen, TH. Hansen, TL. Jansen, JIC. 2007. Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Waste Manage.* 27:406-414.
- Demirel, B. Scherer, P. 2011. Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. *Biomass Bioenergy.* 35:992-998.
- Demirer, G.N., Chen S. 2005. Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. *Process Biochem.* 40: 3542.
- Demirbas, M.F., Balat, M. 2009. Progress and recent trends in biogas processing. *Int. J. Geen Energy* 6: 117–142.
- De Baere, Will L. 2006. Anaerobic digestion of solid waste survive in the future? *Water Sci. Technol.* 53:187-94.
- De la Rubia, M., Perez, M., Romero, L., Sales, D. 2002. Anaerobic mesophilic and thermophilic municipal sludge digestion. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 16,119.
- Deublein, D., Steinhauser, A. 2011. *Biogas from Waste and Renewable Resources.* Wiley-VCH. [http:// doi:10.1002/9783527632794](http://doi:10.1002/9783527632794)
- Deppenmeier, U. 2002. The unique biochemistry of methanogenesis. *Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol.* 71:223–283.
- Deublein, D., Steinhauser, A. 2008. *Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527621705, <http://doi.org.10.1002/9783527621705>. https://chemistry.pixel-online.org/files/ed_pack/04/further03/Deublein%20D.%20Steinhauser%20A.-Biogas%20from%20Waste%20and%20Renewable%20Resources.pdf
- Dhar, H., Kumar, P., Kumar, S., Mukherjee, S., Vaidya, A.N. 2016. Effect of organic loading rate during anaerobic digestion of municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 217:56–61.
- Draaijer, H.W, Maas, J.A, Schaapman, J.E, Khan, A. 1992. Performance of the 5 MLD UASB reactor for sewage treatment at Kanpur, India. *Water Sci Technol.* 25(7):123-133.

- Drosg, B. 2013. Process monitoring in biogas plants. IEA Bioenergy Task. https://task37.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/sites/32/2022/02/Technical_Brochure_process_monitoring.pdf
- Dianou, D., Miyaki, T., Asakawa, S., Morii, H., Nagaoka, K., Oyaizu, H., and Matsumoto, S. 2001. *Methanoculleus chikugoensis* sp. nov., a novel methanogenic archaeon isolated from paddy field soil in Japan, and DNA-DNA hybridization among *Methanoculleus* species. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 51: 1663–1669.
- Dioha, I., Ikeme, C., Nafi’u, T., Soba, N., Yusuf, M. 2013. Effect of carbon to nitrogen Ratio on biogas production. *Int. Res. J. Nat. Sci.* 1:1–10.
- Djimtoingar, S. S., Agyemang Derkyi N. S., Kuranchie F. A. and Yankyera J. K. 2022. A review of response surface methodology for biogas process optimization. *Chemical Engineering, Review article. Cogent Engineering* (2022), 9: 2115283.
- Doelle, H. W., Hanpongkittikun A. and Prasertsan P. 2000. Clean Technologies through Microbial Processes for Economic Benefits and Sustainability. *Environmental Biotechnology and Cleaner Bioprocesses* (eds. E. J.Olguin, G. Sanchez, and E. Hernandez), pp. 245–264. Philadelphia: Taylor and Francis Inc.
- Doğan, M. 2000. “Enerji Kaynakları, Çevre Sorunları ve Çevre Dostu Alternatif Enerji Kaynakları Standard Dergis”i 39/468 S28-3610
- Dogan, E., Dunaev, T., Erguder, T.H., Demirer, G.N. 2009. Performance of leaching bed reactor converting the organic fraction of municipal solid waste to organic acids and alcohols. *Chemosphere* 74:797–803.
- Domeizel, M. Khalil, A. Prudent, P. 2004. UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of thematurity of compost. *Bioresour Technol.* 94:177-184.
- Doorn, M.R.J., D.F. Natschke, P.C. 2002. Meeuwissen, Review of Emission Factors And Methodologies to Estimate Ammonia Emissions from Animal Waste Handling US Environmental Protection Agency. Web Sitesi http://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=63487

- Eastman, J. A., and Ferguson, J. F. 1981. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *J. Water Pollut. Contin. Fed.* 53: 352–366.
- Ebner, J.H, Labatut RA, Lodge JS, Williamson AA, Trabold TA. 2016. Anaerobic codigestion of commercial food waste and dairy manure: characterizing biochemical parameters and synergistic effects. *Waste Manag.*52:286–94.
- El-Hinnawi, E., Biswas, A. 1981. *Renewable Sources of Energy*. Tycooly International, Bölüm 10, Kısım 4, pp. 368-370, Dublin
- El-Mashad, H.M., Zhang, R. 2010. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresour. Technol.* 101:4021–4028.
- Elliot, A., Mahmood, T. 2012. Comparison of mechanical pretreatment methods for the enhancement of anaerobic digestion of pulp and paper waste. *Water Sci. Technol.* 84:497–505.
- EPA, 2008. *Anaerobic Digestion of Food Waste, Funding Opportunity No. EPA-R9-WST-06-004*, U.S. Environmental Protection Agency Region 9, Prepared by: East Bay Municipal Utility District.
- EBA, 2011. *European Biogas Association Biogas. Simply the best.* pp. 10-17, Brussels, Belgium.
- Ekama, G. A., Sötemann, S. W., and Wentzel, M. C. 2007. Biodegradability of activated sludge organics under anaerobic conditions. *Water Res.* 41(1):244–252.
- Ekinci, K., Kulcu, R., Kaya, D., Yıldız, O., Ertekin, C., Ozturk, H.H. 2010. The Prospective of Potential Biogas Plants that can Utilize Animal Manure in Turkey. *Energy Exploration & Exploitation*, 28 (3):187-205.
- Elefsiniotis, P., Oldham, WK. 1994. Anaerobic acidogenesis of primary sludge: the role of solids retention time. *Biotechnol Bioeng.* 44(1):7–13.
- Eleroğlu, H., Yıldız, S., Yıldırım, A. 2012. Tavuk dışkısının çevre sorunu olmaktan çıkarılmasında uygulanan yöntemler, *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 2:14-24.
- ESMAP, 2005. *World Bank 2006 ESMAP Annual Report 2005*. Washington DC USA, World Bank. pp. 22-27

- Esposito, G., Frunzo, L., Giordano, A., Liotta, F., Panico, A., Pirozzi, F. 2012. Anaerobic co-digestion of organic wastes. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* 11:325–341.
- Esposito, G., Frunzo, L., Panico, A., Pirozzi, F. 2011. Modeling the effect of the OLR and OFMSW particle size on the performances of an anaerobic co-digestion reactor. *Process Biochem.* 46:557–565.
- Eswari, P., A., Kavitha, S., Parthiba Karthikeyan, O., Yeom, I.T. 2017. H₂O₂ induced cost effective microwave disintegration of dairy waste activated sludge in acidic environment for efficient biomethane generation. *Bioresour. Technol.* 244:688–697.
- Fang, C., Boe, K., Angelidaki, I. 2011. Anaerobic co-digestion of desugared molasses with cow manure; focusing on sodium and potassium inhibition. *Bioresour. Technol.* 102:1005–1011.
- FAO, (Food and Agricultural Organization) 2001. “Reform of Fiscal Policies in the context of National Forest Programmes in Africa.” *Forest Finance Working Paper FFSM/MT/01, Rome. 2004. UBET. Rome.* Web sitesi. <http://www.fao.org/DOCREP/007/j4504E/j4504E00.HTM>.
- FAO, 2008. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2008. *The State of Food and Agriculture. Biofuels: Prospects, Risks and Opportunities.* pp. 4 Rome, Italy.
- FAO, 2008. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2008. *The State of Food and Agriculture. Biofuels: Prospects, Risks and Opportunities* pp. 10 Rome, Italy.
- FAO, 2008. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2008. *The State of Food and Agriculture. Biofuels: Prospects, Risks and Opportunities* pp. 6-7, 24-5, 46-7 Rome, Italy.
- Food and agriculture organization of the United Nations, 2015. FAOSTAT. Web Sitesi: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QL>. Erişim Tarihi 05.01.2018
- Fathi, H., Zangane, A., Fathi, H., Moradi, H. 2014. Municipal solid waste characterization and its assessment for potential compost production: a case study in Zanjan city, Iran. *Am J Agric Forest* 2:39-44.

- Feng, Y., Guo, Y., Yang, G., Qin, X., Song, Z. 2012. House hold biogas development in rural China: on policy support and other macro sustainable conditions. *Renew Sustain Energy Reviews* 16:5617–24.
- Fernandez, A., Sanchez, A., Font, X. 2005. Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin. *Biochem. Eng.* 26: 22–28.
- Fernandez-Cegi, Victoria., Angeles De la Rubia, M., Raposo, F., Borja, R. 2012. Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. *Bioresource Technol.* pp.123-129.
- Fernández-Cegí, V., Angeles De la Rubia, M., Raposo, F., Borja, R. 2012. Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. *Bioresour Technol.* 123:424–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.111>. Erişim Tarihi 11.07.2012
- Fernandes, T.V., Klaasse Bos, G.J., Zeeman, G., Sanders, J.P.M., van Lier, J.B. 2009. Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100 (9):2575-2579.
- Frigon, J.C., Guiot S.R. 2010. Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: a comparative review. *Biofuel Bioprod Bior.* 4:447-58.
- Fisgativa, H., Tremier, A., Dabert, P. 2016. Characterizing the variability of food waste quality: a need for efficient valorization through anaerobic digestion. *Waste Manage.* 50:264-274.
- FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M.F., Whitney, R.A. 2010. A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresour. Technol.* 101:8915-8922.
- Forgács, G., Pourbafrani, M., Niklasson, C., Taherzadeh, M., Sárvari Horváth, I. 2011. Methane production from citrus wastes: process development and cost estimation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87 (2):250.
- Forgács, G. 2012. Biogas production from citrus wastes and chicken feather: pretreatment and co-digestion. Chalmers University of Technology. Food and agriculture organization of the United Nations, 2015. FAOSTAT. Web sitesi. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QL>. Erişim Tarihi: 05.01.2018

- Fotidis, I.A., Wang, H., Fiedel, N.R., Luo, G., Karakashev, D.B., Angelidaki, I. 2014. Bioaugmentation as a solution to increase methane production from an ammonia-rich substrate. *Environ. Sci. Technol.* 48:7669–7676.
- Fountoulakis, M.S, Drakopoulou, S. Terzakis, S. Georgaki, E. Manios, T. 2008. Potential for methane production from typical Mediterranean agro-industrial by-products. *32(2):155-161*
- Fountoulakis, MS., Petousi, I., Manios, T. 2010. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. *Waste Manage.* 30:1849-53.
- Fuchs, W., Drogg, B. 2013. Assessment of the state of the art of technologies for the processing of digestate residue from anaerobic digesters. *Water Sci. Technol.* 67:1984-1993.
- Gangagni Rao, A., Surya Prakash, S., Joseph, Johny., Rajashekhara Reddy, A., Sarma, P.N. 2011. Multi stage high rate biomethanation of poultry litter with selfmixed anaerobic digester. *Bioresour. Technol.* 102 (2):729–735.
- Garfi, M., Ferrer-Martí L, Velo E, Ferrer I. 2012. Evaluating benefits of low-cost household Digesters for rural Andean communities. *Renew Sustain Energy Reviews* 16:575–81.
- Garfi, M. Martí-Herrero, J. Garwood A., Ferrer I. 2016. Household anaerobic digesters for biogas production in Latin America: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60: 599–614.
- Garcia, J.-L., Ollivier, B., and Whitman, W. B. 2006. The order methanomicrobiales. In “The Prokaryotes, Vol. 3,” (M. Dworkin, ed.), pp. 208–230. Springer, New York.
- Garwood, A. 2010. Network for biodigesters in Latin America and the Caribbean: case Studies and future commendations. Technical notes No.IDB-TN-2072010 Available from: <http://www.iadb.org/en/publications/publicationdetail,7101.html?id%420466> Erişim Tarihi 02.05.18.
- Ghose, T. K. and Ghosh, B. 1984. “Organic Feedstocks – Chemical versus Biochemical Routes”, *Proc. VII International Biotechnology Symposium*, pp. 41-44. New Delhi.
- Gianico, A., Braguglia, C.M., Mescia, D., Mininni, G. 2013. Ultrasonic and thermal pretreatments to enhance the anaerobic bioconversion of olive husks. *Bioresour. Technol.* 147:623-626.

- Gillon, D. Joffre, R. Ibrahima, A. 1999. Can litter decomposability be predicted by near infrared reflectance spectroscopy? *Ecology* 80:175-86.
- Giroto, F., Alibardi, L., Cossu, R. 2015. Food waste generation and industrial uses: a review. *Waste Manage.* 45:32-41.
- Gomez, X., Cuetos MJ, Cara J, Moran A, Garcia AI. 2006. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes - conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. *Renew Energy* 31(12):2017-2024.
- González-Fernández, C., Sialve, B., Bernet, N., Steyer, J.P. 2012. Comparison of ultrasound and thermal pretreatment of *Scenedesmus* biomass on methane production. *Bioresour. Technol.* 110:610-616.
- Gonzalez-Fernandez, C., Timmers, R.A., Ruiz, B., Molinuevo-Salces, B. 2015. Ultrasound-enhanced biogas production from different substrates. In: Fang, Z., Smith Jr, R.L., Qi, X., (Eds.), *Production of Biofuels and Chemicals with Ultrasound-Biofuels and Biorefineries*, Springer, pp. 209-242. Netherlands.
- Gudo, A.J. 2014. Global biomethanation potential from food waste - a review. *Agric.Eng. Int. CIG J.* 16:178-193.
- Gunnerson, C.G, Stuckey, DC. 1986. Integrated resource recovery: anaerobic digestion-principles and practices for biogas systems World Bank Tech. Paper no. 49; UNDP Project Management Report no. 5.
- Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., Van Otterdijk, R., Meybeck, A. 2011. Global Food Losses and Food Waste. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rom. Web sitesi. http://www.researchgate.net/publication/267919405_Global_Food_Loses_andFood_Waste
- Gustavsson, J. Svensson, B. Karlsson, A. 2011b. The feasibility of trace element Supplementation for stable operation of wheat stillage-fed biogas tank reactors. *Water Sci Technol* 64:320-5.
- Gülen, Jale; Hanife, Arslan. 2005. "Biyogaz", *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 121-129.

- Güven, G., Perendeci, A., Tanyolaç, A. 2008. Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 157: 69–78.
- Hagos K, Zong J, Li D, Liu C, Lu X. 2016. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renew Sustain Energy Rev.* 76:1485–1496.
- Hagos, K., Zong, J., Li, D., Liu, C., Lu, X. 2017. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76:1485–1496.
- Haider, M Rizwan, Zeshan, Yousaf S, Malik R Naseem, Visvanathan C. 2015. Effect of mixing ratio of food waste and rice husk co-digestion and substrate to inoculum ratio on biogas production. *Bioresour Technol.* <http://doi:10.1016/j.biotech.2015.02.105>. Epub 2015 Mar10.
- Hansen, TL. Schmidt, JE. Angelidaki, I. Marca, E. Jansen, JIC. Mosbaek, H. *et al.* 2004. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Manage.* 24:393-400.
- Hansen, TL. 2005. Quantification of environmental effects from anaerobic treatment of source-sorted organic household wastes. PhD thesis. Denmark: Institute of Environment & Resources, Technical University of Denmark p. 43. Denmark
- Hartmann, H., Angelidaki, I., Ahring, B.K. 2000. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. *Water Sci. Technol.* 41:145–153.
- Hashimoto, AG. 1983. Conversion of straw–manure mixtures to methane at mesophilic and thermophilic temperatures. *Biotechnol Bioeng* 25:185–200.
- Hattori, A. 2008. Syntrophic acetate-oxidizing microbes in methanogenic environments. *Microbes Environ.* 23(2):118–127.
- Hawkes, D.L. 1980. Factors affecting net energy production from mesophilic anaerobic digestion. In: Stratford, D.A., Wheatley, B.I., Hughes, D.E. (Eds.), *Anaerobic Digestion*. Applied Science Publishers Ltd. pp. 131-150 London, UK
- He, L., Huang, H., Lei, Z., Liu, C., Zhang, Z. 2014. *Bioresour. Technol.* 171, 145–151.
- He, P.J. 2010. Anaerobic digestion: an intriguing long history in China. *Waste Management.* 30 (4):549

- Hejnfelt, A., Angelidaki, I. 2009. Anaerobic digestion of slaughter house by-products. *BiomassBioenergy*33,1046e1054.
<https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2009.03.004>.
- Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass: a review. *Bioresour. Technol.* 100:10–18.
- Henry, R.J. 2010. Evaluation of plant biomass resources available for replacement of fossil oil *Plant Biotechnol J.* 2010 Apr; 8(3): 288–293.
- Heubeck, S. Craggs, R. Shilton, A. 2007. Influence of CO₂ scrubbing from biogas on the treatment performance of a high rate algal pond. *Water Sci Technol* pp. 55
- Hills, D.J. Mechlschau, J.J. 1984. Plug flow digestion of dairy manure at different solids concentrations. *Trans Am Soc Agric Biol Eng.* 27(3):889–93.
- Holtzapple, M.T., Lundeen, J.E., Sturgis, R., Lewis, J.E., Dale, B.E. 1992. Pretreatment of lignocellulosic municipal solid waste by ammonia fiber explosion (AFEX). *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34 (1):5–21.
- Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T., Oleskowicz-Popiel, P. 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresour. Technol.* 100: 5478–5484.
- Hu, F., and Ragauskas, A. 2012. *Bioenerg. Res.* 5:1043–1066.
- Huber, H., and Stetter, K. O. 2001. Order I. Methanopyrales ord. nov. In “Bergey’s Manual of Systematic Bacteriology, Vol. 1,” (D. R. Boone, R. W. Castenholz, and G. M. Garrity, eds.), *The Archaea and the Deeply Branching and Phototrophic Bacteria* .second ed., pp. 353–355. Springer, New York.
- Iacovidou, E., Ohandja, D.G., Voulvoulis, N. 2012. Food waste co-digestion with sewage sludge-realising its potential in the UK. *J. Environ. Manage.* 112:267–274.
- Iglinski, B., Buczkowski, R., Iglińska, A., Cichosz, M., Piechota, G., Kujawski, W. 2012. Agricultural biogas plants in Poland: investment process, economical and environmental aspects, biogas potential. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:4890–4900. Web sitesi. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser>. Erişim Tarihi: 03.04.2018
- Ike, M., Inoue, D., Miyano, T., Liu, T.T., Sei, K., Soda, S., Kadoshin, S. 2010. Microbial population dynamics during startup of a full-scale anaerobic digester treating industrial food waste in Kyoto eco-energy project. *Bioresour. Technol.* 101:3952–3957.

- İlkiliç, C., Deviren, H. 2011. Biyogazın Üretimi ve Üretimi Etkileyen Faktörler. In 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), pp. 16-18 Elazığ, Turkey
- IPCC, 2007 (Intergovernmental Panel on Climate Change). Climate Change 2007: Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva. http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf Erişim Tarihi:21.05.17
- Izumi, K., Okishio, Y., Nagao, N., *et al.* 2010. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 64:601-608.
- Jablonski, S.J., Biernacki, P., Steinigeweg, S., Łukaszewicz M. 2015. Continuous mesophilic anaerobic digestion of manure and rape oilcake - Experimental and modelling study. *Waste Management* 35:105-110.
- Jagadish, K.S., Chanakya, H.N, Rajabapaiah, P.Anand V. 1998. Plug flow digesters for biogas generation from leaf biomass. *Biomass Bioenergy* 14(5/6):415-23.
- Jain, S., Jain, S., Wolf, I.T., Lee, J., Tong, Y.W. 2015. A comprehensive review on operating parameters and different pre-treatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52:142-154.
- Jang, H.M., Ha, J.H., Park, J.M., Kim, M., Sommer, S.G. 2015a. Comprehensive microbial analysis of combined mesophilic anaerobic – thermophilic aerobic process treating high-strength food wastewater. *Water Res.* 73:291–303.
- Jang, H.M., Kim, M.S., Ha, J.H., Park, J.M. 2015b. Reactor performance and Methanogenic archaea species in thermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge mixed with food wastewater. *Chem. Eng. J.* 276:20–28.
- Jensen, P.D., Sullivan, T., Carney, C., Batstone, D.J. 2014. Analysis of the potential to recover energy and nutrient resources from cattle slaughterhouses in Australia by employing anaerobic digestion. *Appl. Energy* 136:23-31. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.009>.
- Jewell, W.J., Chandler, J.A, Dellorto, S., Fanfoni, K.J., Fast, S., Jackson, D. 1981. Dry fermentation of agricultural residues. SERI TR-9038 ± 7. (Solar Energy Research Institute), pp. 1-4 USGPO. NTIS: USA

- Jiménez, J., Guardia-Puebla, Y., Cisneros-Ortiz, M., Morgan-Sagastume, J., Guerra, G., Noyola, A. 2015. Optimization of the specific methanogenic activity during the anaerobic co-digestion of pig manure and rice straw, using industrial clay residues as inorganic additive. *Chem Eng J.* 259:703–14.
- Johansen, A., Nielsen, H.B., Hansen, C.M., Andreasen, C., Carlsgart, J., Hauggard-Nielsen, H., Roepstorff, A. 2013. Survival of weed seeds and animal parasites as affected by anaerobic digestion at meso- and thermophilic conditions. *Waste Manag.* 33, 807e812. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman>. Erişim Tarihi: 01.11.2017
- Kalra, M.S., Pawar, J.S. 1986. Anaerobic digestion of crop residue. *Agric Wastes* 17(4):263-269.
- Kampanatsanyakorn, K. Holasut, S. Kachanadul, P. 2013. Upgrading of biogas to marketable purified methane exploiting microalgae farming. Patent No.WO2013034947 A1
- Kamthunzi, W.M. 2008. Anaerobic digestion of cattle manure in batch digester at ambient temperature. *Bunda J Agric, Environ Sci Technol* .3:8-12.
- Kao, C.-Y., Chiu, S.-Y., Huang, T.-T., Dai, L., Wang, G.-H., Tseng, C.-P., Chen, C.-H., Lin, C.-S. 2012. A mutant strain of microalga *Chlorella* sp: for the carbon dioxide capture from biogas. *Biom. Bioenergy* 36:132–140.
- Kaparaju, P., Luostarinen, S., Kalmari, E., Kalmari, J., Rintala J. 2002. Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: batch scale and farm-scale evaluation. *Water Sci Technol.* 45:275-80.
- Kaparaju, P., Serrano, M., Thomsen, A.B., Kongjan, P., Angelidaki, I. 2009. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresour. Technol.* 100:2562-2568.
- Karakashev, D., Batstone, D.J., Angelidaki, I. 2005. Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. *Appl. Environ. Microbiol.* 71:331–338.
- Karagiannidis, A. and Perkoulidis, G. 2009. A multi-criteria ranking of different technologies for the anaerobic digestion for energy recovery of the organic fraction of municipal solid wastes. *Bioresour. Technol.* 100:2355

- Karthikeyan, O.P., Visvanathan C. 2013. Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion process: a review; *Rev Environ. Sci Biotechnol.* 12 (3):257
- Karthikeyan, O.P., Mehariya, S., Wong, J.W.C. 2017a. Bio-refining of food waste for fuel and value products. *Energy Procedia* 136:14–21.
- Karlsson, A. Einarsson, P. Schnürer, A. Sundberg, C. Ejlertsson, J. Svensson, BH. 2012. Impact of trace element addition on degradation efficiency of volatile fatty acids, oleic acid and phenyl acetate and on microbial populations in a biogas digester. *J Biosci Bioeng.* 114:446-52.
- Katuwal H., Bohara AK. 2009. Biogas: a promising renewable technology and its impact on rural households in Nepal. *Renew Sustain Energy Reviews.* 13:2668–2674.
- Kavitha, S., Jayashree, C., Adish Kumar, S., Kaliappan, S., Rajesh Banu, J. 2014. Enhancing the functional and economical efficiency of a novel combined thermo chemical disperser disintegration of waste activated sludge for biogas production. *Bioresour. Technol.* 173:32–41.
- Kavitha, S., Rajesh Banu, J., Vinoth Kumar, J., Rajkumar, M. 2016. Improving the biogas production performance of municipal waste activated sludge via disperser induced microwave disintegration. *Bioresour. Technol.* 217:21–27.
- Kavitha, S., Subbulakshmi, P., Rajesh Banu, J., Gobi, Muthukaruppan, Yeom, I.T. 2017. Enhancement of biogas production from microalgal biomass through cellulolytic bacterial pretreatment. *Bioresour. Technol.* 233:34–43.
- Kavitha, S., Rajesh Banu, J., Kumar, G., Kaliappan, S., Yeom, I.T. 2018. Profitable ultrasonic assisted microwave disintegration of sludge biomass: modelling of biomethanation and energy parameter analysis. *Bioresour. Technol.* 254:203–213.
- Kaya, Durmu G. ve Öztürk, Hüseyin H. 2012. *Biyogaz Teknolojisi, Umuttepe Yayınları*, 238 sayfa, Kocaeli
- Kayhanian, M. 1999. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. *Environ Technol.* 20:355–65.
- Kawai, M., Nagao, N., Tajima, N., Niwa, C., Matsuyama, T., Toda, T. 2014. The effect of the labile organic fraction in food waste and the substrate/inoculum ratio on anaerobic digestion for a reliable methane yield. *Bioresour. Technol.* 157:174-180.

- Kelleher, B.P., Leahy, J.J., Henihan, A.M., O' Dwyer, T.F., Sutton, D., Leahy, M.J. 2002. Advances in poultry litter disposal technology - a review. *Bioresour. Technol.* 83:27-36.
- Kendall, M. M., and Boone, D. R. 2006. The order Methanosarcinales. In "The Prokaryotes. A Handbook on the Biology of Bacteria, Vol. 3," (M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, and E. Stackebrandt, eds.), pp. 244–256. Springer, New York
- Keri Cantrell, B., Ducey, Thomas, Ro, Kyoung S., Hunt, Patrick G. 2008. Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Bioresour. Technol.* 99 (17):7941-7953.
- Khanal, S.K. 2008. *Anaerobic biotechnology for bioenergy production*. Iowa: Wiley-Blackwell; p. 179.
- Kida, K. Shigematsu, T. Kijima, J. Numaguchi, M. Mochinaga, Y. Abe, N. *et al.* 2001. Influence of N_2 and CO_2 on methanogenic activity and the amounts of coenzymes involved in methanogenesis. *J Biosci Bioeng.* 91:590-5.
- Kim, H.W., Han, S.K., Shin, H.S. 2003. The optimisation of food waste addition as a cosubstrate in anaerobic digestion of sewage sludge. *Waste Manage. Res.* 21: 515–526.
- Kim, JK. Oh, BR. Chun, YN. Kim, SW. 2006. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. *J Biosci Bioeng* 102:328–32.
- Kim, D.H., Oh, S.E. 2011. Continuous high-solids anaerobic co-digestion of organic Solid wastes under mesophilic conditions. *Waste Manage.* 31:1943–1948.
- Kim, T.H. 2014. Overview of technical barriers and implementation of cellulosic ethanol in the US. *Energy* 66:13–9.
- Kiran, E.U., Trzcinski, A.P., Ng, W.J., Liu, Y. 2014. Bioconversion of food waste to energy: a review. *Fuel* 134:389-399.
- Klass, D.L. 2004. Biomass for Renewable Energy and Fuels. *Encyclopedia of Energy*. Elsevier Inc., pp. 193–211.
- Knol, W. Vandermost, MM. Waart, JD. 1978. Biogas production by anaerobic digestion of fruit and vegetable waste—preliminary-study. *J Sci Food Agric* 29:822-30.
- Koca, Ahmet. 2007. "Yenilenebilir bir Enerji Kaynağı: Biyogaz", *Doğu Anadolu Böl. Arş. Dergisi*, 5(3):32-35.

- Koçtürk, D., Avcıoğlu, A.O. 2012. Benzin motorlarında biyoetanol kullanımının çevresel etkilerinin belirlenmesi. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi* 4(2):65-74.
- Koch, K., Lubken, M., Gehring, T., Wichern, M., Horn, H. 2010. Biogas from gassilage - measurements and modeling with ADM1. *Bioresource Technol.* 101:65.
- Koch, K., Helmreich, B., Drewes, J.E. 2015. Co-digestion of food waste in municipal wastewater treatment plants: Effect of different mixtures on methane yield and hydrolysis rate constant. *Appl. Energy* 137:250–255.
- Koch, K., Plabst, M., Schmidt, A., Helmreich, B., Drewes, J.E. 2016. Co-digestion of food waste in a municipal wastewater treatment plant: comparison of batch tests and full-scale experiences. *Waste Manage.* 47:28-33.
- Koçer, N. 2006. “Türkiye’de Hayvancılık Potansiyeli ve Biyogaz Üretimi, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları” 4 (2):17-20.
- Kratky, L., Jirout, T., Nalezenc, J. 2012. Lab-scale technology for biogas production from lignocellulose wastes. *Acta Polytechnica* 52(3) pp. 54-59
- Krishnan, S., Singh, L., Sakinah, M., Thakur, S., Wahid, Z.A., Ghayeb, O.A. 2017. Role of organic loading rate in bioenergy generation from palm oil mill effluent in a twostage up-flow anaerobic sludge blanket continuous-stirred tank reactor. *J. Clean Prod.* 142:3044–3049.
- Krishania M., Kumar V., Kumar V. V., Malik A. 2013. Analysis of different techniques used for improvement of biomethanation process:A review. *Fuel* 106:1-9.
- Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., Stroeve, P. 2009. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Ind Eng Chem Res.* 48:3713–29. Web sitesi. <http://dx.doi.org/10.1021/ie801542g>.
- Kumar, D., Murthy, G.S. 2011. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production. *Biotechnol. Biofuels* pp. 4–27.
- Kundu, K., Ojha, S., Singh, S., Kundu, S. 2015. Efficient Utilization of Biomass for Bioenergy in Environmental Control. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Energy and Power Engineering* Vol:9, No:1, pp. 150-153.

- Kurr, M., Huber, R. K., König, H., Jannasch, H. W., Fricke, H., Trincone, A., Kristjansson, J. K., and Stetter, K. O. 1991. *Methanopyrus kandleri*, gen. and sp. nov. represents a novel group of hyperthermophilic methanogens, growing at 110 °C. *Arch. Microbiol.* 156(4):239–247.
- Lallai, A., Mura, G., Onnis, N. 2002. The effects of certain antibiotics on biogas production in the anaerobic digestion of pig waste slurry. *Bioresour Technol.* 82:205–208.
- Lansing, S., Botero, R., Martin, J. 2008. Waste treatment and biogas quality in small-scale agricultural digesters. *Bioresour Technol.* 99:5881–5890.
- Lasaridi, KE. Stentiford, EI. 1998. A simple respirometric technique for assessing compost stability. *Water Res.* 32:3717–3723.
- Lastella G., Testa C., Cornachia G., Notornicola M., Voltasio F., Sharma V.K. 2002. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. *Energy Conservation and Management.* 43 (1):63.
- Lehtomäki, A., Huttunen, S., Rintala, J. 2007. Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: effect of crop to manure ratio. *Resour Conserv Recycl.* 51:591–609.
- Lemmer, A. Vintiloiu, A. Preißler, D. Bastam, C. Bauerle L, Oechsner H, *et al.* 2010. Untersuchungen zum Einsatz von Mineralstoffen in Biogasanlagen. *Gülzower Fachgesprache* 35:83-84.
- Lesteur, M. V. Bellon-Maurel, C. Gonzalez, E. Latrille, J.M. Roger, G. Junqua, Steyer. J.P. 2010. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. *Process Biochemistry* 45: 431-440.
- Lettinga, G., Rebac, S., Parshina, S., Nozhevnikova, A., Van Lier, JB., Stams, AJ. 1999. Highrate anaerobic treatment of wastewater at low temperatures. *Appl Environ Microbiol.* 65:1696–1702.
- Li, H., Zhou, S., Sun, Y., Feng, P., Li, J. 2009. Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant. *J. Hazard. Mater.* 172:408–415.
- Li, Y., Park, S., Zhu, J. 2011. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renew Sustain Energy Rev.* 15:821-826.

- Li, L., Kong, X., Yang, F., Li, D., Yuan, Z., Sun, Y. 2012. Biogas production potential and kinetics of microwave and conventional thermal pretreatment of gass. *Appl Biochem Biotechnol.* 166:1183–91. <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-011-9503-9>.
- Li, D., Liu, S., Mi, L., Li, Z., Yuan Y., Yan Z., *et al.* 2015. Effects of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure. *Bioresour Technol.* 189:319–26.
- Li, Q., Li, H., Wang, G., Wang, X. 2017a. Effects of loading rate and temperature on anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge in a high frequency feeding system, looking in particular at stability and efficiency. *Bioresour. Technol.* 237:231–239.
- Li, H. Jin, C. Zhang, Z. O'Hara, I. Mundree, S. 2017. Environmental and economic life cycle assessment of energy recovery from sewage sludge through different anaerobic digestion pathways. *Energy* 126:649-57.
- Llabrés-Luengo P, Mata-Alvarez J. 1988. Influence of temperature, buffer, composition and straw particle length on the anaerobic digestion of wheat straw—Pig manure mixtures. *Resour Conserv Recycl.* 1:27–37.
- Lim, S.J., Kim, B.J., Jeong, C.M., Choi, J., Ahn, Y.H., Chang, H.N. 2008. Anaerobic organic acid production of food waste in once-a-day feeding and drawing-off bioreactor. *Bioresour. Technol.* 99:7866–7874.
- Lin, C.S.K., Pfaltzgauff, L.A., Herrero-Davila, L., Mubofu, E.B., Abderrahim, S., Clark, J.H., Koutinas, A.A., Kopsahelis, N., Stamatelatou, K., Dickson, F. 2013. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. *Energy Environ. Sci.* 6:426-464.
- Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A. 2015. Effect of different pH-values on process parameters in two-phase anaerobic digestion of high-solid substrates. *Environ. Technol.* 36:198–207.
- Lisboa, M.S., Lansing, S. 2013. Characterizing food waste substrates for co-digestion through biochemical methane potential (BMP) experiments. *Waste Manage.* 33:2664–2669.
- Liu, Y., and Whitman, B. 2008. Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of The methanogenic archaea. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1125:171–189.

- Liu, Y. 2010. Methanopyrales. In “Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology. Part 7,” (K. N. Timmis, ed.), pp. 605–607. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Liu, C., Wang, W., Anwar, N., Ma, Z., Liu, G., Zhang, R. 2017. Effect of organic loading rate on anaerobic digestion of food waste under mesophilic and thermophilic conditions. *Energy Fuels* 31:2976–2984.
- Lopes, S.I.C, Dreissen, C. Capela, M.I. Lens, P.N.L. 2008. Comparison of CSTR and UASB reactor configuration for the treatment of sulfate rich wastewaters under acidifying conditions. *Enzyme Microbial Technology* 43(7):471–479.
- López González, L.M. Pereda, R.I. Dewulf, J. *et al.* 2014. *Bioresour. Technol.* 169:284–290.
- Lou, X.H. Yuan, W.J. Hwa, T.J. 2002. A hybrid anaerobic solid-liquid bioreactor for food waste digestion. *Biotechnol Lett* 24(10):757–61.
- Lu, S., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M. 2007. Start-up performances of dry anaerobic mesophilic and thermophilic digestions of organic solid wastes. *J. Environ. Sci.* 19:416–420.
- Lusk, P., Wiseloge, A. 1998. Methane recovery from animal manures: the current opportunities casebook. Colorado: National Renewable Energy Laboratory Golden. Web Sites: <http://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25145.pdf>
- Luste, S., Luostarinen, S., Sillanpää, M. 2009. Effect of pre-treatments on hydrolysis and methane production potentials of by-products from meat-processing industry. *J. Hazard Mater.* 164, 247e255. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.08.002>.
- M.H. El-Jalil, A. Zinedine and M. Faid, 2008. Some Microbiological and Chemical Properties of Poultry Wastes Manure After Lactic Acid Fermentation. *INTERNATIONAL JOURNAL OF AGRICULTURE & BIOLOGY* ISSN Print: 1560–8530; ISSN Online: 1814–9596 07–417/JMC/10–4–405–411.
- Ma, Y., Yin, Y., Liu, Y. 2017. A holistic approach for food waste management towards zero-solid disposal and energy/resource recovery. *Bioresour. Technol.* 228:56-61
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., Dunlap, P. V., and Clark, D. P. 2009. *Brock Biology of Microorganisms*. 12th edition. Pearson Benjamin Cummings. Pp. 11-18. San Francisco.

- Martí-Herrero, J., Chipana, M., Cuevas, C., Paco, G., Serrano, V., Zymla, B., Heising, K., Sologuren, J., Gamarra, A. 2014. Low cost tubular digesters as appropriate technology for wide spread application: results and lessons learned from Bolivia. *Renew Energy* 71:156–65.
- Mata-Alvarez, J., Macé, S., Llabrés, P. 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresour. Technol.* 74:3–16.
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S. 2014. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36:412–427.
- McCarthy, P. 1964. Anaerobic waste treatment fundamentals. Part III: toxic materials and their control. *Public Works* 95:91–4.
- McInerney, M. J. 1988. Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and proteins. In “Biology of Anaerobic Microorganisms,” (A. J. B. Zehnder, ed.), first ed. pp. 373–416. John Wiley & Sons, New York.
- McInerney, M.J., Sieber, J.R., Gunsalus, R.P. 2009. Syntrophy in anaerobic global carbon cycles. *Curr. Opin. Biotechnol.* 20:623–632.
- McLeod JD, Othman MZ, Beale DJ, Joshi D. 2015. The use of laboratory scale reactors to predict sensitivity to changes in operating conditions for full-scale anaerobic digestion treating municipal sewage sludge. *Bioresour Technol* 189:384–90.
- McMahon, K.D., Stroot, P.G., Mackie, R.I., Raskin, L. 2001. Anaerobic codigestion of municipal waste and biosolids under various mixing conditions - ii. Microbial population dynamics. *Water Res.* 35:1817–27.
- Mel, M., Ihsan, S.I., Setyobudi R.H. 2015. Process improvement of biogas production from anaerobic co-digestion of cow dung and corn husk. *Procedia Chem.* 14:91–100.
- Melikoglu, M., Lin, C., Webb, C. 2013. Analysing global food waste problem: pinpointing the facts and estimating the energy content. *Open Eng.* 3. <http://doi.org/10.2478/s13531-012-0058-5>.
- Menardo, S., Airoidi, G., Balsari, P. 2012. The effect of particle size and thermal pre-treatment on the methane yield of four agricultural by-products. *Bioresour Technol* 104:708–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.061>.

- Menon, A., Ren, F., Wang, J.Y., Giannis, A. 2016. Effect of pretreatment techniques on food waste solubilization and biogas production during thermophilic batch anaerobic digestion. *J. Mater Cycles Waste Manage.* 18:222–230.
- Merali, Z. Collins, S.R.A., Elliston, A. *et al.* 2015. *Biotechnol. Biofuels* 131: 226– 234.
- Metcalf, E. 2003. *Inc., wastewater engineering, treatment and reuse.* Bölüm 3, pp. 10-12. McGaw-Hill, New York.
- Meurant, G. 1973. *Soil organic matter and its role in crop production.* Amsterdam:Elsevier; 637 Amsterdam.
- Michael HG. 2003. *The microbiology of anaerobic digestion.* New York: A John Wiley & Sons, Inc. Publication. *Anaerobic Digestion* chapter, pp. 51-57.
- Mizuki, E., Akao, T., Saruwatari, T. 1990. Inhibitory effect of Citrus unshu peel on anaerobic digestion. *Biol. Wastes* 33 (3):161-168.
- MMO, 2018. Türkiye’ nin Enerji Görünümü, Yayın No:MMO/691, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Web sitesi. https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/EnerjiGorunumu2018_1.pdf.
- Modenbach, A., Nokes, S. 2012. The use of high-solids loading in biomass pretreatment – a review. *Biotechnol. Bioeng.* 109:1430–1442.
- Moestedt, J. Nordell, E. Shakeri Yekta S, Lundgen J, Martí M, Sundberg C, *et al.* 2016. Effects of trace element addition on process stability during anaerobic codigestion of OFMSW and slaughterhouse waste. *Waste Manage.* 47:11-20.
- Mokry, M., Bolduan, R., Michels, K., Wagner, W. 2008. Fertilization of Arable Crops with Digestates of Agricultural Biogas Plants. Poster by staff at Landwirtschaftliches Technologiezentrum, Karlsruhe. Web sitesi. www.ltz-augustenberg.de Erişim tarihi: 19.02.2020.
- Moller, HB. Sommer, SG. Ahring, BK. 2004. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass Bioenergy* 26:485-95.
- Monlau, F., Barakat, A., Steyer, J.P., Carrere, H. 2012. Comparison of seven types of thermo-chemical pretreatments on the structural features and anaerobic digestion of sunflower stalks. *Bioresour Technol.* 102:241-7.
- Montgomery, LFR., Bochmann, G. 2014. Pretreatment of Feedstock for Enhanced Biogas Production. Bölüm 3, pp. 10-15.

- Montecchio, D., Gallipoli, A., Gianico, A., Pagliaccia, P., Mininni, G., Braguglia, C.M. 2016. Biomethane potential of food waste: modeling the effects of mild thermal pretreatment and digestion temperature. *Environ. Technol.* Web sitesi.<http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2016.1233293>.
- Moset, V. Poulsen, M. Wahid, R. Højberg, O. Møller, HB. 2015. Mesophilic versus thermophilic anaerobic digestion of cattle manure: methane productivity and microbial ecology. *Microb Biotechnol.* 8:787–800.
- Möller, K., Müller, T. 2012. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: a review. *Eng. Life Sci.* 12:242-257. Web sitesi.<http://dx.doi.org/10.1002/elsc.201100085>.
- Mu, Y., Chen, X.-H., Yu, H.-Q. 2007. Rheological properties of anaerobic hydrogenproducing flocs. *Biochemical Engineering Journal* 34: 87-91.
- Muret, C. Pouet, MF. Touraud, E. Thomas, O. 2000. From UV spectra to degradability of industrial wastewater/definition and use of a 'shape factor'. *Water Sci Technol.* 42:47-53.
- Murto, M., Björnsson, L., Mattiasson, B. 2004. Impact of food industrial waste on Anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. *J. Environ. Manage.* 70: 101–107.
- Mussoline, W., Esposito, G., Giordano, A., Lens, P. 2013. Anaerobic digestion of rice straw: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43: 895–915.
- Müller, J., Lehne, G., Schwedes, J., Battenberg, S., Näveke, R., Kopp, J., Dichtl, N., Scheminski, A., Krull, R., Hempel, D.C. 1998. Disintegration of sewage sludges and influence on anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 38 (8-9): 425-433.
- Müller, J. 2000. Disintegration as a key-step in sewage sludge treatment. *Water Sci. Technol.* 41 (8): 123–130.
- Nagao, N., Tajima, N., Kawai, M., Niwa, C., Kurosawa, N., Matsuyama, T., Yusoff, F.M., Toda, T. 2012. Maximum organic loading rate for the single -stage wet anaerobic digestion of food waste. *Bioresour. Technol.* 118: 210-218.
- Najafpour, G. 2015. *Biochemical engineering and biotechnology*, 2nd ed.. Amsterdam: Elsevier. Chapter 17, 495-527.
- Nallathambi Gunaseelan, V. 1995. Effect of inoculum/substrate ratio and pretreatments on methane yield from *Parthenium*. *Biomass Bioenergy* 8:39-44.

- Nallathambi Gunaseelan, V. 1997. Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. *Biomass Bioenergy* 13:83-114.
- Nallathambi Gunaseelan, V. 2004. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass Bioenergy* 26:389-399.
- Nallathambi Gunaseelan, V. 2007. Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable solid wastes, sorghum and Napier grass on chemical composition. *Bioresour Technol.* 98:1270-1277.
- Nardi, S.; Schiavon, M.; Francioso, O. 2021. Chemical Structure and Biological Activity of Humic Substances Define Their Role as Plant Growth Promoters. *Molecules*, 26: 2256.
- Narihiro, T., Terada, T., Kikuchi, K., Iguchi, A., Ikeda, M., Yamauchi, T., Shiraishi, K., Kamagata, Y., Nakamura, K., Sekiguchi, Y. 2009. Comparative analysis of bacterial and archaeal communities in methanogenic sludge granules from upflow anaerobic sludge blanket reactors treating various food-processing, high-strength organic wastewaters. *Microbes Environ.* 24: 88–96.
- Neshat, Soheil A. Mohammadia, M. Ghasem, D. Najafpoura, Lahijani, P. 2017. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79: 308–322.
- Neves L, Oliveira R, Alves MM. 2006. Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge. *Waste Manage* 26:176–81.
- Nges, I. A. Björn A. Björnsson L. 2012. Stable operation during pilot-scale anaerobic digestion of nutrient-supplemented maize/sugar beet silage. *Bioresour Technol.* 118:445-54.
- Nghiem, L.D., Koch, K., Bolzonella, D., Drewes, J.E. 2017. Full scale co-digestion of wastewater sludge and food waste: Bottlenecks and possibilities. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 72: 354–362.
- Ni, J.Q., Naveau, H., NynsEG. 1993. Biogas:exploitation of a renewable energy in Latin America. *Renew Energy* 3:763–79.
- Nielsen, H.B., Heiske, S. 2011. Anaerobic digestion of macroalgae: methane potentials, pre-treatment, inhibition and co-digestion. *Water Sci. Technol.* 64: 1723–1729.

- Nkemka, V.N., Murto, M. 2013. Biogas production from wheat straw in batch and UASB reactors: the roles of pretreatment and seaweed hydrolysate as a cosubstrate. *Bioresour Technol*;128:164-72.
- Noorollahi, Y., Kheirrouz, M. Asl, HF. Yousefi, H. Hajinezhad, A. 2015. Biogas production potential from livestock manure in Iran. *Renew Sustain Energy Rev*. 50:748–54.
- Noori, M., Saady, C., Massé, D.I. 2015. Impact of Organic Loading Rate on Psychrophilic Anaerobic Digestion of Solid Dairy Manure. *Energies*. pp. 8.
- Nopens, I., Batstone, D. J., Copp, J. B., Jeppsson, U., Volcke, E., Alex, J., and Vanrolleghem, P. A. 2009. An ASM/ADM model interface for dynamic plant-wide simulation. *Water Res*. 43(7): 1913–1923.
- Nuri, A., Pepi, U., Richard, E.S. 2001. Effect of process configuration and substrate complexity on the performance of anaerobic processes. *Water Res*. 35: 817-829.
- Obulisamy, P.K., Chakraborty, D., Selvam, A., Wong, J.W.C. 2016. Anaerobic co-digestion of food waste and chemically enhanced primary-treated sludge under mesophilic and thermophilic conditions. *Environ. Technol*. 37: 3200–3207.
- OGM, 2009. Orman Genel Müdürlüğü'nde Biyoenerji Konusunda Yapılan Çalışmalar, Orman Genel Müdürlüğü, Web sitesi. www.ogm.gov.tr Ankara.
- Okonkwo, U.C., Onokpite, E., Onokwai, A.O. 2016. Comparative study of the optimal ratio of biogas production from various organic wastes and weeds for digester/restarted digester. *J. King Saud Univ.-Eng. Sci*. pp. 123-129.
- Olabi, A.G. 2013. State of the art on renewable and sustainable energy. *Energy*;61:2–5. Web sitesi. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.10.013>.
- Our Common Future, 2017. Chapter 7: Energy: Choices for Environment and Development, UN Documents, Gathering a Body of Global Agreements.
- Öztürk, İ. 2010. Katı Atık Yönetim ve AB Uygulamaları. İSTAÇ A.Ş. Teknik Kitaplar Serisi 2, 20-22. İstanbul.
- Page, DW. van Leeuwen JA, Spark KM, Mulcahy DE. 2002. Pyrolysis characterisation of plant, humus and soil extracts from Australian catchments. *J Anal Appl. Pyrolysis*; 65:269-85.
- Parkin, GF., Owen, WF. 1986. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *J Environ Eng*;112:867–920.

- Passos, F., Garcia, J., Ferrer, I. 2013. Impact of low temperature on the anaerobic digestion of microalgal biomass. *Bioresour. Technol.* 138: 79–86.
- Passos, F., Hernandez-Marine, M., Garcia, J., Ferrer, I. 2014a. Long-term anaerobic digestion of microalgae grown in HRAP for wastewater treatment. Effect of microwave pretreatment. *Water Res.* 49: 351–359.
- Passos, F., Uggetti, E., Carrere, H., Ferrer, I. 2014b. Pretreatment of microalgae to improve biogas production: a review. *Bioresour. Technol.* 172: 403–412.
- Patil, P., Reddy, H., Muppaneni, T., Ponnusamy, S., Sun, Y., Dailey, P., *et al.* 2013. Optimization of microwave-enhanced methanolysis of algal biomass to biodiesel under temperature controlled conditions. *Bioresour Technol.* 137:278– 85. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.118>.
- Patinvoh, R.J., Osadolor, O.A., Chandolias, K., Horváth, I.S., Taherzadeh, M.J. 2017. Innovative pretreatment strategies for biogas production. *Bioresour. Technol.* 224:13–24.
- Pavlostathis, S. G., and Giraldo-Gomez, E. 1991. Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. *Crit. Rev. Environ. Control* 21(5–6): 411–490.
- Pérez, I.A., Garfí M., Cadena E., Ferrer I E. 2014. Technical, economic and environmental assessment of house hold biogas digesters for rural communities. *Renew Energy*;62:313–31.
- Prade, T. Scensson, S-E. Mattsson, J. 2012. Energy balances for biogas and solid biofuel production from industrial hemp. *Biomass Bioenergy* 40:36-52.
- Poeschl, M. Ward, S. Owende, P. 2012. Environmental impacts of biogas deployment part II: life cycle assessment of multiple production and utilization pathways. *J Clean Prod.* 24:184-201.
- Ponsa, S. Gea, T. Alerm, L. Cerezo, J. Sanchez, A. 2008. Comparison of aerobic and anaerobic stability indices through a MSW biological treatment process. *Waste Manage.* 28:2735-42.
- Qiang, H. Lang D-L, Li Y-Y. 2012. High-solid mesophilic methane fermentation of food waste with an emphasis on Iron, Cobalt, and Nickel requirements. *Bioresour Technol*;103:21-7.

- Rabelo, S.C., Carrere, H., Maciel Filho, R., Costa, A.C. 2011. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. *Bioresour. Technol.* 102: 7887-7895.
- Rajendran, K., Aslanzadeh, S., Taherzadeh, M.J. 2012. Household Biogas Digesters. *Energies.* 5 (8): 2911.
- Rajeshwari, K. Balakrishnan, M. Kansal, A. Lata, K. Kishore, V. 2000. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renew. Sustain Energy Rev*;4:135-56.
- Rajesh Banu, J., Uan, D.K., Adish, Kumar S., Yeom, I.T., Kaliappan, S. 2012. A novel method of sludge pretreatment using the combination of alkalis. *J. Environ. Biol.* 33:249-253.
- Rajesh Banu, J., Sugitha, S., Yukesh Kannah, R., Kavitha, S., Yeom, I.T. 2018. *Marsilea* spp.—A novel source of lignocellulosic biomass: effect of solubilized lignin on anaerobic biodegradability and cost of energy products. *Bioresour. Technol.* 255: 220-228.
- Ramachandra, T.V. 2007. Geospatial mapping of bioenergy potential in Karnataka, India. *J Energy Environ*;6:28-44.
- Ramaraj, R., Dussadee, N. 2015. Biological purification processes for biogas using algae cultures: a review. *Int. J. Sustain. Geen Energy Special Issue: Renew. Energy Appl. Agric. Field Nat. Resour. Technol.* 4: 20-32.
- Ramsay, I. R., and Pullammanappallil, P. C. 2001. Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: Derivation of stoichiometry. *Biodegradation* 12(4): 247-257.
- Rao, M.S., Singh, S.P. 2004. Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW:kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimisation. *Bioresour. Technol.* 95: 173-185.
- Raposo, F. Banks, C.J, Siegert, I. Heaven, S. Borja, R. 2004. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochem*; 41:1444-1450.
- Raposo, F., Banks, C.J., Siegert, I., Heaven, S., Borja, R. 2006. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochem.* 41: 1444-1450.

- Ratanatamskul, C., Wattanayommanaporn, O., Yamamoto, K. 2015. An on-site prototype two-stage anaerobic digester for co-digestion of food waste and sewage sludge for biogas production from high-rise building. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 102: 143-148.
- Raven R, Gegersen K. 2007. Biogas plants in Denmark: successes and setbacks. *Renew Sustain Energy Rev.* 11:116–32.
- Read, A. D. 1999. A Weekly Doorstep Recycling Collection, I had no Idea We Could Overcoming the Local Barriers to Participation. *Resources, Conservation and Recycling*, 26: 217 -249.
- Ren21, 2018. Renewables 2018 Global Status Report, Renewables Energy Policy Network for the 21st Century (REN21), Paris: REN21 Secretariat, Web sitesi. http://www.ren21.net/wpcontent/uploads/2018/06/17_8652_GSR2018_FullReport_web_-1.pdf Erişim Tarihi: 04.07.2017.
- Rico, C. Rico, J.L, Tejero, I. Muñoz, N. Gómez, B. 2011. Anaerobic digestion of the liquid fraction of manure in pilot plant for biogas production: residual methane yield of digestate. *Waste Manage*;31(9):2167-2173.
- Rintala JA, Järvinen KT. 1996. Full-scale mesophilic anaerobic co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge: methane production characteristics. *Waste Manag Res* 1996;14:163–70.
- Risberg, K., Sun, L., Levén, L., Horn, S.J., Schnürer A. 2013. Biogas production from wheat straw and manure—impact of pretreatment and process operating parameters. *Bioresour Technol* 2013;149:232–7.
- Rodríguez, L. Sarwatt, S.V. Preston, T.R. and Dolberg, F. 1997. Installation and performance of low-cost polyethylene tube biodigesters on small-scale farms. *World Animal Review* 88(1):38-47.
- Rodriguez, C., Alaswad, A., Benyounis, K.Y., Olabi, A.G. 2017. Pretreatment techniques used in biogas production from gass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68: 1193–1204.
- Rosato, A., Vitali, C., De Laurentis, N., Armenise, D., Milillo, M.A. 2007. Antibacterial effect of some essential oils administered alone or in combination with Norfloxacin. *Phytomedicine* 14 (11): 727-732.

- Rulkens, W. 2008. Sewage Sludge as a biomass resource for the Production of energy: overview and assessment of the various options. *Energy & Fuels*;22:9-15.
- Russo, V., Von Blottnitz, H. 2017. Potentialities of Biogas Installation in South African Meat Value Chain for Environmental Impacts Reduction. Web sitesi.<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.133>.
- Sakar, S., Yetilmezsoy, K., Kocak, E. 2009. Anaerobic digestion technology in poultry and livestock waste treatment - a literature review. *Waste Manage. Res.*27(1):3-18.
- Sakai, S., Imachi, H., Hanada, S., Ohashi, A., Harada, H., and Kamagata, Y. 2008. *Methanocella paludicola* gen. nov., sp. nov., a methane-producing archaeon, the first isolate of the lineage 'Rice Cluster I', and proposal of the new archaeal order *Methanocellales* ord. nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 58: 929–936.
- Salminen, E.A., Rintala, J.A. 2002. Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughter waste - a review. *Bioresour. Technol.* 83: 13-26.
- Salvador, A.F., Cavaleiro, A.J., Sousa, D.Z., Alves, M.M., Pereira, M.A. 2013. Endurance of methanogenic archaea in anaerobic bioreactors treating oleate-based wastewater. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97: 2211–2218.
- Sambusiti, C., Monlau, F., Ficara, E., Carrère, H., Malpei, F. 2013. A comparison of different pre-treatments to increase methane production from two agricultural substrates. *Appl. Energy* 104: 62–70.
- Sanderson, MA. Agblevor, F. Collins, M. Johnson, DK. 1996. Compositional analysis of biomass feedstocks by near infrared reflectance spectroscopy. *Biomass Bioenergy*;11:365-370.
- Sanchez, E. Borja, R. Travieso, L. Martín, A. Colmenarejo M. 2005. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste. *Bioresour Technol*;96:335–344.
- Saratale, G.D., Jung, M.-Y., Oh, M.-K. 2016. Reutilization of green liquor chemicals for pretreatment of whole rice waste biomass and its application to 2,3-butanediol production. *Bioresour. Technol.* 205: 90–96.
- Schmidt, T. Nelles, M. Scholwin, F. Pröter, J. 2014. Trace element supplementation in the biogas production from wheat stillage - optimization of metal dosing. *Bioresour Technol*;168:80-85.

- Schnürer, A., Jarvis, A. 2010. Microbiological Handbook for Biogas Plants. Swedish Waste Management U2009:03. Sweden.
- Schievano, A. Pognani M, D' Imporzano G, Adani F. 2008. Predicting anaerobic biogasification potential of ingestates and digestates of a full-scale biogas plant using chemical and biological parameters. *Bioresour Technol*;99: 8112-8117.
- Schievano, A., D'Imporzano, G., Malagutti, L., Fragali, E., Ruboni, G., Adani, F. 2010. Evaluating inhibition conditions in high-solids anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 101: 5728–5732.
- Schievano, A., Tenca, A., Scaglia, B., Merlino, G., Rizzi, A., Daffonchio, D., Oberti, R., Adani, F. 2012. Two-stage vs single-stage thermophilic anaerobic digestion: comparison of energy production and biodegradation efficiencies. *Environ. Sci. Technol.* 46: 8502–8510.
- Schwede, S., Rehman, Z.-U., Gerber, M., Theiss, C., Span, R. 2013. Effects of thermal pretreatment on anaerobic digestion of *Nannocloropsis salina* biomass. *Bioresour. Technol.* 143: 505–511.
- Sevier, C. S., and Kaiser, C. A. 2002. Formation and transfer of disulphide bonds in living cells. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 3(11): 836–847.
- Sharma, S.K., Mishra, I.M., Sharma, M.P., Saini, J.S. 1988. Effect of particle size on biogas generation from biomass residues. *Biomass*;17:251-263.
- Sharma, A. Unni, B.G., Devendra HS. 1999. A novel fed-batch digestion system for biomethanation of plant biomasses. *J Biosci Bioeng*;87(5):678-682.
- Sheinbaum-Pardo C, RuizBJ. 2012. Energycontext in Latin America. *Energy*;40:39–46.
- Silvestre G., A. Rodríguez-Abalde, B. Fernández, X. Flotats, Bonmatí A. 2011. Biomass adaptation over an aerobic co-digestion of sewage sludge andtrapped gease waste, *Bioresour. Technol.* 102; 6830–6836.
- Sivagurunathan, P., Kumar, G., Mudhoo, A., Rene, E.R., Saratale, G.D., Kobayashi, T., Xu, K., Kim, S.H., Kim, D.H. 2017. Fermentative hydrogen production using lignocellulose biomass: an overview of pre-treatment methods, inhibitor effects and detoxification experiences. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77: 28–42.
- Singh, R. Malik, R.K., Tauro, P. 1985. Anaerobic Digestion of cattle dung at various retention times - a pilot plant study. *Agic Wastes*;12(3):13-6.

- Skiadas, I.V., Gavala, H.N., Lu, J., Ahring, B.K. 2005. Thermal pre-treatment of primary and secondary sludge at 70 °C prior to anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 52:161–166.
- Smidt, E. Eckhardt, KU. Lechner, P. Schulten, HR. Leinweber, P. 2005. Characterization of different decomposition stages of biowaste using FT-IR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Biodegradation* 16:67-79.
- Spagnoletta, SA. 2007. Viability study for the application of small size biodigesters in the Andean rural zone of Cajamarca (Peru). 2007. Available from: http://gecdh.upc.edu/docencia/treballs-dirigits/altres/spagnoletta-sebastiano-ales_sandro
Erişim Tarihi:15.04.14
- Spalkova, V. Hutnan, M. Kolesarova, N. 2009. Selected problems of anaerobic treatment of maize silage. In: *Proceedings of 36th international conference of slovak society of chemical engineering. Tatranské Matliare*; [ISBN:978-80-227-3072-3].
- Sousa, D.Z., Salvador, A.F., Ramos, J., Guedes, A.P., Barbosa, S., Stams, A.J., Alves, M.M., Pereira, M.A. 2013. Activity and viability of methanogens in anaerobic digestion of unsaturated and saturated long-chain fatty acids. *Appl. Environ. Microbiol.* 79:4239–4245.
- Stams, A.J.M., Sousa, D.Z., Kleerebezem, R., Plugge, C.M. 2012. Role of syntrophic microbial communities in high-rate methanogenic bioreactors. *Water Sci. Technol.* 66: 352–362.
- Staubmann, R., Foidl, G., Foidl, N., Gubitz, G., Lafferty, R., Valencia Arbizu, V., Steiner, W. 1997. Biogas production from *Jatropha curcas* press-cake. *Appl. Biochem. Biotechnol.* pp. 63-65, 67.
- Stroot, P.G. McMohan, K.D. Mackie, R.I. Raskin, L. 2001. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing condition in digester performance. *Water Res*;35:1804-1816.
- Stronach, S.M., Rudd, T., Lester, J.N. 1986. *The Microbiology of Anaerobic Digestion. Anaerobic digestion processes in industrial wastewater treatment*: Springer; p. 21–38.
- Soheil, A., Neshata, Maedeh Mohammadia, Ghasem D., Najafpoura, Pooya L. 2017. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent

- approach for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79:308–322.
- Sosnowski, P., Klepacz-Smolka, A., Kaczorek, K., Ledakowicz, S. 2008. Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Bioresour. Technol.* 99: 5731–5737.
- Sotirios, K. Boukis, I. Kontopoulos G. 2010. Development of an investment decision tool for biogas production from agricultural waste. *Renew Sustain Energy Rev*;14:1273-1282.
- Subhaschandra Singha, T., Nath Verma, T., Nashinec P. 2017. Analysis of an Anaerobic Digester using Numerical and Experimental Method for Biogas Production. ICMPC 2017. Available online at www.sciencedirect.com. *ScienceDirectProceedings* 5: 5202–5207.
- Sun, L., Pope, P.B., Eijsink, V.G. Schnürer A. 2015. Characterization of microbial community structure during continuous anaerobic digestion of straw and cow manure. *MicrobBiotechnol*;8:815–827.
- Sun, Y., Cheng, J.J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour Technol*;83:1-11.
- Surendra, K. C., Takara D., Hashimoto A G, KhanalSK. 2014. Biogas a sustainable energy source for developing countries: opportunitiesandchallenges. *Renew Sustain EnergyRev*;31:846–59.
- Surroop, D., Mohee, R. 2011. Comparative assessment of anaerobic digestion of municipal solid waste at mesophilic and thermophilic temperatures. *Int J Environ Technol Manag.* 14 (1/2/3/4): 238.
- Sutherland, A.D., Varela, J.C. 2014. Comparison of various microbial inocula for the efficient anaerobic digestion of *Laminaria hyperborea*. *BMC Biotechnol.* 14. <http://doi:10.1186/1472-6750-14-7>.
- Şen, N., Kar, Y. 2011. Pyrolysis of black cumin seed cake in a fixed-bed reactor. *Biomass Bioenergy* 35: 304.
- Şenol, H. Elibol, EA., Açikel, Ü., Şenol, M. 2017. “Türkiye’de Biyogaz Üretimi İçin Başlıca Biyokütle Kaynakları”, *Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 6(2):81-92.

- Tale, V.P., Maki, J.S., Zitomer, D.H. 2015. Bioaugmentation of overloaded anaerobic digesters restores function and archaeal community. *Water Res.* 70, 138–147.
- Tambone, F., Scaglia, B., D' Imporzano, G., Schievano, A., Orzi, V., Salati, S., Adani, F. 2010. Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. *Chemosphere* 81: 577-583.
- Tamilarasan, K., Kavitha, S., Banu, J.R., Arulazhagan, P., Yeom, I.T. 2017. Energy-efficient methane production from macroalgal biomass through chemo disperser liquefaction. *Bioresour. Technol.* 228: 156–163.
- Tampio, E., Ervasti, S., Paavola, T., Heaven, S., Banks, C., Rintala, J. 2014. Anaerobic digestion of autoclaved and untreated food waste. *Waste Manag.* 34: 370-377.
- Tarım ve Orman Bakanlığı, 2019. Tarım ve Orman İl Müdürlüğü, 16.05.2019 tarihli raporu, Çankırı
- Tasnim F., Iqbal A.S., and Chowdhury A.R. 2017. Department of Chemical Engineering and Polymer Science, Shahjalal University of Science and Technology, Sylhet, 3114, Bangladesh. *Renewable Energy* 109: 434-439.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S. 1993. *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues*. McGraw-Hill, p.11-15. New York.
- Thauer, R. K., Kaster, A.-N., Seedorf, H., Buckel, W., and Hedderich, R. 2008. Methanogenic archae: Ecologically relevant differences in energy conservation. *Nat. Rev. Microbiol.* 6: 579–591.
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K. 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *Int. J. Mol Sci*;9:1621–51.
- The US Inventory of Greenhouse Gas Emissions and Sinks: (2006) Fast Facts available from Websitesi. [http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/UniqueKeyLookup/RAMR6P5M5M/\\$File/06FastFacts.pdf](http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/UniqueKeyLookup/RAMR6P5M5M/$File/06FastFacts.pdf).
- Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M., Neis, U. 2001. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Water Res.* 35: 2003-2009.
- Tiehm, A., Nickel, K., Neis, U. 1997. The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Sci Technol*;36:121–8.
- Trehan, K. 1990. *Biotechnology New Age*. New International.

- Tsapekos, P. Kougias, P. Treu, L. Campanaro S. Angelidaki I. 2017. Process performance and comparative metagenomic analysis during co-digestion of manure and lignocellulosic biomass for biogas production. *Appl En.* 185:126–35.
- Tong, Z., and McCarty, P. 1991. Microbial hydrolysis of lignocellulosic materials. In “Methane from Community Wastes,” (R. Isaacson, ed.), pp. 61–100. Elsevier Applied Science, London.
- Torres, M.L., Lloréns, M.d.C.E. 2008. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes. *Waste Mange.* 28: 2229–2234.
- Tuccho G. T., Henri C. Moll, Anton J.M. 2016. School Uiterkamp, Sanderine Nonhebel, Problems with biogas implementation in developing countries from the perspective of labor requirements, *Energies* 9 (9) (2016) 750, <http://dx.doi.org/10.3390/en9090750>.
- Tufaner, F. Avşar, Y. 2016. Effects of co-substrate on biogas production from cattle manure: a review. *Int J Environ Sci Technol*;13:2303–2312.
- Turick, CE. Peck, MW. Chynoweth, DP. Jerger, DE. White, EH. Zuffa, L. *et al.* 1991. Methane fermentation of woody biomass. *Bioresour Technol*;37:141-147.
- Tuyet, N.T., Dan, N.P., Vu, N.C., Trung, N.L.H., Thanh, B.X., De Wever, H., Goemans, M., Diels, L. 2016. Laboratory-scale membrane up-concentration and co-anaerobic digestion for energy recovery from sewage and kitchen waste. *Water Sci. Technol.* 73: 597-606.
- Türkiye Petrolleri Mayıs 2017, “2016 Yılı Ham Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu,” <http://www.tpao.gov.tr/tp5/docs/rapor/sektorrapor3105.pdf> Erişim Tarihi: 19.03.2018
- Ucar, S., Ozkan, A.R. 2008. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake. *Bioresource Technol.* 99: 6
- Uma, R., Adish, K.S., Kaliappan, S., Yeom, I.T., Rajesh, B.J. 2012. Low temperature thermo-chemical disintegration of dairy waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Bioresour. Technol.* 103: 415–424.
- United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service (USDANRCS), 1995. Animal Manure Management, RCA Issue Briefs No.Availablefrom:https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/null/?cid=nrcs143_014211.

- Union of Concerned Scientists (UCS), 2012. The Promise of Biomass: Clean Power and Fuel – If Handled Right. Cambridge, MA. Available from: Web sitesi.http://www.ucsusa.org/assets/documents/clean_vehicles/Biomass_Resource_Assessment.pdf.
- USDA, 2017. Livestock and Poultry: World Markets and Trade. Foreign Agricultural Services, US Dept. of Ag., p. 2555-2560 Washington, DC.
- Üçgül, İ., Gökçen, A. 2010. “Biyokütle Teknolojisi” Yekarum Dergi 1(1):3-11.
- Vallero, M.V.G., Hulshoff Pol, L.W., Lettinga, G., Lens, P.N.L. 2003. Effect of NaCl on thermophilic (55 °C) methanol degradation in sulfate reducing granular sludge reactors. *Water Res.* 37: 2269–2280.
- Van Haandel AC, Lettinga G. 1994. Anaerobic sewage treatment: a practical guide for regions with a hot climate. John Wiley & Sons; p. 19-40.
- VanWalsum, G.P., Allen, S.G., Spenser, M.J., Laser, M.S., Antal, M.J., Lynd, L.R. 1996. Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol. *Appl. Biochem Biotechnol*;57/58:157-70.
- Vavilin, V. Fernandez B, Palatsi J, Flotats X. 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material:an overview.*Waste Manag.*28:939–51.
- Venkata Mohan, S., Chandrasekhara Rao, N., Krishna Prasad, K. 2005. Anaerobic treatment of complex chemical wastewater in a sequencing batch biofilm reactor: process optimization and evaluation of factor interactions using the Taguchi dynamic DOE methodology. *Biotechnol. Bioeng.* 90 (6): 732-745.
- Venkateshwaran, K., Bocher, B., Maki, J., Zitomer, D. 2016. Relating anaerobic Digestion microbial community and process function. *Microbiol.Insights* 8:37–43.
- Venkateswara, R.P., Baral, S.S., Dey, R., Mutnuri, S. 2010. Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India. *Renew Sustain Energy Rev*;14:2086-2094.
- Venkatesh, G. Elmi, RA. 2013. Economicenvironmental analysis of handling biogas from sewage sludge digesters in WWTPs (wastewater treatment plants) for energy recovery: case study of Bekkelaget WWTP in Oslo, Norway. *Energy* 58:220-235.
- Ventura, J.-R.S., Lee, J., Jahng, D. 2014. A comparative study on the alternating mesophilic and thermophilic two-stage anaerobic digestion of food waste. *J. Environ. Sci.* 26: 1274-1283.

- Verma S. 2002. Anaerobic Digestion of Biodegradable Organics in Municipal Solid Wastes, M.Sc. Thesis Columbia University, 155 pages, New York.
- Veronica, A. 2009. Closing the global energy and nutrient cycles through application of biogas residue to agricultural land - potential benefits and drawback. *Energies* 2. <http://dx.doi.org/10.3390/en20200226>.
- Vieitez ER, Ghosh S. 1999. Biogasification of solid wastes by two-phase anaerobic fermentation. *Biomass Bioenergy*;16:299-309.
- Vinnerås B, Schönning C, Nordin A. 2006. Identification of the microbiological community in biogas systems and evaluation of microbial risks from gas usage. *Sci Total Environ*;367:606-615.
- Wall, D.M. Allen, E. Straccialini, B. O'Kiely, P. Murphy, J.D. 2014. The effect of trace element addition to mono-digestion of grass silage at high organic loading rates. *Bioresour Technol*;172:349-355.
- Wang, Y., Zhang, Y., Wang, J., Meng, L. 2009. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *Biomass Bioenergy* 33: 848–853.
- Wang, X. Yang, G. Feng, Y. Ren, G. Han, X. 2012. Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. *Bioresour Technol*;120:78–83.
- Wang, H., Fotidis, I.A., Angelidaki, I. 2015. Ammonia effect on hydrogenotrophic methanogens and syntrophic acetate-oxidizing bacteria. *FEMS Microbiol. Ecol.* 91: p. 11
- Wang X, Li Z, Zhou X, Wang Q, Wu Y, Saino M, *et al.* 2016. Study on the bio-Methane yield and microbial community structure in enzyme enhanced anaerobic codigestion of cow manure and corn straw. *Bioresour Technol.* 219:150–157.
- Wang, P., Wang, H., Qiu, Y., Ren, L., Jiang, B. 2018. Microbial characteristics in anaerobic digestion process of food waste for methane production-a review. *Bioresour. Technol.* 248: 29–36.
- Ward, A.J. Hobbs, P.J. Holliman, P.J. Jones, D.L. 2008. Optimisation of the anaerobic Digestion of agricultural resources. *Bioresour Technol* 99(17):7928-7940.
- Wen-Hsing, C., Sun-Kee, H., Shihwu, S. 2013. Sodium inhibition of thermophilic methanogens. *J. Environ. Eng.* 129, 506–512.

- Weil, J.R., Dien, B., Bothast, R., Hendrickson R, Mosier NS, Ladisch MR. 2002. Removal of fermentation inhibitors formed during pretreatment of biomass by polymeric adsorbents. *Ind Eng Chem Res* 41:6132–6138.
- Weiland, P. 2006. State of the art of solid-state digestion recent developments. In: Rohstoffe, F.N. (edt), *Solid-State Digestion-State of the Art and Further R&D Requirements*. Volume 24, Gulzower Fachgespräche, pp. 22- 38.
- Weiland, P. 2010. Biogas production: current state and perspectives. *Appl Microbial Biotechnol*; 85:849-860.
- Westerholm, M., Hansson, M., Schnürer, A. 2012. Improved biogas production from whole stillage by co-digestion with cattle manure. *Bioresour Technol*; 114:314–319.
- Whitman, W. B., and Jeanthon, C. 2006. Methanococcales. In “The Prokaryotes, Vol. 3,” (S. Falkow, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, and E. Stackebrandt, eds.), 3rd edn. pp. 257–273. Springer, New York.
- Wikandari, R., Gudipudi, S., Pandiyan, I., Millati, R., Taherzadeh, M.J. 2013. Inhibitory effects of fruit flavors on methane production during anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 145: 188-192.
- William, P.B., David, C.S. 1999. The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: a review. *Water Res.* 33: 1559-1578.
- Wim Rulkens*, 2008. Sewage sludge as a biomass resource for the production of energy: overview and assessment of the various optionsy, *Energy&Fuels* 22: 9-15.
- World Health Organization (WHO), 2007. Indoor health pollution, health and the burden of disease Websitesi. <http://www.who.int/indoorair/publications/nationalburden/en/>
Erişim Tarihi:03.05.14
- Worldwatch Institute, 2007. *Biofuels for Transport: Global Potential and Implications for Sustainable Energy and Agriculture* (London, U.K.: Earthscan). Web Sitesi. <http://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.4324/9781849770590/biofuels-transport-worldwatch-institute>. Erişim Tarihi: 03/03/2019
- Wu X., Yao W., Zhu J., Miller C. 2010. Biogas and CH₄ productivity by co-digesting wine manure with three crop residues as an external carbon source, *Bioresour. Technol.* 101: 4042–4047.
- Yadav, Y. Santose, S. SreeKrishnan TR, Kohli S, Rana V. 2004. Enhancement of biogas

- production from solid substrate using different techniques – a review. *Bioresour Technol.* 95:1–10.
- Yang, S. J., Kataeva, I., Hamilton-Brehm, S. D., Engle, N. L., Tschaplinski, T. J., Doepcke, C., Davis, M., Westpheling, J., and Adams, M. W. W. 2009. Efficient degradation of lignocellulosic plant biomass, without pretreatment, by the thermophilic anaerobe “*Anaerocellum thermophilum*” DSM 6725. *Appl. Environ. Microbiol.* 75(14): 4762–4769.
- Yin, Y., Liu, Y., Meng, S., Kiran, E.U., Liu, Y. 2016. Enzymatic pretreatment of activated sludge, food waste and their mixture for enhanced bioenergy recovery and waste volume reduction via anaerobic digestion. *Appl. Energy* 179: 1131–1137.
- Yuan, H., Zhu, N. 2016. Progress in inhibition mechanisms and process control of intermediates and by-products in sewage sludge anaerobic digestion. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 58: 429–438.
- Yukesh, Kannah R., Kavitha, S., Rajesh, Banu J., Yeom, I.T. 2017. Synergetic effect of combined pretreatment for energy efficient biogas. *Bioresour. Technol.* 232:235–246.
- Zbytniewski, R. Buszewski, B. 2005. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1. Chemical and spectroscopic properties. *Bioresour Technol.* 96:471–478.
- Zeikus, J. G. and Bowen, V. G. 1975. “Fine structure of *Methanospirillum Hangati*”, *J. Bact.*, pp. 121: 373–380.
- Zhai N, Zhang T, Yin D, Yang G, Wang X, Ren G, *et al.* 2015. Effect of initial pH on anaerobic co-digestion of kitchen waste and cow manure. *Waste Manag.* 38:126–131.
- Zhang, J., Lv, C., Tong, J., Liu, J., Liu, J., Yu, D., Wang, Y., Chen, M., Wei, Y. 2016. Optimization and microbial community analysis of anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge based on microwave pretreatment. *Bioresour. Technol.* 200: 253–261.
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., Tan, T. 2014. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38: 383–392.

- Zhang, R., El-Mashad, H.M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C., Gamble, P. 2007. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 98: 929-935.
- Zhang, C., Su, H., Tan, T. 2013a. Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system. *Bioresour. Technol.* 145: 10-16.
- Zhang, Y.H.P. 2008. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. *J. Ind. Microbiol. Biotech.* 35 (5): 367-375.
- Zhang, R., El-Mashad, H.M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C., Gamble, P. 2007. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 98: 929-935.
- Zhang, W., Wu, S., Guo, J., Zhou, J., Dong, R. 2015a. Performance and kinetic evaluation of semi-continuously fed anaerobic digesters treating food waste: Role of trace elements. *Bioresour. Technol.* 178: 297-305.
- Zhang, L., Jahng, D. 2012. Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements. *Waste Manage.* 32: 1509-1515.
- Zhang, J., Guo, R.B., Qiu, Y.L., Qiao, J.T., Yuan, X.Z., Shi, X.S., Wang, C.S. 2015b. Bioaugmentation with an acetate-type fermentation bacterium *Acetobacteroides hydrogenigenes* improves methane production from corn straw. *Bioresour. Technol.* 179: 306-313.
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., Tan, T. 2014. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 38: 383-392.
- Zhang, Z., Zhang, G., Li, W., Li, C., Xu, G. 2016. Enhanced biogas production from sorghum stem by co-digestion with cow manure. *Int. J. Hydrog Energy*;41:9153-9158.
- Zhao, J., Liu, Y., Wang, D., Chen, F., Li, X., Zeng, G., Yang, Q. 2017a. Potential impact of salinity on methane production from food waste anaerobic digestion. *Waste Manage.* 67: 308-314.
- Zhao, Q., Leonhardt, E., MacConnell, C., Frear, C., Chen, S. 2010. Purification technologies for biogas generated by anaerobic digestion. *CSANR Research*, p.12-15.
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y. 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science* 42:35-53.

Zhong, W., Zhang, Z., Luo, Y., Sun, S., Qiao, W., Xiao, M. 2011. Effect of biological pretreatments in enhancing corn straw biogas production. *Bioresour Technol.* 102: 11177–11182.

Xu, S., Selvam, A., Wong, J.W.C. 2014. Optimization of micro-aeration intensity in acidogenic reactor of a two-phase anaerobic digester treating food waste. *Waste Manage.* 34: 363–369.



EKLER

EK 1. Biyogaz üretiminde kullanılacak organik atıkların kimyasal analizleri

EK 2. Biyogaz ölçüm sonuçları (*Optima7* gaz dedektörü ile)

EK 3. Fermente gübrenin kimyasal analizleri

EK 4. 16.05.2019 itibariyle hayvan sayısı raporu (Tarım ve Orman Bakanlığı 2019).

EK 5. Eldivan ilçesi tarım toprağı kimyasal içeriğı (Çankırı Karatekin Üniversitesi, Orman Fakültesi, Toprak İlmî ve Ekoloji ABD, yayınlanmamış laboratuvar verileri)

EK 1. Biyogaz üretiminde kullanılacak organik atıkların kimyasal analizleri

| NUMUNE NO | Parametre | Organik Karbon | Azot | C/N Oranı | Toplam Katı Madde | Toplam Organik Madde | Sabit Katı Madde | Uçucu Katı Madde | Nem | pH |
|-----------|--|----------------|--------|-----------|-------------------|----------------------|------------------|------------------|---------|------|
| | Madde | (%) | (%) | | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | |
| 1 | Şehir Şebeke Suyu Arıtma Çamuru | 13,53 | 1,26 | 10,73 | 4,60 | 21,35 | 69,60 | 30,40 | 95,40 | 7,15 |
| 2 | Şehir Katı Atık Sızıntı Suyu | 0,3370 | 0,1050 | 3,22 | 1,1470 | 0,7550 | 75,83 | 24,170 | 98,8530 | 4,46 |
| 3 | Sığır Gübresi | 32,00 | 3,53 | 9,06 | 9,43 | 72,80 | 27,20 | 72,80 | 90,50 | 6,87 |
| 4 | Tavuk Gübresi | 41,94 | 5,04 | 8,32 | 66,5 | 88,00 | 12,00 | 88,00 | 33,48 | 5,28 |
| 5 | Güldürcek Baraj Gölü Ötrafikasyon Suyu | 0,0016 | 0,0003 | 5,33 | 0,0210 | 0,0002 | 0,020 | 0,0011 | sıvı | 7,2 |

EK 2. Biyogaz ölçüm sonuçları (Optima7 marka gaz dedektörü ile ölçüm)

| Parametreler | Birim | 1.Ölçüm (İlk 2 saatlik ölçüm) | 2.Ölçüm (4 saatlik ölçüm) | 3.Ölçüm (8 saatlik ölçüm) | 4.Ölçüm (12 saatlik ölçüm) | 5.Ölçüm (24 saatlik ölçüm) | Ortalama |
|------------------------------------|--------------|--|--|--|---|---|-----------------|
| Metan (CH ₄) | % | 47,1 | 75,1 | 83,0 | 85,1 | 86,0 | 75,26 |
| Karbondiyoksit (CO ₂) | % | 3,53 | 4,93 | 6,75 | 7,58 | 7,65 | 6,09 |
| Oksijen (O ₂) | % | 6,6 | 3,9 | 4,8 | 4,6 | 4,5 | 4,88 |
| Hidrojen (H ₂) | ppm | 10 | 12 | 15 | 16 | 18 | 14,20 |
| Hidrojen Sülfür (H ₂ S) | ppm | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,00 |

EK 3. Fermente gübrenin kimyasal analizleri

| Analiz Parametreleri | Birim | Analiz Sonucu (w/w) |
|-----------------------------|--------------|----------------------------|
| pH | - | 7,57 |
| Nem | % | 93,45 |
| Organik Madde | % | 5,25 |
| Organik Karbon | % | 2,38 |
| Teorik Karbon/Azot | % | 8,03 |
| Toplam Azot | % | 0,30 |
| Toplam Hümik ve Flmik Asit | % | 4,49 |
| Suda znr Bakır | ppm | 0,40 |
| Suda znr Demir | ppm | 13,30 |
| Suda znr nko | ppm | 1,51 |
| Suda znr Mangan | ppm | 1,46 |
| Suda znr Fosfor | % | 0,03 |
| Suda znr Potasyum oksit | % | 0,06 |

EK 4. 16.05.2019 itibariyle hayvan sayısı raporu (Tarım ve Orman Bakanlığı 2019)

| İlçe Adı | Koyun Sayısı | Keçi Sayısı | Koyun-Keçi Toplam | Sığır Sayısı | Manda Sayısı | Sığır-Manda Toplam |
|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|
| Atkaracalar | 2866 | 8 | 2874 | 6538 | 24 | 6592 |
| Bayramören | 3941 | 731 | 4762 | 4126 | 5 | 4131 |
| Çerkeş | 12353 | 309 | 12662 | 38871 | 162 | 39033 |
| Eldivan | 5656 | 3663 | 9319 | 4518 | 3 | 4521 |
| Ilgaz | 9118 | 3271 | 12389 | 13978 | 55 | 14033 |
| Kızılırmak | 17428 | 1780 | 19208 | 13101 | 702 | 13803 |
| Korgun | 3765 | 1479 | 5244 | 11774 | 0 | 11774 |
| Kurşunlu | 11586 | 592 | 12178 | 15627 | 96 | 15723 |
| Merkez | 80576 | 21653 | 102229 | 21643 | 71 | 21714 |
| Orta | 13740 | 1394 | 15134 | 26209 | 404 | 26613 |
| Şabanözü | 6552 | 1687 | 8239 | 14186 | 43 | 14229 |
| Yapraklı | 5473 | 2621 | 8094 | 6145 | 32 | 6177 |
| TOPLAM | 173054 | 39188 | 212242 | 176716 | 1597 | 178313 |
| | %81,54 | %18,46 | | %99,10 | %0,90 | |

EK 5. Eldivan ilçesi tarım toprağı kimyasal içeriğı (Çankırı Karatekin Üniversitesi, Orman Fakültesi, Toprak İlmî ve Ekoloji ABD, yayınlanmamış laboratuvar verileridir)

| Ekili Ürün | Yıl | %C (Karbon) | %OM (Organik Madde) | %CaCO₃ | pH | EC (Elektriksel İletkenlik) | K (Potasyum) KG/DA | % P (Fosfor) |
|-------------------|------------|--------------------|----------------------------|--------------------------|-----------|------------------------------------|---------------------------|---------------------|
| Buğday | 2017 | 0,05 | 0,1 | 41,4 | 7,86 | 1268 | 168,7 | 0,91 |
| Buğday | 2017 | 1,2 | 2,08 | 29,5 | 8,06 | 0,26 | 238 | 1,08 |
| Nadas | 2017 | 0,82 | 1,42 | 49,44 | 8,17 | 455 | 340,4 | 0,98 |
| Buğday | 2017 | 1,98 | 3,42 | 27,11 | 8,18 | 243 | 205,3 | 0,94 |
| Buğday | 2017 | 1,43 | 2,47 | 25,52 | 8,1 | 0,15 | 135,5 | 2 |
| Buğday | 2017 | 1,28 | 2,26 | 23,92 | 8,03 | 0,52 | 248,5 | 0,8 |
| Buğday | 2017 | 1,59 | 2,74 | 22,33 | 7,63 | 0,14 | 103,1 | 1,21 |
| Arpa | 2017 | 1,55 | 2,68 | 23,92 | 7,91 | 0,11 | 98,2 | 1,15 |
| Buğday | 2017 | 1,83 | 3,15 | 17,54 | 8,09 | 1,09 | 177,75 | 0,85 |
| Buğday | 2017 | 1,94 | 3,34 | 15,95 | 8,3 | 2,42 | 305,7 | 0,68 |

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Koray GÜNAY

Eğitim

| | | |
|---------------|---|-----------|
| Doktora | Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği ABD | 2015-2023 |
| Yüksek Lisans | Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği ABD | 2007-2010 |
| Lisans | Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü | 2003-2007 |
| Lise | Taşköprü Lisesi | 1999-2002 |

İş Deneyimi

| Yıl | Kurum | Görev |
|-------------|---------------------------|---------------|
| 2007-2010 | Özel bir gıda şirketinde | Üretim Müdürü |
| 2010- Halen | Çankırı Emniyet Müdürlüğü | Polis Memuru |

Yabancı Dili

İngilizce, İspanyolca ve Fransızca

Akademik Aktiviteler (SCI ve diğer)

- Günay K., "Lignoselülozik Materyallerden Otohizroliz Ve Enzimatik Hidrolizle Ksilooligosakkarit Üretimi", Gaziosmanpaşa Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans, TOKAT-2010
- Akpınar Ö., Günay K., Yılmaz Y., Levent O., Bostancı Ş., 2010.

- "Enzymatic Processing And Antioxidant Activity Of Agricultural Waste Autohydrolysis Liquors", *Bioresources*, 5(2), 699-711. (Yayın No: 357891) [SCI-Expanded]
3. Günay K., Akpınar Ö., 2011. "Tarımsal Atıklardan Farklı Yöntemlerle Ksilooligosakkarit Üretimi ve Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması", *Akademik Gıda*, (9), 17 (Yayın No: 415404)
 4. Günay. K., Akpınar O., Tarımsal Atıklardan otohidroliz ve enzimatik hidrolizle ksilooligosakkarit üretimi. *Gıda Mühendisliği 6. Kongresi (Poster)* (Yayın No:446628)
 5. Yalcin G. Z., Dag M., Günay K. & Aydogmus E., 2020. Agricultural and Natural Sciences Theory. Current Researches and New Trends. Organic Agricultural and Marketing of Organic Products in Çankırı Province/Türkiye, Chapter VII, Sayfa 93.
 6. Günay K., Yalçın Z. G., Dağ. M., 2020. Engineering and Architecture Sciences. Theory, Current Researches and New Trends. Current Researches in Biogas Production. Chapter VII, Sayfa 83.
 7. Günay K., "Yöresel Hayvansal Atıklardan (Sığır ve tavuk gübresi), Şehir Şebeke Suyu Arıtma Çamuru ve Şehir Katı Atık Sızıntı Sularından Mikrodalga Önışlemi Yardımıyla Anaerobik Eş-sindirimle Biyogaz Üretiminde Deneysel Parametrelerin Optimizasyonu", Çankırı Karatekin Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora tezi, ÇANKIRI-2023.