

**İKİ AŞAMALI TERMOFİLİK ANAEROBİK
SİSTEMDE TAVUK GÜBRESİNDEN BİYOGAZ
ÜRETİMİ : ZEOLİT ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**BIOGAS PRODUCTION FROM CHICKEN MANURE
IN TWO STAGE THERMOPHILIC ANAEROBIC
SYSTEM : INVESTIGATION OF ZEOLITE EFFECT**

KENAN DALKILIÇ

Prof. Dr. AYŞENUR UĞURLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

Kenan DALKILIÇ`in hazırladığı, **“İKİ AŞAMALI TERMOFİLİK ANAEROBİK SİSTEMDE TAVUK GÜBRESİNDEN BİYOGAZ ÜRETİMİ : ZEOLİT ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI”** adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından, **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Zümriye AKSU

Danışman

Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU

Üye

Prof. Dr. Aydın AKBULUT

Üye

Doç. Dr. Selim SANİN

Üye

Dr. Türkay ONACAK

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

Prof.Dr. Fatma Sevin DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

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

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

beyan ederim.

.../.../2013

Kenan DALKILIÇ

ÖZET

İKİ AŞAMALI TERMOFİLİK ANAEROBİK SİSTEMDE TAVUK GÜBRESİNDEN BİYOGAZ ÜRETİMİ : ZEOLİT ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

KENAN DALKILIÇ

Yüksek Lisans, Çevre Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. AYŞENUR UĞURLU

Temmuz, 2013

Bu çalışmada, yumurta üretimi tesislerinden kaynaklanan tavuk atıkları ile, iki aşamalı, mezofilik asetojen ve termofilik metanojen anaerobik reaktörlerinde biyogaz üretimi ve zeolitin biyogaz üretimine etkisi araştırılmıştır. Öncelikle, ağırlıkça % 1.8 uçucu katı madde (UKM) (% 3 toplam katı madde, TKM) içeriğe sahip tavuk atıkları, sırasıyla 16, 12 ve 8 günlük hidrolik bekleme sürelerinde, tek ve iki aşamalı reaktör sistemine beslenerek biyogaz üretimlerinin karşılaştırması yapılmıştır. Buna göre en uygun hidrolik bekleme süresi (HBS) belirlenerek, iki adet iki aşamalı reaktör sisteminde, ağırlıkça % 2.3 UKM (% 3.8 TKM) ve % 5.85 UKM (% 8.25 TKM) aralığında konsantrasyona sahip tavuk atıklarından üretilen, biyogaz miktarı, biyogazın metan içeriği ve iki aşamalı reaktör sistemlerinden birine eklenen zeolitin (10, 20, 30 g/L) biyogaz ve metan üretimine, amonyum azotu konsantrasyonuna, organik asit giderimine, toplam katı madde ve uçucu katı madde giderimine etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlarında toz zeolitin partikül çapının 0.5 mm'den daha küçük olmasından dolayı, biyogaz ve metan üretimine, TKM, UKM ve organik asit giderimine etkisi olmadığı, ancak az da olsa amonyum azotu giderimi açısından olumlu bir etkisi olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek biyogaz dönüşüm oranı, 549 ml/g UKM-gün olarak, ağırlıkça % 2.3 (% 3.8 TKM) içeriğine sahip atık beslenmesi esnasında olmuştur. Organik asit giderimi % 93'e kadar yükselmiştir. Amonyum azotu giderimi de 30 gr zeolit/L konsantrasyonunda % 26 olmuştur. Çalışma boyunca iki aşamalı sistemlerde üretilen biyogazın CH₄ oranı % 74-82 arasında değişmiştir.

Anahtar Kelimeler : Biyogaz, metan, anaerobik proses, tavuk atığı, termofilik, zeolit

ABSTRACT

BIOGAS PRODUCTION FROM CHICKEN MANURE IN TWO STAGE THERMOPHILIC ANAEROBIC SYSTEM : INVESTIGATION OF ZEOLITE EFFECT

KENAN DALKILIÇ

Master of Science, Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. AYŞENUR UĞURLU

July, 2013

In this study, biogas production from chicken manure originated from egg production facility and the effect of zeolite on biogas production is investigated in a two stage (mesophilic asedogenesis and thermophilic metanogenesis) anaerobic system. First, chicken manure with 1.8 % volatile solids (VS) (3 % total solids, TS by mass) is fed to both one stage and two stage reactor at hydrolic retention time of 16, 12 and 8 days respectively and their biogas productions are compared. Thus, after determining the most appropriate hidrolic retention time (HRT), biogas production rate and methane content of produced biogas are investigated in two groups of two stage reactors which are fed with chicken manure between 2.3 % VS (3.8 % TS) and 5.85 % VS (8.25 % TS) by mass. The effects of zeolite (10, 20, 30 g/L) on biogas and methane production, ammonium nitrogen concentration, removal of organic acids, removal of total solids and volatile solids are examined that is placed in one of the two stage systems. At the end of the experiments, it is observed that powdered zeolite in the reactor, had no effect on biogas and methane production, and removal of VS and organic acid due to its particles size smaller than 0.5 mm. But it has been seen that it has a little effect on removal of ammonium nitrogen. The highest biogas production rate occurred as 549 ml/g VS-d during feeding waste including 2.3 % VS (3.8 % TS). Organic acid removal improved up to 93 %. Ammonium nitrogen removal was 26 % during 30 g zeolite/L in the reactor. Along the study CH₄ content of the biogas produced by two stage reactors was between 74-82 %.

Keywords : Biogas, methane, anaerobic process, chicken manure, thermophilic, zeolite

TEŞEKKÜRLER

Bu tez çalışmasının başından sonuna kadar her konuda bilgi ve birikimini benimle paylaşan, bana yol gösteren ve her zaman yanımda olan değerli danışman hocam Sn. Prof. Dr. Ayşenur Uğurlu'ya,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca, bilgi ve deneyimlerini bizlere yansıtan, her konuda yardımcı olan Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ve personeline,

Bütün bu süreç boyunca benden hiçbir desteğini esirgemeyen DHMİ Genel Müdürlüğü'ndeki mesai arkadaşlarıma,

Hayatımın her anında, yaşadığım her türlü zorlukta yanımda olan, sevgilerini ve anlayışlarını bir gün bile esirgemeyen canım aileme ve bu tezin başarıyla bitirilmesini benden çok isteyen, sabrı ve inancıyla bana kuvvet veren, çok sevdiğim biricik eşime sonsuz saygı ve sevgilerimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER	vii
ÇİZELGELER.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Biyogazın Tarihçesi ve Önemi	3
2.2. Dünyada ve Türkiye`de Biyogaz Üretimi.....	4
2.2.1. Dünyada Biyogaz Üretimi	4
2.2.2. Türkiye`de Biyogaz Üretimi ve Potansiyeli	5
2.3. Biyogazın Tanımı ve Karakteristik Özellikleri.....	6
2.4. Biyogaz Oluşumu.....	8
2.4.1. Hidroliz	10
2.4.2. Asidojenesis	10
2.4.3. Asetojenesis.....	11
2.4.4. Metanojenesis	13
2.5. Biyogaz Oluşumunu Etkileyen Faktörler	14
2.5.1. Sıcaklık Etkisi	15
2.5.2. pH Etkisi.....	17
2.5.3. Karıştırma.....	18
2.5.4. Hidrolik Bekletme Süresi (HBS)	19
2.5.5. Organik Madde Yükleme Oranı	20
2.5.6. Katı Madde İçeriği Ve Organik Madde Oranı.....	20
2.5.7. Uçucu Yağ Asitleri	21
2.5.8. C/N oranı.....	23
2.5.9. Amonyak ve Amonyum	23

2.5.10. H ₂ Kısmi Basıncı	25
2.5.11. İnhibitörler ve Toksik Maddeler	26
2.6. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Başlıca Reaktörler	29
2.6.1. Kesikli Reaktörler	29
2.6.2. Sürekli Beslemeli Reaktörler	30
2.6.3. İki Aşamalı Reaktörler	30
2.6.4. Reaktör Tipleri	33
2.7. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Atıklar	35
2.7.1. Evsel Katı Atıklar	35
2.7.2. Arıtma Çamuru	36
2.7.3. Sebze ve Meyve Atıkları	36
2.7.4. Biyokütle Atıkları	37
2.7.5. Hayvansal Atıklar	37
2.8. Biyogaz Üretimi İçin Atıklara Uygulanan Önlemler	38
2.8.1. Termal Önilem	39
2.8.2. Fiziksel (Mekanik) Önilem	39
2.8.3. Kimyasal Önilem	39
2.8.4. Biyolojik Önilem	40
2.9. Biyogazın İçeriği ve Safılaştırılması	40
2.10. Biyogazın Kullanım Alanları	42
3. TAVUK GÜBRESİNDEN BİYOGAZ ÜRETİMİ	44
3.1. Tavuk Atıkları İle İlgili Yapılan Çalışmalar	45
4. ZEOLİT VE ÖZELLİKLERİ	48
4.1. Zeolitlerin Anaerobik Arıtmada Kullanımı	50
5. MATERYAL VE YÖNTEM	52
5.1. Çalışmada Kullanılan Tavuk Atıklarının Temini, Özellikleri ve Hazırlanması	52
5.2. Deneysel Düzenekler	53
5.3. Reaktörlerin İşletmeye Alınması	57
5.4. Deneysel Tasarım	57

5.4.1. Birinci Bölüm	58
5.4.2. İkinci Bölüm.....	58
5.5. Yapılan Analizler ve Analiz Yöntemleri	61
5.5.1. Sıcaklık ve pH Ölçümü	62
5.5.2. Biyogaz Ölçümleri	62
5.5.3. CH ₄ Oranının Belirlenmesi	62
5.5.4. TKM ve UKM Ölçümü.....	63
5.5.5. NH ₄ -N Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	64
5.5.6. Organik Asit Konsantrasyonunun Belirlenmesi	64
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	65
6.1. Birinci Bölüm Deneysel Sonuçlar.....	65
6.1.1. Tek ve İki Aşamalı Reaktörlerin Biyogaz Üretimlerinin Karşılaştırılması	65
6.1.2. Tek ve İki aşamalı Reaktörlerde TKM ve UKM Giderimi	71
6.1.3. Tek ve İki Aşamalı Reaktörlerin pH Karşılaştırması	72
6.2. İkinci Bölüm Deneysel Sonuçlar	74
6.2.1. İkinci Bölüm 1. Set.....	75
6.2.2. İkinci Bölüm 2. Set.....	77
6.2.3. İkinci Bölüm 3. Set.....	82
6.2.4. İkinci Bölüm 4. set	86
6.2.5. Reaktörlerin Metan Üretim Miktarlarının Belirlenmesi	90
6.2.6. TKM ve UKM Konsantrasyonlarının Değişimi	95
6.2.7. Reaktörlerde TKM ve UKM Giderim Performanslarının Belirlenmesi ..	95
6.2.8. Reaktörlerde Organik Asit Konsantrasyonlarının İzlenmesi	104
6.2.9. Reaktörlerde Amonyum Azotu Konsantrasyonlarının İzlenmesi.....	107
6.3. Tartışma.....	110
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	114
7.1. Genel Sonuçlar	114
7.2. Öneriler	117
KAYNAKLAR.....	118

ŞEKİLLER

Şekil 2.1.	Biyogaz oluşum aşamaları.....	9
Şekil 2.2.	Türler arası hidrojen transferi.....	12
Şekil 2.3.	Psikrofilik, Mezofilik ve Termofilik bakterilerinin büyüme oranları	15
Şekil 2.4.	Sıcaklığın fermentasyon bekleme süreleri üzerindeki etkisi [5].....	16
Şekil 2.5.	Asetik asit inhibisyon etkisi	22
Şekil 2.6.	pH ile çözülmüş amonyak ve amonyum yüzdesi.	24
Şekil 2.7.	Biyogaz kullanımında gerekli saflaştırmalar ve uygulama alanları....	43
Şekil 5.1.	İki aşamalı anaerobik sistem ve biyogaz toplama sisteminin şematik gösterimi	54
Şekil 5.2.	RA (1 L) birinci aşama asitojen reaktörü ve gaz toplama sistemi	55
Şekil 5.3.	RM (7 L-Biofilo 110) ikinci aşama metanojen reaktörü	55
Şekil 5.4.	Termofilik RM ₁ (2.5 L) ve RM ₂ (2 L) metanojen reaktörleri, manyetik ısıtıcı ve gaz toplama sistemi	56
Şekil 5.5.	Suyun yer değiştirmesi esasına dayanan biyogaz toplama sistemi ..	56
Şekil 5.6.	RA-RM ₁ ve RA-RM ₂ `nin işletme yöntemleri	59
Şekil 5.7.	Çalışmada kullanılan toz zeolit ve çapı 0.8-1.5 cm aralığında değişen zeolit taşları	61
Şekil 5.8.	Biyogazın CH ₄ oranını belirleme düzeneği	63
Şekil 6.1.	Tek aşamalı R, birinci bölüm biyogaz üretim miktarları.....	66
Şekil 6.2.	Tek aşamalı R, birinci bölüm biyogaz dönüşüm oranları	67
Şekil 6.3.	Birinci bölüm RA ve RM reaktörleri biyogaz üretim miktarları	68
Şekil 6.4.	İki aşamalı RA-RM sistemi birinci bölüm biyogaz üretim miktarları ...	69
Şekil 6.5.	İki aşamalı RA-RM sistemi birinci bölüm biyogaz dönüşüm oranları. 70	
Şekil 6.6.	Birinci bölüm tek ve iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları.	70
Şekil 6.7.	Birinci bölüm tek ve iki aşamalı sistemlerde TKM ve UKM giderimi..	71

Şekil 6.8.	Birinci sette tek ve iki aşamalı reaktörlerde oluşan pH değerleri.....	73
Şekil 6.9.	İkinci sette tek ve iki aşamalı reaktörlerde oluşan pH değerleri	73
Şekil 6.10.	Üçüncü sette tek ve iki aşamalı reaktörlerde oluşan pH değerleri .	74
Şekil 6.11.	İkinci bölüm 1.set RA-RM ₁ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi	75
Şekil 6.12.	İkinci bölüm 1. set RA-RM ₂ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi	75
Şekil 6.13.	İkinci bölüm 1. set RA-RM ₁ ve RA-RM ₂ iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları	76
Şekil 6.14.	İkinci bölüm 1. set RA, RM ₁ ve RM ₂ reaktörleri pH değerleri.....	77
Şekil 6.15.	İkinci bölüm 2.set RA-RM ₁ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi	79
Şekil 6.16.	İkinci bölüm 2.set RA-RM ₂ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi	79
Şekil 6.17.	İkinci bölüm 2. set RA-RM ₁ ve RA-RM ₂ iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları	80
Şekil 6.18.	İkinci bölüm 2. set RA, RM ₁ ve RM ₂ reaktörleri biyogaz CH ₄ oranları	81
Şekil 6.19.	İkinci bölüm 2. set RA, RM ₁ ve RM ₂ pH değişimleri.....	82
Şekil 6.20.	İkinci bölüm 3. set RA-RM ₁ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi	83
Şekil 6.21.	İkinci bölüm 3. set RA-RM ₂ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi	83
Şekil 6.22.	İkinci bölüm 3. set RA-RM ₁ ve RA-RM ₂ iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları	84
Şekil 6.24.	İkinci bölüm 3. set RA, RM ₁ ve RM ₂ pH değişimleri.....	86
Şekil 6.25.	İkinci bölüm 4. set RA-RM ₁ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi	87
Şekil 6.26.	İkinci bölüm 4. set RA-RM ₂ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi	87
Şekil 6.27.	İkinci bölüm 4. set RA-RM ₁ ve RA-RM ₂ iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları	88
Şekil 6.28.	İkinci bölüm 4. set RA, RM ₁ ve RM ₂ reaktörleri biyogaz CH ₄ oranları	89
Şekil 6.29.	İkinci bölüm 4. set RA, RM ₁ ve RM ₂ reaktörleri pH değişimleri.....	89

Şekil 6.30.	RA ikinci bölüm 2., 3., 4. set biyogaz üretimi ve metan oranı	90
Şekil 6.31.	RM ₁ ikinci bölüm 2., 3., 4. set biyogaz üretimi ve metan oranı	91
Şekil 6.32.	RM ₂ ikinci bölüm 2., 3., 4. set biyogaz üretimi ve metan oranı	92
Şekil 6.33.	RA-RM ₁ ve RA-RM ₂ sistemlerinin ikinci bölüm 2., 3. ve 4. sette metan dönüşüm oranları	93
Şekil 6.34.	Organik yükleme oranına karşılık biyogaz ve metan dönüşüm oranları	94
Şekil 6.35.	RA, RM ₁ ve RM ₂ reaktörleri çıkışı % TKM değerleri	96
Şekil 6.36.	RA, RM ₁ ve RM ₂ reaktörleri çıkışı % UKM değerleri.....	97
Şekil 6.37.	İkinci bölüm RA, RA-RM ₁ ve RA-RM ₂ sistemleri TKM giderim değerleri	98
Şekil 6.38.	İkinci bölüm RA, RA-RM ₁ ve RA-RM ₂ sistemleri UKM giderim değerleri	100
Şekil 6.39.	RA, RA-RM ₁ ve RA-RM ₂ sistemleri TKM giderim değerleri	102
Şekil 6.40.	RA, RA-RM ₁ ve RA-RM ₂ sistemleri UKM giderim değerleri.....	102
Şekil 6.41.	RA, RM ₁ ve RM ₂ reaktörleri çıkışı organik asit(asetik asit) konsantrasyonu	106
Şekil 6.42.	RA, RM ₁ ve RM ₂ reaktörleri çıkışı NH ₄ -N konsantrasyonları ve zeolitin etkisi	109

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1.	Biyogazın genel özellikleri	6
Çizelge 2.2.	Biyogaz teknolojilerinin avantajları ve dezavantajları	7
Çizelge 2.3.	Biyogaz oluşum aşamalarının genel özellikleri	14
Çizelge 2.4.	Çeşitli atıkların katı ve organik madde içerikleri.....	21
Çizelge 2.5.	Amonyum ve amonyağın limit değerleri.....	25
Çizelge 2.6.	Farklı metallerin çözeltideki inhibisyon ve toksisite konsantrasyonları	27
Çizelge 2.7.	Bazı organiklerin inhibisyon ve toksisite limit değerleri.....	29
Çizelge 2.8.	Anaerobik ve aerobik mikroorganizmaların üreme süreleri.....	31
Çizelge 2.9.	Literatürde yayınlanmış olan iki aşamalı sürekli anaerobik proses performansları	32
Çizelge 2.10.	Çeşitli atıkların metan üretim potansiyelleri	38
Çizelge 2.11.	Tipik biyogaz bileşenleri ve diğer safsızlıklar.....	40
Çizelge 2.12.	İz bileşenlerin biyogazdan uzaklaştırılması için kullanılan teknikler	42
Çizelge 3.1.	Tavuk atığındaki ortalama fiziko-kimyasal analiz değerleri.....	44
Çizelge 4.1.	Zeolit türleri ve Si:Al oranları	49
Çizelge 4.2.	Klinoptilolitin içeriği.....	50
Çizelge 5.1.	Ham tavuk atığı ve aşı çamuru karakteristik özellikleri	53
Çizelge 5.2.	Deney setlerinde reaktörlerin işletme koşulları	60
Çizelge 5.3.	Deney setlerinde yapılan ölçümler ve analizler	64
Çizelge 6.1.	Birinci bölümde elde edilen sonuçlar	72
Çizelge 6.2.	İkinci bölüm deney setlerinde elde edilen ortalama değerler.....	103
Çizelge 6.3.	Reaktörlerin farklı OYO`da ortalama asit konsantrasyonları.....	105
Çizelge 6.4.	Reaktörlerin farklı OYO`da ortalama NH ₄ -N konsantrasyonları...	108
Çizelge 7.1.	Setlerde elde edilen ortalama deneysel sonuçlar	116

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AB	Avrupa Birliği
AFBR	Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktör
AFFR	Anaerobik Sabit Yataklı Filtre Reaktör
ASBR	Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör
ASKİ	Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi
BIG	Birleşik Isı Güç Santralleri
BMP	Biyokimyasal Metan Potansiyeli
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
CSTR	Sürekli Karışimli Tank Reaktörü
ÇKOİ	Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
HBS	Hidrolik Bekleme Süresi
IPPC	Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Koruma Bürosu
C/N	Karbon Azot Oranı
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
KMBS	Katı Madde Bekleme Süresi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MO	Mikroorganizma
OYO	Organik Yükleme Oranı
R1	0,5L`lik Reaktör
R2	1L`lik Reaktör
R3	2L`lik Reaktör
R4	2,5`lik Reaktör
R5	5L`lik Reaktör
SAA	Serbest Amonyak Azotu

SİB	Sülfat İndirgeyen Bakteriler
STP	Standart Sıcaklık ve Basınç Şartları
TA	Tavuk Atığı
TAA	Toplam Amonyak Azotu
TEP	Ton Petrol Eşdeğeri
TOK	Toplam Organik Karbon
TKM	Toplam Katı Madde
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UASB	Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktör
UKM	Uçucu Katı Madde
UKM _{bes}	Beslenen UKM
UKM _{gid}	Giderilen UKM
UOK	Uçucu Organik Karbon
UYA	Uçucu Yağ Asidi

1. GİRİŞ

Birleşmiş Milletler Nüfus Fonu'na göre dünya nüfusu 31 Ekim 2011 günü itibariyle 7 milyara ulaşmış bulunmaktadır [1]. Artan nüfus ile birlikte gıda, su, barınma ve ulaşım gibi temel ihtiyaçlara paralel olarak endüstri ve sanayi faaliyetlerinin artması, her geçen gün enerjiye olan ihtiyacı da arttırmaktadır. Enerji ihtiyacının büyük çoğunluğunun fosil yakıtlar ile karşılanıyor olması, fosil yakıtların sınırlı rezerve sahip olması ve bu yakıtlardan kaynaklanan emisyonların sera gazı etkisi göstererek küresel ısınmada büyük bir paya sahip olması, araştırmaların yenilenebilir enerji kaynaklarına ve biyoyakıtlara kaymasına sebep olmuştur. Biyogaz, çeşitli organik kökenli atıklardan biyolojik aktiviteler sonucunda oluşan ve günümüzde önemi gittikçe artan, endüstri ölçeğinde uygulama alanları oluşmuş olan ve hala birçok alanda araştırmalara konu olan bir biyoyakıttır.

Biyogaz tipik olarak, organik maddelerin oksijensiz bir ortamda biyolojik olarak parçalanması sonucu oluşan gaz olarak adlandırılır. Biyokütle, atık su, arıtma çamuru, evsel atık, bitkisel atık, tarımsal ve hayvansal atıklar gibi biyolojik olarak parçalanabilir maddelerin anaerobik parçalanma veya fermentasyonu sonucunda biyogaz oluşur. Biyogaz ağırlıklı olarak metan (CH_4), karbondioksit (CO_2) ve düşük oranlarda hidrojen sülfür (H_2S), azot (N_2) ve nem içerir. Biyogaz içerisindeki metan, hidrojen ve karbon monoksit oksijenle yakılarak enerji elde edilir. Açığa çıkan bu enerji, biyogazın yakıt olarak kullanılmasını sağlar. Biyogaz ısı ve elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Bunun yanında saflaştırılıp, doğal gaz gibi sıkıştırılarak motorlu araçlarda yakıt olarak kullanılabilir.

Enerji talebinin karşılanması konusunda büyük ölçüde dışa bağımlı olan ülkemizde, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın verilerine göre 2008 yılında toplam birincil enerji tüketimi 106.3 milyon TEP (ton petrol eşdeğeri), enerji üretimi ise 29.2 milyon TEP olarak gerçekleşmiştir. Hidroelektrik dahil olmak üzere yenilenebilir enerji kaynakları bu talebin ancak % 8.6'lık bölümünü karşılayabilmektedir [2].

Çeşitli atıklardan biyogaz elde etme çalışmaları konusunda son 25 yılda dünya genelinde büyük bir atılım yapılmış olsa da Türkiye'de bu konuda gereken ivme kazanılamamıştır. Fakat ülkemizde önemli bir nüfusun geçimini sağladığı tarım ve hayvancılık faaliyetleri sonucu oluşan atıklardan, biyogaz elde etme araştırmaları

son yıllarda artarak devam etmektedir. Kümes hayvancılığı atıkları da özellikle tavuk atıkları, biyogaz üretme konusunda önemli bir potansiyele sahiptir.

2011 yılı TÜİK verilerine göre ülkemizde, kümes hayvanlarından tavuk sayısı 2011 yılı sonu itibariyle bir önceki yıla göre % 1.3 oranında artarak 238 milyon adet olmuştur. Bunun 159 milyonu et tavuğu, kalan 79 milyonluk kısmı ise yumurta tavuğudur [3]. Ülkemizde faaliyet göstermekte olan tavuk çiftliklerinden tesis kapasitesine ve üretim amacına göre değişen miktarlarda tavuk atığı oluşmaktadır. Tavuk atıklarının, çevreye zararsız hale getirildikten sonra bertaraf edilmesi gerekmektedir.

Tavuk atıklarının fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendiğinde; % 20-25 toplam katı maddeye (TKM) sahip olması, katı maddelerin % 55-65`nin uçucu katı madde (UKM) olması, toplam azot miktarının diğer atıklara göre yüksek olması gibi sebeplerden ötürü, anaerobik sistemler ile hem arıtılmasının hem de biyogaz elde edilmesinin diğer bertaraf yöntemlerine göre daha uygun olabileceği düşünülmektedir. Türkiye`de atıklardan biyogaz elde etme çalışmaları son yıllarda artmış olmakla beraber, tavuk atıklarından biyogaz elde etme çalışmaları kısıtlı kalmıştır. Farklı ülkelerde, tavuk atıklarından biyogaz elde etmek için yapılan pilot ölçekli tesislerde, toplam azot miktarının ve amonyak azotu miktarının yüksek olmasının sebep olduğu işletme problemleri, pH`ın yükselmesi, metanojen bakterilerinin inhibisyona uğraması ve biyogaz üretim miktarının düşmesi olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, tavuk atıklarından iki aşamalı (asitojen ve metanojen fazları) termofilik ($53\pm 2^{\circ}\text{C}$) reaktör sisteminde biyogaz elde edilmesi ve sisteme zeolit eklenmesi ile, iki aşamalı termofilik reaktör sisteminde biyogaz üretiminin nasıl etkileneceğinin incelenmesidir. Bu kapsamda, iki aşamalı termofilik reaktör sisteminde tavuk atıklarından, farklı bekleme süreleri ve farklı organik yüklemelerde, biyogaz üretimi açısından en uygun çalışma şartları belirlenmiş ve aynı çalışma şartlarında sisteme zeolit eklenerek biyogaz üretim miktarı ve biyogazdaki metan yüzdesi gözlemlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Biyogazın Tarihçesi ve Önemi

Biyogaz, milattan önce 10. yüzyılda Asurlular tarafından ve milattan sonra 16. yüzyılda Persler tarafından banyo suyunu ısıtmak için kullanılmıştır. İlk defa 17. yüzyılda Jan Baptista Van Helmont yanabilir gazların, çürüyebilen organik maddelerden geldiğini bulmuştur [4]. 1776`da Kont Alessandro Volta, Como Gölünden aldığı gaz örneklerinden, parçalanmış organik madde miktarı ile oluşan yanıcı gaz miktarı arasında doğrudan korelasyon olduğunu vurgulamıştır. 1808 yılında Sir Humphry Davy ve arkadaşları büyükbaş hayvan atıklarının anaerobik arıtma sürecinde, oluşan gazların içerisinde metanın da olduğunu belirleyerek kimyasal özelliklerini açıklamışlardır. 1821 yılında ise Avagadro tarafından metanın nihai kimyasal yapısı ve CH₄ formülü belirlenmiştir [5]. İlk anaerobik arıtma tesisi ise 1859 yılında Hindistan Bombay`de (Mumbai) cüzamlıların barındırıldığı bir kolonide kurulmuştur. 1895 yılında İngiltere`de anaerobik arıtma tesisi tasarlanmış ve buradan çıkan biyogaz ile Exeter`de sokak lambaları aydınlatılmıştır. 1930`larda Buswell ve arkadaşları, anaerobik bakterileri ve metan oluşumuna sebep olan şartları araştırmışlardır [4].

20. yüzyılın ikinci yarısına kadar geçen sürede dünyanın pek çok yerinde biyogaz üretme, enerji elde etme ve biyogaz oluşum sürecine etki eden biyolojik, fiziksel ve kimyasal faktörler ile ilgili birçok çalışma ve uygulama yapılmış olmasına rağmen 1950`li yıllardan sonra petrol rezervlerine ulaşılması, petrolün daha düşük maliyetle elde edilmesi biyogaz üretim çalışmalarını sekteye uğratmıştır. 1970`deki petrol krizinden sonra biyogaza olan talep artmış ve 1990`lı yıllarda, biyogazdan elde edilen enerjinin daha karlı olması ve çevresel risklerin artmasından dolayı biyogaz üretimi teşvik edilmiştir [5].

Günümüzde artan nüfus ve gelişen sanayi ve teknoloji ile birlikte küresel enerji talebi hızla artmaktadır ve bu talebin yaklaşık olarak % 88`i fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Senaryolar bu yüzyıl içerisinde bu talebin 2 veya 3 kat artabileceğini göstermektedir [6]. Bu arada fosil yakıtları ve yan ürünlerinden kaynaklanan sera gazı emisyonları, bunlar arasında en önemlisi karbondioksit olmak üzere, hızla artmaktadır. Buna bağlı olarak gerçekleşen küresel ısınma ve iklim değişikliği etkisini en aza indirmek için, sera gazı emisyonları, IPPC 2000

raporuna göre, 1990 yılı küresel emisyon seviyelerinin yarısından daha azına indirilmelidir [6].

2.2. Dünyada ve Türkiye`de Biyogaz Üretimi

2.2.1. Dünyada Biyogaz Üretimi

Avrupa`da 2007 yılında biyogazdan enerji üretim miktarı 6 milyon TEP`e ulaşmış ve yıllık % 20`den fazla artış göstermiştir. Almanya çiftliklerdeki biyogaz tesislerinin önemli miktarda artması sayesinde, şu anda dünyanın en büyük biyogaz üreten ülkesi konumundadır. 2008 yılı sonunda yaklaşık olarak 4000 tane tarımsal biyogaz üretim tesisi, Almanya`da çiftliklerde faaliyet göstermektedir [6]. Almanya`da 2020 yılına kadar 43000 biyogaz üretim tesisinin faaliyete geçirilmesi planlanmaktadır. Avrupa`nın birçok ülkesinde atıklardan veya enerji bitkilerinden elde edilen biyogaz ile elektrik üretilerek, elektrik şebekesine aktarılmaktadır. Bazı ülkelerde ise biyogaz arıtılarak araç yakıtı olarak kullanılmaktadır. Projeksiyonlar sadece tarım atıkları için irili ufaklı 220000 adet biyogaz tesisinin Avrupa`da kurulabileceğini göstermektedir [5]. 2001 yılında Avrupa Birliği ülkelerinde 1500 milyon ton biyokütlenin anaerobik olarak işlem görebileceği belirtilmiştir [6].

Günümüzde biyogazdan enerji elde etme teknolojileri en çok Batı Avrupa`da geliştirilmiştir ve bunlar daha çok merkezi biyogaz tesisleridir. Avrupa`da biyogazdan elde edilen enerji toplamı, Avrupa Birliği`nin enerji tüketiminin yaklaşık olarak % 0.3`ünü karşılamaktadır. Fakat bu oranın artması beklenmektedir. Almanya Yenilenebilir Enerji Kaynakları Ajansı tarafından, Almanya`da biyogazdan elde edilen enerjinin, toplam enerji tüketiminin % 3`ünü karşıladığı belirtilmiştir. Üretilen bu enerjinin de % 50`si enerji bitkilerinden, % 25`i hayvansal atıklardan ve % 5`i atıksulardan elde edilmiştir [7].

Gelişmiş ülkelerde biyokütle, enerji kaynaklarının ortalama olarak % 3`ünü geliştirmekte olan ülkelerde % 38`ini ve bazı fakir ülkelerde % 90`ını temsil etmektedir. ABD`de biyokütlenin toplam birincil enerji tüketimine oranı % 4 iken bu oran Finlandiya`da % 2, İsveç`de % 15 civarındadır. Buna karşın geliştirmekte olan Nepal`de 20 milyon nüfusa, 16 milyon büyükbaş ve küçükbaş hayvana karşılık 145000 biyogaz tesisi bulunmaktadır. Bu tip biyogaz tesisi projelerinin finansmanı karbon ticareti aracılığıyla karşılanabilir durumdadır [5].

Asya ülkelerinde (Çin, Hindistan, vb.) biyogaz uygulamaları çok daha çeşitli durumdadır. Yerel küçük biyogaz tesislerinden elde edilen biyogaz ile ısı, aydınlatma, pişirme gibi ihtiyaçlar karşılanmaktadır. Böylece tahmin edilen enerji talebinin artışının bir kısmı bu çeşit uygulamalarla karşılanabilmektedir [7]. Çin 2020 yılında enerji tüketiminin % 15'ini yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılamayı hedeflemektedir [5]. Ayrıca 2007 yılında Çin'deki biyogaz tesis sayısının 26.5 milyonu bulduğu bildirilmiştir. Asya'da Çin'den sonra biyogaz tesisi en fazla olan ülke 2.5 milyon ile Hindistan'dır. 3-10m³lük biyogaz tesislerinden günlük 3-10m³ biyogaz üretilmekte ve bununla ortalama bir ailenin ısınma, aydınlanma ve pişirme gibi günlük ihtiyaçları karşılanabilmektedir [5].

Afrika ülkelerinde ise biyogaz tesis sayısı sadece yüzler ile ifade edilmektedir [8]. Latin Amerika ülkelerinde biyogaz tesis kurulum çalışmaları son zamanlarda hız kazanmıştır fakat yeterli sayıda değildir [5]. Rusya, Ukrayna ve Kazakistan'da günlük 80 kWh elektrik üretebilecek kadar yüksek kapasitelere sahip yüzden fazla biyogaz üretme tesisi mevcuttur [5].

2.2.2. Türkiye'de Biyogaz Üretimi ve Potansiyeli

Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemli kısmını biyokütle ile tarımsal ve hayvansal atıklar (% 64.7 yenilenebilir toplam enerji üretimi) oluşturmasına rağmen bu oranın petrol, kömür, doğalgaz ve elektrik enerjisine ulaşım kolaylaştıkça azalması beklenmektedir [9]. Yine Soyhan [9]'da Türkiye'nin 1998 yılında toplam kazanılabilecek biyoenerji potansiyeli 196.7 TWh (16.92 Mtoe) olarak belirtilmiştir.

Türkiye için biyogazın kırsal kesimde, özellikle ısıtma ve pişirme amaçlı kullanımı ekonomik görülmektedir. Türkiye'de sadece hayvansal atıklardan üretilen biyogaz miktarı 2.2–3.9 milyar m³ olarak tahmin edilmektedir ve bu atıklardan sağlanabilecek biyogaz potansiyeli de yaklaşık olarak 53.6 PJ enerji eşdeğeri civarındadır [10].

2009 yılı son tarımsal sayımlara ve istatistiklere göre Türkiye'de 3 milyonun üzerinde tarım ve hayvancılık faaliyetleri gösteren işletmeler vardır. Bu oranın % 70'i hayvancılık işletmeleridir. 11 milyon civarında büyükbaş, 27 milyon civarında küçükbaş ve 235 milyon civarında ise kümes hayvanları mevcuttur. Bu hayvanların atıkları yaklaşık 121 milyon ton olarak hesaplanmış ve bu atıklardan elde

edilebilecek biyogaz potansiyeli de 2.2 milyar m³ olarak hesaplanmıştır. Toplam biyogaz potansiyelinin % 65'i büyükbaş, % 27'si kümes ve % 5'i küçükbaş hayvan atıklarından kaynaklanmaktadır. Buna göre Türkiye'nin biyogaz enerji denklığı yaklaşık olarak 50 PJ (1170.5 ktoe)'dür [11].

2.3. Biyogazın Tanımı ve Karakteristik Özellikleri

Biyogaz, organik maddelerin belirli bazı mikroorganizmalarca uygun koşullarda (pH, sıcaklık, hidrolik bekleme süresi, C/N oranı, v.b.) anaerobik olarak parçalanması sonucu oluşan, büyük kısmını metan ve karbondioksitin oluşturduğu bir gazdır. Aerobik arıtmaya göre yavaş bir proses olan anaerobik arıtma, endüstriyel atıksuların arıtılması ve çamurların stabilizasyonu için kullanılan en eski proseslerden biridir [12]. Doğada biyogaza, bataklık gazı olarak bataklıklarda, geniş getiren hayvanların sindirim sisteminde, pirinç yetiştirilen yerlerde, bitkilerin ıslak kompostlanması sürecinde doğal olarak rastlanmaktadır [5].

Oluşan biyogaz çevresel olarak sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyogaz % 50-70 arasında metan (CH₄), % 30-50 arasında karbon dioksit (CO₂) ve % 3 civarında hidrojen sülfür (H₂S), nem, azot (N₂) gibi gazlardan oluşur ve tipik olarak 21-24 MJ/m³ veya 6 kWh/m³ civarında kalorifik değere sahiptir [8]. Metan içeriği % 45 olan biyogaz yanıcı özellik göstermektedir [5]. Biyogazın genel karakteristik özellikleri Çizelge 2.1`de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyogazın genel özellikleri [5].

İçerik	% 55-70 Metan (CH ₄) % 30-45 Karbondioksit (CO ₂) % 1-3 Diğer gazlar (H ₂ S, H ₂ O, N ₂ , CO)
Enerji içeriği	6.0-6.5 kWh/m ³
Yakıt denklığı	0.60-0.65 L oil/m ³ biogas
Patlama limitleri	Havadaki biyogaz oranının % 6-12 olması durumunda
Alevlenme sıcaklığı	650-750 °C (yukarıdaki metan oranlarında)
Kritik basınç	75-89 bar
Kritik sıcaklık	-82.5 °C
Normal yoğunluğu	1.2 kg/m ³
Koku	Çürük yumurta (desulfirize edilmiş biyogazın kokusu farkedilmez)
Molar ağırlığı	16.043 kg/kmol (STP :0°C, 1 bar)

Tüm dünyada biyogazın başlıca kullanım alanları; ısı ve buhar üretimi, birleşik ısı ve güç sistemleri ile elektrik üretimi, ısı, buhar, elektrik ve soğutma için endüstriyel

enerji kaynağı üretimi, saflaştırılarak motorlu araçlarda yakıt olarak kullanımı veya doğalgaz şebekesine verilmesi, yakıt pilleri için yakıt olarak kullanımı, kimyasal madde üretiminde kullanılması olarak sıralanabilir.

Biyogaz hidrojen dışında diğer gaz formunda bulunan enerji kaynaklarına göre daha düşük enerji içeriğine sahiptir. Hava içerisinde bulunduğu durumda tabana çökmez. Bu nedenle havayla daha hızlı karışır ve havadaki oranı düşer. Bu, ani patlama ve yanma tehlikesini azaltmaktadır. Tutuşma sıcaklığının yüksek olması bu açıdan önemli bir avantaj olarak değerlendirilmelidir. Biyogazın yanabilmesi için hava içerisinde oranı en az % 5 olmalıdır. Ayrıca yanabilmesi için 1 m³ biyogaza 5.7 m³ hava gereklidir. Ancak bu oran ideal bir yanmanın sağlanması için % 20–30 olarak seçilmektedir. Biyogazın yanması için gerekli miktarda hava ile karışması ve tutuşma sıcaklığına ulaşması gerekmektedir. Bu nedenle yanma ortamından geriye doğru alevin ilerleme tehlikesi çok azdır [13].

Biyogaz teknolojilerinin avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.2`de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Biyogaz teknolojilerinin avantajları ve dezavantajları [8].

Avantajlar	Dezavantajlar
Çevre sağlığı ile ilgili önlem alınması <ul style="list-style-type: none"> • Patojenlerin azaltılması • Hastalık bulaşımının azaltılması 	Kurulum ve işletme için işçi çalıştırılması
Düşük maliyetli enerji kaynağı; ısıtma, aydınlatma vb.	Sınırlı kullanım ömrü (birçok tesis için yaklaşık olarak 20 yıl)
Düşük maliyetli gübre üretimi: tarımsal ürünün artırılması	Yatırım maliyetinin yüksek olması
Yaşam koşullarını iyileştirilmesi	Kurak yerlere daha az uygun olması
Hava kalitesinin iyileştirilmesi	Mevcut tesislerin fonksiyonları açısından olumsuz bakış açısı
Sera gazı etkilerinin azaltılması	Güvenilir ve sürekli besleme atığı ihtiyacı olması
Nitro oksitlerin(N ₂ O) azaltılması	Arıtılan çamurun kullanımı için uygun ortam yaratılması
Alternatif yakıt talebinin azaltılması: <ul style="list-style-type: none"> • Ağaç, tahta, odun kaynaklarının korunması • Toprak erozyonunun azaltılması • Odun toplamak için gereken zamandan tasarruf 	Mezofilik arıtma sonrası atıkların daha az hijyenik olması Çoğu potansiyel kullanıcının gelirin göre yüksek maliyetli yatırım

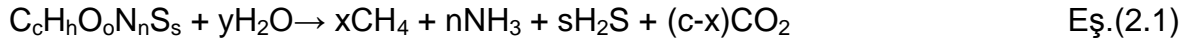
2.4. Biyogaz Oluşumu

Anaerobik parçalanma, birkaç mikrobiyal türün içsel ilişkilerini ve birbirine bağımlılıklarını barındıran çok aşamalı bir prosestir [7]. Havasız bir ortamda farklı türdeki mikroorganizmaların çoğalma ve enerji elde etmek amacıyla organik maddeleri parçalaması sonucunda, biyogaz oluşan prosese fermantasyon adı verilir. Genel olarak üç (hidroliz, asitojen ve metan fazı) veya dört (hidroliz, asitojen, asetojen ve metan fazı) fazlı olarak gerçekleştiği kabul edilir [5, 7, 12]. Her bir faz farklı mikroorganizma grupları tarafından, farklı çevre koşullarında yürütülür. Bu mikroorganizma grupları kendi başlarına parçalayamadıkları organik bileşikler, diğer bir mikroorganizma grubu ile simbiyotik bir uyum içerisinde parçalayarak besin elde ederler [5]. Anaerobik parçalanmada yer alan fazların isimleri ve kısaca içerikleri aşağıda sıralanmıştır.

1. Hidroliz: Büyük moleküllü organik maddelerin, daha küçük moleküllü monomerlere ve organik maddelere dönüşümü.
2. Asidojenesis: Küçük moleküllü organik maddelerin ve monomerlerin asit bakterileri tarafından uçucu yağ asitlerine dönüşümü, asit oluşumu.
3. Asetojenesis: Uçucu yağ asitlerinin asetik asit, hidrojen ve karbondioksit dönüşümü, asit oluşumu.
4. Metanojenesis: H₂, asetat ve CO₂'nin metan bakterileri tarafından metana dönüşümü, metan oluşumu.

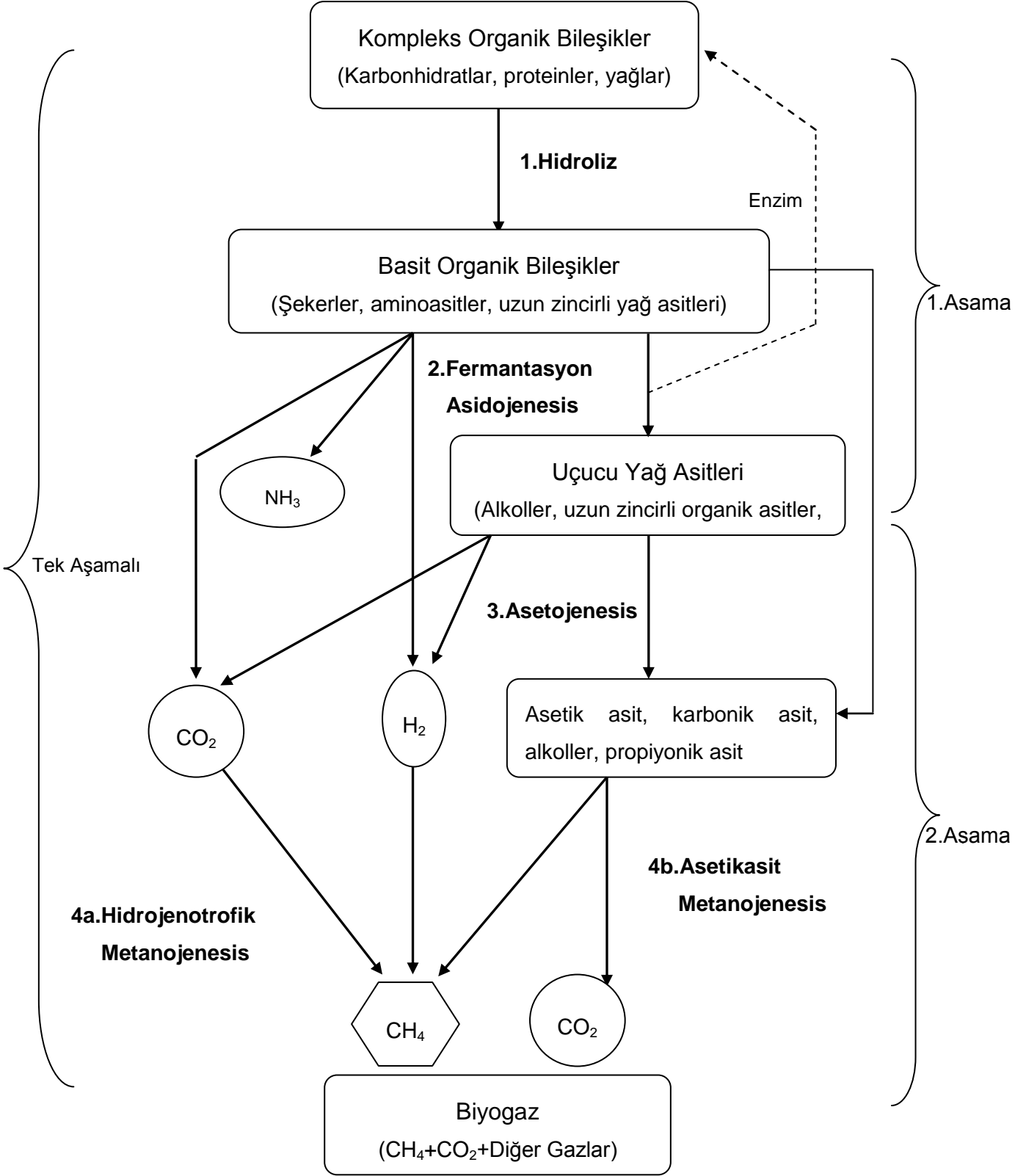
Bu aşamalar ve oluşan ürünler Şekil 2.1`de gösterilmektedir.

Biyokütleden biyokimyasal olarak metan oluşumu genel olarak aşağıdaki reaksiyon denklemi ile ifade edilir.



$$x = 1/8x(4c + h - 2o - 3n - 2s) \quad \text{Eş.(2.2)}$$

$$y = 1/4x(4c - h - 2o + 3n + 3s) \quad \text{Eş.(2.3)}$$



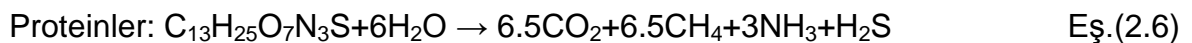
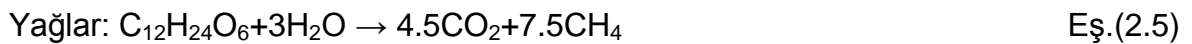
Şekil 2.1. Biyogaz oluşum aşamaları [5, 6, 7, 14]

2.4.1. Hidroliz

Anaerobik arıtmada hidroliz fazı, kompleks polimerik organik bileşiklerin depolimerizasyon ve çözünme prosesleri sonucunda suda çözünebilir monomerlere dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir [7]. Hidroliz fazında, protein, karbonhidrat ve yağ gibi çözünmemiş kompleks bileşikler, fakültatif ve diğer anaerobik bakteriler tarafından salgılanan hidrolaz, selüloz, amilaz, lipaz ve proteaz gibi hücre dışı enzimler sayesinde suda çözünebilir monomerlere yani amino asitlere, uzun zincirli yağ asitlerine, monosakkaritlere ve gliserole kadar parçalanırlar. Selüloz, lignine ve hemiselüloze, karbonhidratlar glikoz, pentoz ve heksoza; proteinler polipeptid ve amino asitlere; yağlar da alkol, yağ asidi ve hidrojene dönüşürler. Bu sayede, uzun zincirli karmaşık bileşikler, kısa zincirli yapıya dönüştürülür [14]. Karbonhidratların hidrolizi birkaç saat sürerken, yağ ve proteinlerin hidrolizi birkaç gün sürebilir [5]. Bu faz, Streptococci ve Enterobacteriaceae gibi güçlü fakültatif bakteriler, Bakterisitler ve Clostridialar gibi güçlü anaeroplardan tarafından gerçekleştirilir [12].

Hidroliz fazı, organik maddelerin parçalanması sürecinde hız sınırlayıcı basamak olarak değerlendirilir. Bu yüzden bütün prosesin ortalama hızı hidroliz aşamasına bağlıdır. Metanojen reaktörü tasarımında, bekleme süresinin belirlenmesinde hidroliz hızı önemli yer tutar. Hidroliz hızı hız katsayıları genel olarak 0.1-0.3/gün arasında olmaktadır. Hidroliz hızını etkileyen parametreler genel olarak, bekleme süresi, pH, sıcaklık, organik atığın türü ve organik atık yükü olarak sıralanabilir [7].

Metan oluşum sürecinde hidroliz fazı ve takip eden diğer fazlar sonucunda önemli organik maddelerin biyokimyasal reaksiyonlar neticesinde dönüştükleri ürünler aşağıda bazı örneklerle gösterilmiştir [5].



2.4.2. Asidojenesis

Fermentasyon olarak da bilinen asidojenesis fazında, organik maddeler, ortamda sülfat, nitrat ve oksijen gibi inorganik elektron alıcılarının yokluğunda anaerobik olarak dönüşürler. Bu fazda, hidroliz fazında oluşmuş olan monomerler, yani

amino asitler, uzun zincirli yağ asitleri, monosakkaritler ve gliserol gibi organik maddeler, farklı fakültatif anaerobik bakteriler tarafından bir veya beş karbon molekülü kısa zincirli organik asitlere dönüştürülürler. Bütirik asit, propiyonik asit, asetat, asetik asit, alkoller, hidrojen, karbondioksit vb. substrat ve gazlar bu fazın sonucunda oluşurlar. İçsel olarak oluşmuş olan hidrojen iyonları fermentasyon ürünlerini etkiler. Hidrojenin kısmi basıncı arttıkça asetat gibi ürünler daha az oluşur [5].

Asidojenesis fazında en çok fermente olan ve karbon akışının sağlandığı en önemli iki organik madde monosakkaritler ve amino asitlerdir. Bu iki organik maddenin fermentasyon süreci birbirinden tamamen farklı olmasına karşın bir çok ortak mikroorganizma özellikle Clostridialar, bunları substrat olarak kullanabilirler. Amino asitlerin ve monosakkaritlerin fermentasyonunda, geniş pH aralığında ve geniş oksidasyon/redüksiyon potansiyelinde çalışabilme gibi bazı benzer çalışma koşulları mevcuttur. Her iki organik maddenin fermentasyonu da hızlı ve zengin enerji içerikli olarak gerçekleşir. Fakat fermentasyon aşamaları, yani izledikleri yol ve bu yolu düzenleyen faktörler birbirinden farklıdır [7].

2.4.3. Asetojenesis

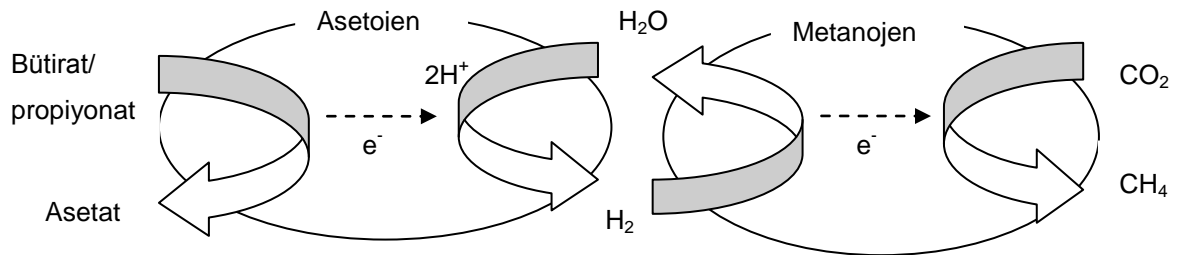
Asetojenesis, asetatın sentezlenmesi demektir. Asetat karbondioksitin indirgenmesiyle ve organik asitler vasıtasıyla oluşur. Asidojenik fazda oluşmuş olan ürünler, asetojenik fazın bakterileri tarafından substrat olarak kullanılırlar. Asetojenik fazda, homoasetojenik mikroorganizmalar enerji elde etmek için hidrojeni ve karbondioksiti elektron alıcısı olarak kullanarak asetik asit üretirler.



Homoasetojenik bakteriler hidrojen, metanol ve formik asitten faydalandıkları için metanojen bakterilerine rakip olabilmektedirler [7]. Diğer yandan ise bazı asetojenik bakteriler de zorunlu olarak hidrojen üreticileridir. Asidojenik fazda üretilmiş olan propiyonik veya bütirik asit gibi uzun zincirli yağ asitlerinin, etanol gibi alkollerin asetata dönüşümü hidrojen üreten asetojen bakterileri tarafından gerçekleştirilir. Bu tür asetojenik bakteriler yaşamlarını idame ettirmek ve çoğalmak için gerekli enerjiyi ancak düşük hidrojen konsantrasyonlarında elde ederler. Ortamda hidrojenin birikimi asetojenik bakterilerin metabolizmasını inhibe edebilir. Bu yüzden hidrojenin kısmi basıncının düşük olmasının sağlanması,

asetojenik bakteriler ve hidrojen üreten bakteriler için çok önemlidir. Bu nedenle asetojenik ve metanojenik mikroorganizmalar simbiyotik bir ilişki içerisinde yaşarlar. Metanojenik bakteriler yüksek hidrojen kısmi basıncında yaşayabilirler. Devamlı olarak asetojenik bakterilerin ürettiği ürünleri kullanarak, ortamdaki hidrojenin kısmi basıncının düşük kalmasına ve asetojenik bakterilere yaşam alanı oluşturulmasına ön ayak olurlar. Hidrojen kısmi basıncı düşük olduğu zaman, asetojenik bakteriler tarafından hidrojen, karbondioksit ve asetat yoğun bir şekilde oluşturulur, fakat yüksek olduğu zaman daha çok bütirik, karbonik, propiyonik ve valerik asitler ve etanol oluşturulur. Bu ürünler arasından, metanojenik bakteriler sadece hidrojen, karbondioksit ve asetatı kullanabilirler [5, 7].

Anaerobik ortamda üretilen bütün metan gazının yaklaşık % 30'u, karbondioksitin hidrojen gazı tarafından indirgenmesi ile oluşur, fakat sadece % 5-6'sı çözülmüş hidrojen ile meydana gelir. Bu, Şekil 2.2'de de gösterildiği üzere hidrojenin substratta çözünmeden, asetojenik mikroorganizmalardan metanojenik mikroorganizmalara, türler arasında transfer olabilmesiyle açıklanır. Yağ asitlerinin ve alkollerin dönüşümü metanojenik bakterilerin enerji harcamasına sebep olur fakat sonucunda metanojenik mikroorganizmaların besin kaynağı olan hidrojen, karbondioksit ve asetik asit üretimi için asetojenik bakteriler tarafından besin olarak kullanılırlar [5, 6].



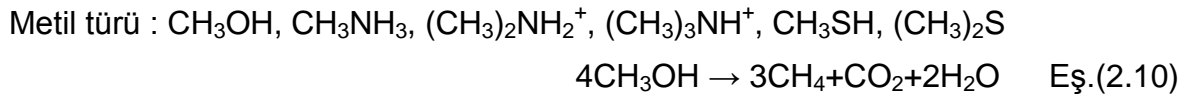
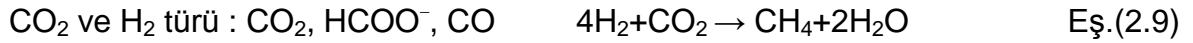
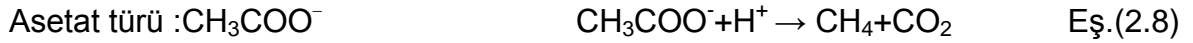
Şekil 2.2. Türler arası hidrojen transferi [7].

Asetojenik bakteriler ile metanojenik bakterilerin benzer birkaç özellikleri vardır. Bu bakteriler kendi grupları içerisinde yağ asitlerini parçalayamazken, simbiyotik bir ilişki içinde bu bileşikleri büyüme için parçalayabilirler. Asetojen ve hidrojen

kullanan mikroorganizmalar aynı ortamda yeterli konsantrasyonlarda bulunmadıkları zaman büyüme hızları bundan etkilenir [7].

2.4.4. Metanojenesis

Anaerobik arıtmanın son fazı olan metanojen fazında, asetojenik fazda son ürün olarak açığa çıkan asetat, karbondioksit veya hidrojen, alkol, formik asit ve bir karbonlu metil bileşiklerini besin olarak kullanarak metan gazı üreten bakterilere metanojen bakteriler denir. Metanojenik mikroorganizmalar O_2 , NO_3^- , Fe^{+3} ve SO_4^{-2} gibi elektron alıcılarının yeteri kadar bulunmadığı sıkı anaerobik ortamlarda fazlaca bulunurlar. Metanojenik faaliyetler ısı yayan reaksiyonlardır. Her tür metanojenik bakteri her türlü substratı parçalayabilecek özelliğe sahip değildir. Bu yüzden metanojenler genel olarak üç gruba ayrıştırılabilecek şekilde besinleri kullanırlar. Asetikasit metanojenler, asetatı metan ve karbon dioksite dönüştürürler. Hidrojenotrofik metanojenler karbondioksiti ve hidrojeni metana çevirirler. Metilotrofik metanojenler metanol, metilamin, metil kaptopropiyanat, dimetil sülfid gibi bir karbonlu metil bileşiklerini metana dönüştürürler [7].



Metanojenik fazda, oluşan metanın yaklaşık % 70`lik kısmı asetatın metana dönüştürülmesiyle, % 27-30`luk kısmı da karbondioksit ve hidrojenin metana indirgenmesiyle oluşur. Metan oluşum prosesi bozulup engellendiği zaman ise yüksek asidifikasyon meydana gelir. Asetojenler, metanojenler ile değil de hidrojen sülfid üreten diğer mikroorganizmalar ile simbiyotik bir yaşam içine girdiğinde, metanojenler bundan etkilenir, çoğalamaz ve hidrojen sülfidin toksik etkisine maruz kalırlar. Sistem durma noktasına gelir ve metan üretimi azalır. Metanojenler, hidrojen üreticiler ile yakın temasta bulunarak çözünmüş hidrojen konsantrasyonunun düşük seviyede kalmasını sağlarlar. Pratikte hidrojene bağlı olarak oluşan metanın büyük kısmı, hidrojen üreten asetojen mikroorganizmalardan hidrojenotrofik metanojenlere hidrojen transferinin direk olarak sağlanması için biyofilm veya floklarda oluşur [5].

Metanojenler enzim ve koenzimleri içeren ilginç bir metabolizmaya sahiptir. En önemli özellikleri de hiçbir metanojen bakterisinin fosforilasyon substrat seviyesinden enerji elde edememesidir. Fakat gerekli ATP protonların translokasyonu ve itici gücünden elde edilmektedir. En önemli ve en çok bulunan metanojen grupları: Methanosarcinales, Methanomicrobiales, Methanobacteriales, Methanococcales ve Methanocellales gruplarıdır [15].

Asetatın metana dönüştürülmesi aşaması da fermentasyon hızını kısıtlayıcı role sahiptir. Metan aşamasının kısıtlayıcı olmasının nedeni metan bakterilerinin düşük gelişme hızlarıdır. Metan bakterileri oksijene ve sıcaklığa karşı çok hassastırlar. 0.01-0.08 mg/L çözülmüş oksijen onların büyümesini engelleyebilir. Metan bakterileri genel olarak, pH 6.5 – 7.6 aralığında verimli olurlar. Mezofilik sıcaklıklarda metan bakterileri için en uygun şartlar 35–37 °C'dir. Metan bakterileri ayrıca hassas karıştırmaya ihtiyaç duyarlar [10]. Metanojenlerin fiziksel yaşam koşulları Çizelge 2.3`de yer almaktadır.

Çizelge 2.3. Biyogaz oluşum aşamalarının genel özellikleri [5].

Parametre	Hidroliz/Asidojenesis	Metanojenesis
Sıcaklık	25-35 °C	Mezofilik: 32-42 °C Termofilik : 50-58 °C
pH	5.2-6.3	6.7-7.5
C/N	10-45	20-30
Kuru Madde İçeriği	<% 40 Kuru Mad.	<% 30 Kuru Mad.
Redoks Potansiyeli	+400 den -300 mV	< -250 mV
Gerekli C/N/P/S Oranı	500:15:5:3	600:15:5:3
İz elementler	Özel bir madde yok	Nikel, Kobalt, Molibdenyum, Selenyum

2.5. Biyogaz Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Anaerobik bir ortamda, pH, alkalinite, sıcaklık, atık türü, atık miktarı, bekleme süresi, karıştırma hızı vb. birçok önemli parametre anaerobik arıtmanın farklı evrelerinin hızını dolayısıyla, biyogaz içeriğini, biyogaz miktarını ve süresini etkilemektedir.

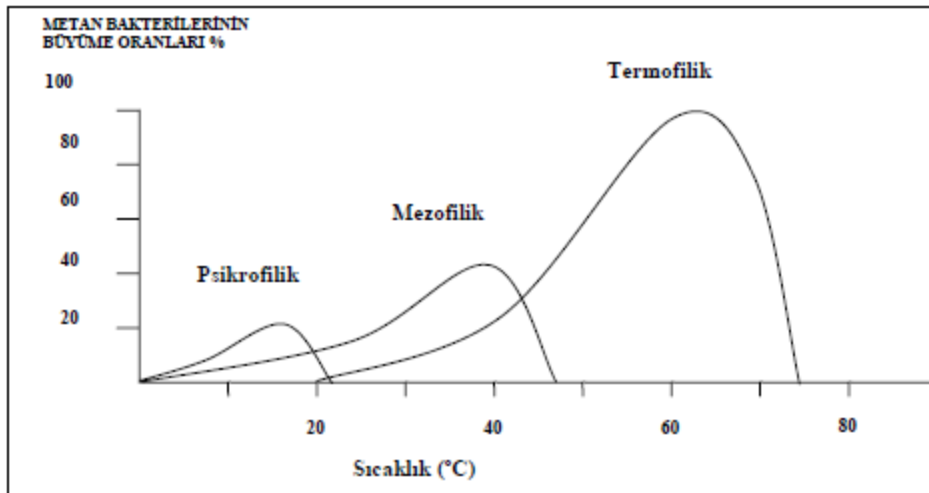
2.5.1. Sıcaklık Etkisi

Anaerobik fermentasyonda bekleme süresine, atık su ve atık maddelerin türüne, pH ile içerdikleri iyonlara ve bunlara bağlı olarak oluşan mikroorganizmalar topluluğunun yapısına göre üç değişik sıcaklık bölgesi vardır:

1- Psikrofilik Fermentasyon (3–20 °C): Bu sistemlerde çürütme hızı çok yavaş olup ortalama bekleme süresi 100-300 gün arasındadır.

2- Mezofilik Fermentasyon (20–40 °C): Anaerobik fermentasyonda en çok uygulanan sıcaklık bölgesidir. Bekleme süreleri 20–40 gün arasında değişir.

3- Termofilik Fermentasyon (40-70 °C): Çürütme hızı daha yüksek dolayısıyla bekleme süreleri daha kısadır. Bekleme süreleri 5-15 gün arasında değişebilir [10]. Sıcaklık bölgelerine göre metan bakterilerinin büyüme oranları Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

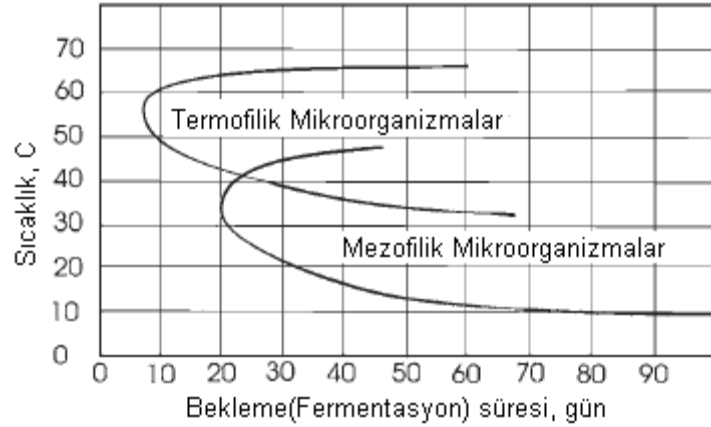


Şekil 2.3. Psikrofilik, Mezofilik ve Termofilik bakterilerinin büyüme oranları [10].

Sıcaklığın atıksudaki ve atıklardaki substratın komponentleri üzerinde önemli fizikokimyasal etkileri vardır. Yüksek sıcaklıkta özellikle termofilik şartlarda, organik maddelerin sudaki çözünürlüğü artar ve dolayısıyla mikroorganizmalar tarafından kullanımı kolaylaşır. Artan sıcaklık ile zararlı patojenlerin ölümü gerçekleşir. Ayrıca, sıcaklığın mikroorganizmaların metabolizması, arıtmanın hızlanması ve mikroorganizmaların büyüme hızını arttırmasında da önemli katkısı vardır. Bunun yanında yüksek sıcaklıklarda reaktör içerisinde serbest amonyak birikimi meydana gelir ve bu durum metanojen bakterileri üzerinde inhibisyon etkisi yaratır. Özellikle termofilik metanojen bakterileri ani sıcaklık değişimlerinden çok etkilenirler.

2°C/gün sıcaklık değişimlerinde bile reaktör aktivitesinin durduğu gözlemlenebilir. Termofilik mikroorganizmalar, mezofilik mikroorganizmalara göre sıcaklık değişimlerine daha duyarlıdır. Bu yüzden proses parametrelerinin sabit tutulması gereklidir. Asetotrofik metanojenler yüksek sıcaklıklardan en çok etkilenen mikroorganizma gruplarıdır. Sıcaklık aynı zamanda hidrojenin kısmi basıncının artmasında etkin bir rol oynayarak, yüksek hidrojen kısmi basınçlarında simbiyotik metabolizma kinetiğinin bozulmasına yani hidrojen üretici bakteriler ile hidrojen tüketici bakterilerin simbiyotik yaşam ortamlarının bozulmasına sebep olur [16].

Yüksek sıcaklıklarda biyogaz oluşum hızı artar, hidrolik bekleme süreleri azalır ve organik maddeler daha çabuk parçalanırlar. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda oksijenin sudaki çözünürlüğü azaldığı için uygun stabil çalışma koşullarına daha çabuk ulaşılır. Mezofilik ve termofilik sıcaklık koşullarında, reaktör bekleme süreleri Şekil 2.4`de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Sıcaklığın fermentasyon bekleme süreleri üzerindeki etkisi [5].

Chae vd. [17]`de domuz atıklarından 25°C, 30°C ve 35°C sıcaklıklarda biyogaz elde etme çalışmalarında en yüksek biyogaz miktarının yüksek sıcaklıklarda elde edildiği belirtilmiştir. Kim vd. [18] gıda atıklarından mezofilik ve termofilik çalışma koşullarında ve iki aşamalı anaerobik sistemde, farklı hidrolik bekletme sürelerinin hepsinde termofilik sistemden daha yüksek verim elde etmişlerdir.

Mezbaha atıksularının, meyve sebze atıksularının ayrı ve birlikte işleme tabi tutulduğu çalışmalarda, termofilik ve mezofilik sıcaklıklardaki biyogaz oluşum miktarları karşılaştırılmıştır [19]. Atıksuların karıştırılarak işleme tabi tutulduğu çalışmalarda, yirmi günlük hidrolik bekletme süresinde termofilik sıcaklıkta biyogaz

oluşum miktarı 0.85 L/g toplam uçucu katı madde olarak mezofilik sistemden daha yüksek olmuştur.

Büyükbaş hayvan atıkları, domuz atıkları ve zeytin işleme tesisi atık sularından kesikli ve sürekli sistemlerde, birlikte arıtım sonucunda oluşan metan miktarının gram uçucu başına % 50 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber termofilik sistemlerde toplam organik karbon (TOK) gideriminin mezofilik sisteme göre % 7 oranında daha fazla gerçekleştiği gözlemlenmiştir [20].

Kim vd. [18], 55°C'nin altındaki termofilik sıcaklıklarda organik madde gideriminin daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Yadvika vd. [12]'de 55°C üzeri termofilik sıcaklıklarda NH₃ inhibisyonu etkisinden dolayı biyogaz üretiminin azaldığı fakat sıcaklığın 55°C'nin altına düşürüldüğü zaman, biyogaz üretiminin arttığı belirtilmektedir.

2.5.2. pH Etkisi

pH anaerobik mikroorganizmaların gelişimi, dolayısıyla biyogaz oluşumu açısından önemli bir parametredir. Metan oluşumu genel olarak 6.5-8.5 pH aralığında, optimum olarak da 7.0-8.0 aralığında veya 6.7-7.5 aralığında gerçekleşir. pH'ın 8.5 değerinin üzerine çıkması veya 6.5'in altına düşmesi halinde prosesin ciddi olarak etkilenmesi ve metan bakterilerinin faaliyet gösterememesi söz konusudur. pH değeri, proteinlerin parçalanması esnasında ortamda amonyum birikmesi sonucu yükselir, karbonhidratların parçalanması esnasında da ortamda uçucu yağ asitlerinin (UYA) birikmesi sonucu düşer. Fakat UYA birikimi, ortamın veya substratların tampon kapasitesine (alkalinite) bağlı olarak her zaman düşmeyebilir. Hayvansal atıkların alkalinitesinin yüksek olması dolayısıyla UYA birikiminin pH'ı stabilize etme etkisi vardır. UYA, 2000 mg/lit ve üzeri yüksek konsantrasyonlarda metanojen aktivitesini engelleyebilecek önemli bir parametredir [6, 12].

pH değerinin 6.6'nın altına düşmesi metan bakterilerinin faaliyetlerini önemli ölçüde azaltmakta ve 6.2'ye düşmesi toksik etki yaratmaktadır. Bu pH değerinde asit üretimi devam etmekte ve asit bakterileri pH değerinin 4.5-5.0'e kadar düşürebilmektedirler. Metan bakterilerinin, UYA'dan etkilenmelerini önlemek için iki aşamalı sistemler geliştirilmiştir. Hidroliz ve asitojenesis proseslerinde oluşan UYA'ların metanojen gelişimini dolayısıyla biyogaz oluşumunu etkilememesi için bu prosesler metanojenesis prosesinden ayrılmıştır [15].

Metanojenler (hidrojenotrofik metanojenler) hidrojen üreten asetojenler ile yakın temas kurarak, üretilen hidrojeni kullanırlar. Hidrojen ve karbondioksitten metan üreten metanojenler, çözülmüş hidrojen konsantrasyonunun düşük seviyelerde kalmasını sağlarlar. Böylece pH`ın azalmasını engelleyerek prosesin sürekliliğini sağlarlar. Genel olarak floklarda veya biyofilm tabakalarında bu tür simbiyotik ilişki görülmektedir [7].

Yüksek azot içeriğine sahip atıkların arıtılması sırasında, pH, azotlu bileşiklerin kompozisyonunu belirlediği gibi mikroorganizmaların da büyümelerini etkilemektedir. Amonyumun serbest halinin toksik olması sebebiyle, pH`ın yükselmesi sonucunda iyonize haldeki amonyum serbest hale geçeceği için toksisite artacaktır. Amonyumdan dolayı prodesteki karasızlıklar UYA birikimine sebep olurki bu da pH`ın düşmesine sebep olur. Böylece serbest amonyum tekrar azalmaya başlar. Serbest amonyum, UYA ve pH arasındaki bu ilişkiye *engelli kararlı durum* denilir. Bu durumda, proses düşük bir metan verimiyle stabil olarak çalışır [21].

pH değerinin düşmesi veya biyogazda CO₂ miktarının artması anaerobik prosesin bozulmaya başladığına dair bir işarettir. Bu durumda, atık beslemesinin kesilmesi ve bekleme süresinin arttırılmasıyla metanojen bakterilerinin toparlanmasına imkan tanınmalıdır. Ayrıca, su ile seyreltme veya tamponlama potansiyeli olan bir atığın beslenmesi de uygulanabilir [5]. Bunların dışında reaktördeki pH değeri, alkalinitenin tamponlama kapasitesi ile kontrol edilmektedir. Özellikle düşük pH değerlerinde reaktöre sodyum hidroksit, sodyum karbonat veya kalsiyum hidroksit beslemeleri yapılarak optimum pH aralığı korunabilmektedir [22].

2.5.3. Karıştırma

Anaerobik reaktörlerde karıştırma çok önemli ve dikkat edilmesi gereken bir parametredir. Mikroorganizmalar strese hassas oldukları için çok hızlı bir karıştırma, proses için mikrobiyal flok oluşumunun engellenmesi ve simbiyotik bir ilişki içinde yaşayan mikroorganizmaların bu ilişkilerinin bozulması gibi kötü sonuçlara da neden olabilir [5].

Karıştırma, reaktörde katmanlaşmayı engelleyerek katı maddelerin askıda kalmalarını sağlar ve homojen bir dağılım sağlar. Dahası karıştırma, reaktörde ısı transferini, proses devam ettikçe parçacıkların küçülmesini, oluşan gazın

uzaklaşmasını sağlar. Sürekli karıştırma koşullarında, bakteriler, substrat ve atık sıvı aynı hidrolik bekleme süresine (HBS) sahip olacağı için katı madde bekleme süresi de HBS`ne eşit olacaktır. Fakat bazen, katı maddelerin reaktörde daha uzun süre kalmasını sağlayarak parçalanma oranlarını arttırmak ve mikroorganizma içeriği çok olan biyomasın reaktör içerisinde kalmasını sağlayarak biyogaz üretim miktarını arttırmak için sürekli karıştırmalı olmayan sistemler tercih edilebilir. Bu da KMBS`nin HBS`den daha uzun olması demektir [23].

Karıştırma genellikle, mekanik metotlarla, atığın reaktöre tekrar sirkülasyonu ile veya oluşan biyogazın pompalar vasıtasıyla reaktöre sirküle edilmesiyle sağlanır. Reaktörlerde verimli bir substrat dönüşümünü sağlamak için önemli bazı faktörler vardır. Bunlar karıştırmanın şiddeti, süresi, stratejisi ve karıştırıcının yeri olarak sıralanabilir [23].

2.5.4. Hidrolik Bekletme Süresi (HBS)

Anaerobik proseslerde HBS, biyogaz üretimi ile neticelenen biyolojik prosesin tam olarak gerçekleşmesi açısından oldukça önemli bir parametredir. Bekletme süresi hidrolik bekletme süresi ve katı madde bekletme süresi olarak ikiye ayrılır. Tek aşamalı, sıvı atıkların kullanıldığı sürekli karıştırmalı tip reaktörlerde her iki bekletme süresi de birbirine eşittir. Fakat sürekli karışımın olmadığı sistemlerde katı madde bekleme süresi hidrolik bekleme süresinden daha fazla olabilir. HBS değerleri kullanılan teknolojiye, proses sıcaklığına ve besi maddelerinin türleri ve miktarlarına göre değişim göstermektedir. Yoğun ve parçalanması zor atıklarda bu süre 20-40 gün gibi uzun seçilirken; yüksek sıcaklıkta, kolay parçalanabilir sıvı atıklarda bu süre 8-16 gün gibi kısa seçilebilir. Termofilik proseslerde biyogaz ve metan üretimi mezofilik proseslere göre daha fazla olmaktadır. Ayrıca organik madde giderimleri daha yüksek olmaktadır. Termofilik proseslerde atık yoğunluğuna bağlı olarak, HBS 10-20 gün arasında değişirken, mezofilik proseslerde HBS, 20-30 gün gibi daha uzun olabilmektedir [18]. Termofilik proseslerde, biyogaz üretimi mezofilik proseslere göre % 30 ile % 50 arasında daha fazla olabilmektedir [19]. Düşük yoğunluklu veya kolay parçalanabilir atıkların arıtımında tek aşamalı sistemler ile iki aşamalı sistemlerin performansları birbirine benzerdir. Fakat yüksek yoğunlukta veya zor parçalanabilir atıkların arıtımında iki aşamalı sistemler, tek aşamalı sistemlere göre daha verimlidirler. Ayrıca iki aşamalı sistemlerin HBS`leri daha kısa olmaktadır [24].

2.5.5. Organik Madde Yükleme Oranı

Organik madde yükleme oranının yüksek derişimde olması reaktör hacmini küçültürken, yüksek bir OYO veya çok kısa bir HBS sistemde H₂ birikimine sebep olabilmektedir. Bu da metanojen faaliyetlerini olumsuz etkilemektedir. Reaktöre beslenmesi gereken OYO seçilirken, atık maddenin türü, katı madde içeriği ve organik bileşenleri göz önünde bulundurulmalıdır. Çok düşük bir OYO seçilirse sistem ekonomik olmaktan çıkar.

Besleme süresi kısa ve organik madde yükleme oranı düşük olan prosesler ile besleme süresi uzun ve organik madde yükleme oranları yüksek olan proseslerde benzer sonuçlar elde edilmiştir [25]. Yüksek bir biyogaz verimi için veya iyi bir arıtma için organik madde yükleme oranı ve hidrolik bekleme süresi birbiri ile uyumlu olmalıdır. Sentetik melas atıksularının, iki aşamalı termofilik anaerobik membran biyoreaktörde arıtılması esnasında, 5-12 kg KOİ/m³ gün arasında değişen OYO değerlerinde oluşan UYA profil dağılımları ve KOİ giderim verimleri izlenmiştir. En verimli değerler 8 kg KOİ/m³ gün değerlerinde bulunmuş olup, daha yüksek OYO değerlerinde parçalanması zor propiyonik asit birikimi ve inhibisyonu ve düşük KOİ giderim verimleri tespit edilmiştir [26].

2.5.6. Katı Madde İçeriği Ve Organik Madde Oranı

Anaerobik çürütücülerde kullanılan tarımsal veya hayvansal atıkların katı madde içeriği çok farklılık göstermekle birlikte, reaktör tipi, kullanılacak teknoloji, uygulanacak sıcaklık vb. şartlara göre atığın nem içeriği değiştirilebilmektedir. % 10 ve altı toplam katı madde oranına sahip atıkların kullanıldığı sistemlere ıslak sistemler, % 10 - % 20 arası katı madde oranına sahip atıkların kullanıldığı sistemlere yarı kuru sistemler ve % 20 - % 40 arası katı madde oranına sahip atıkların kullanıldığı sistemlere ise kuru sistemler denilmektedir [6, 28]. Katı madde içeriği düşük olan atıkların kullanıldığı sistemlerde tam karıştırma ve sürekli besleme yapılırken, arıtma sonrası atıksu gübre olarak kullanılabilir ve pompalanabilir özelliklere sahip olur. Bunun yanında katı madde içeriği yüksek olan atıkların kullanıldığı sistemlerde genellikle kesikli besleme yapılır ve atıklar sıvı oranı yüksek bir atıkla beraber muamele edilir [6]. Bitkisel atıklar ve evsel atıksu arıtma çamurları genellikle kuru katı madde oranlarında muamele edilirken, hayvansal atıklar daha çok yaş katı madde oranlarında işlem görürler [28].

Atıkların, katı madde ve organik madde içerikleri, su muhtevası, içerdikleri organik madde türü atık türüne göre farklılık göstermektedir. Bazı atıklar, organik madde türüne göre fermantasyona daha uygun olurken, bazıları da selüloz veya lignin gibi maddeler içerdiğinden, fermantasyon hızını özellikle hidroliz aşamasında yavaşlatırlar. Çizelge 2.4`de bazı atıkların katı madde ve organik katı madde oranları verilmektedir.

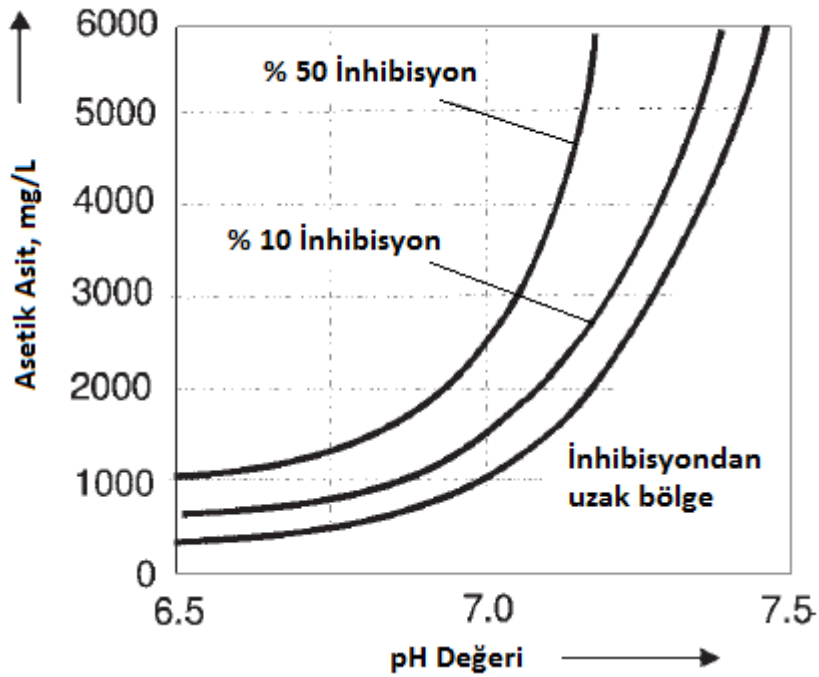
Çizelge 2.4. Çeşitli atıkların katı ve organik madde içerikleri [5].

Besin	% Toplam Katı Madde	% Uçucu Katı Madde	Biyogaz üretimi (m ³ /kg TKM)	Bekleme süresi (gün)
Tahıl silajı, taze	20-26	75-95	0.5-1.1	-
Elma posası	2-3	95	0.5	3-10
Kaynamış maya	10	92	0.72	-
Sebze atıkları	5-20	76-90	0.4	8-20
Bahçe atıkları	37	93	0.7-0.8	10
Kuru ot	86	90-93	0.5	-
Çayır otu	15-20	89-93	0.6-0.7	-
Şeker pancarı	12-23	80-95	0.7	-
Mısır silajı	20-40	94-97	0.6-0.7	-
Mısır kamışı	86	72	0.4-1.0	-
Patates püresi	6-18	85-96	0.3-0.9	3-10
Melas	77-99	85-95	0.3-0.7	-
Biyotik	40-75	30-70	0.3-1.0	27
Çöktürme çamuru	5-24	90-98	0.7-1.2	12
Sığır gübresi	25-30	80	0.6-0.8	-
Domuz gübresi	20-25	75-80	0.27-0.45	-
Tavuk gübresi	10-29	67-77	0.3-0.8	-
Koyun gübresi	18-25	80-85	0.3-0.4	-
At gübresi	28	25	0.4-0.6	-
Peyniraltı suyu	4-6	80-92	0.5-0.9	3-10

2.5.7. Uçucu Yağ Asitleri

Uçucu yağ asitleri, anaerobik proseslerde asitojen mikroorganizmaların şeker, aminoasit, uzun zincirli yağ asitleri gibi organik maddeleri parçalaması sonucunda oluşurlar. Anaerobik prosesin ara ürünleri olan UYA`lar genel olarak, asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit ve alkollerden oluşmaktadır. Anaerobik sistemlerde genel olarak asetik asit diğer uçucu yağ asitlerine göre daha yüksek

konsantrasyonlarda bulunur. Fakat propiyonik ve bütirik asidin inhibisyon etkileri daha fazladır. Kısmen çözülmüş, kısmen de partiküler formda olan ve substratta doğal olarak bulunan organik asitler metanojenesis evresinde parçalanırlar. İnhibisyon eşik değeri, pH düştükçe azalır. $pH < 7$ durumlarında, asetik asit inhibisyon eşik değeri 1000 mg/L iken, izo-butirik asit veya izo-valerik asit söz konusu olunca çözünmemiş yağ asitlerinin inhibisyon eşik değeri 50 mg/L seviyesinde olmaktadır. Propiyonik asit ise 5 mg/L değerlerinde çok güçlü bir inhibisyon etkisi gösterebilmektedir [5, 6].



Şekil 2.5. Asetik asit inhibisyon etkisi [5].

Kısa zincirli ve uzun zincirli yağ asitleri, anaerobik proseste anahtar rol oynasalar da yüksek konsantrasyonlarda inhibisyon etkileri vardır. Örneğin 4000 mg/L civarında uçucu yağ asidi konsantrasyonunda glukozun fermantasyonu engellenmektedir. 3000 mg/L propiyonik asit konsantrasyonunda sistem tamamen çökmektedir. Bütürat ve izobütürat asitleri, sistemde UYA birikimi olup olmadığını kontrol etmek için takip edilen asit türleridir [27].

UYA toksisitesi, atığın biyolojik özelliklerinden ziyade anaerobik çamurun (ortamdaki mikroorganizma) türü ve özellikle de atığın spesifik yüzey alanı ve hacimsel büyüklük dağılımı ile doğrudan ilintilidir. Granüler çamurlardan daha fazla yüzey alanına sahip olan askıda ve flokül halindeki çamurlar inhibisyondan daha

fazla etkilenirler. Termofilik bakteriler hücre duvarı yapılarının farklı olmasından dolayı, mezofilik bakterilere göre UYA inhibisyonuna daha hassastırlar [21].

2.5.8. C/N oranı

Anaerobik sistemlerde, bazı gruplara ait mikroorganizmaların gelişebilmesi ve yaşayabilmesi için makro veya mikro nütrientlere ihtiyaç vardır. Makro nütrientlerden en önemli olanlar karbon, azot, fosfor ve sülfürdür. 500-1000:15-20:5:1 oranındaki C:N:P:S oranı mikrobiyal üreme ve yaşam için yeterli görülmektedir [5, 6].

Verimli çalışan bir anaerobik sistem için, uygun besin kompozisyonu sağlanmalıdır. Bunun için beslenen atıkta C/N oranı uygun aralıklarda olmalıdır. Genel olarak yapılan çalışmalarda, anaerobik arıtmada mikroorganizmaların karbonu azottan 25-30 kat daha hızlı harcadıkları tespit edilmiştir. Bu yüzden mikroorganizmalar 30:1 oranında parçalanabilir karbona ve azota ihtiyaç duyarlar. Karbon miktarı düşük atıklar ile azot miktarı yüksek atıklar birleştirilerek 30:1 oranı sağlanabilmektedir. Bazı çalışmalara göre ise, gerekli olan karbon azot oranı sıcaklıkla beraber değişebilmektedir [12]. 20:1 oranından daha az C/N oranına sahip atıkların arıtımı için iki aşamalı sistemler tercih edilmektedir [27]. Düşük C/N oranına sahip atıklar reaktörde amonyum birikimine sebep oldukları için metan üretim prosesi engellenmektedir. Çok yüksek C/N oranlarında ise, protein sentezlenemediği için, mikroorganizmalar enerji ve hücre için gerekli mineralleri sağlayamazlar dolayısıyla çoğalıp, gelişemezler [5, 28].

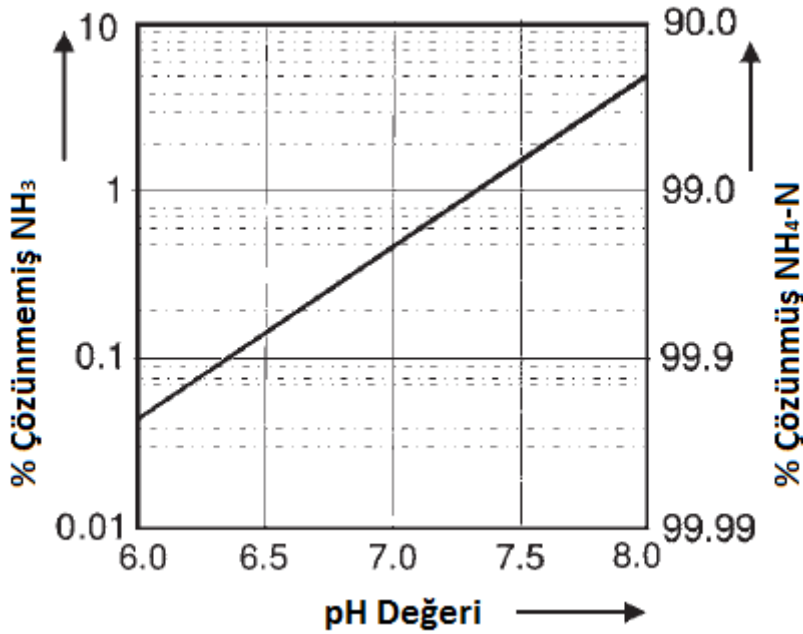
2.5.9. Amonyak ve Amonyum

Amonyak yüksek konsantrasyonlarda toksik etki gösterirken, amonyum zararsızdır. Dakat amonyum, 1500 mg/L üzerindeki konsantrasyonlarda, pH değişiminden çok etkilenen türler üzerinde inhibisyon etki gösterir [5, 16].

Serbest amonyak konsantrasyonu, toplam azota, sıcaklığa ve pH'a bağlı olarak değişmektedir. Amonyak inhibisyonu, sabit konsantrasyonda pH'ın yükselmesiyle artar, pH=7`de amonyum/amonyak oranı 99:1 iken, pH=9`da amonyum/amonyak oranı 70:30 olmaktadır. Şekil 2.6`da substratta amonyum ve amonyak konsantrasyonlarının pH ile değişimi gösterilmektedir. Tolere edilebilir serbest amonyak konsantrasyonu 50-150 mg NH₃/L arasında değişiklik göstermektedir. Amonyum ve amonyak arasındaki denge, sıcaklığa bağlı olarak da değişmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda, amonyum ile amonyak arasındaki denge amonyağa doğru kayar, bu da yüksek sıcaklıklarda inhibisyon etkisinin daha çok görüldüğü anlamına gelmektedir [5, 16].

560-568 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ konsantrasyonlarındaki serbest amonyak, $\text{pH}=7.6$ iken, termofilik metanojen aktivitesini % 50 oranında inhibe etmektedir. Fakat, baskın metanojenlerin yer değiştirmesiyle veya metanojen bakterilerin içsel değişime uğramasıyla bu duruma adapte olmaktadır. Literatürde termofilik metanojenlerin inhibe olmadan 2 g $\text{NH}_3\text{-N/L}$ konsantrasyonuna kadar tolere ettikleri belirtilmektedir [16].



Şekil 2.6. pH ile çözünmüş amonyak ve amonyum yüzdesi [22].

Literatürde asetik asit metanojenlerinin mi yoksa hidrojen tüketen metanojenlerin mi amonyak inhibisyonuna daha toleranslı olduğu konusunda çelişkili açıklamalar olsada, amonyak inhibisyonunun, farklı metanojen bakterileri üzerinde oluşturdukları etkinin farklılık göstermesinin sebebi, substrat türlerinin farklılığına, pH, sıcaklık gibi çevresel faktörlere ve alışma süresine bağlanabilir [21]. Çizelge 2.5`de amonyak ve amonyumun mikroorganizmalar üzerindeki etkili sınır değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.5. Amonyum ve amonyağın limit değerleri [5].

Azot türü	İnhibisyonun başladığı kons. (mg/L)	Adapte olmuş MO`ın toksisite sınırı (mg/L)
Amonyum (NH ₄ ⁺)	1500-10000	30000
Amonyak (NH ₃)	80	150

Birçok bulguya göre, asetat parçalayarak metan ve karbondioksit üreten asetolastik metanojenler, hidrojenotrofik metanojenlere göre serbest amonyağa daha hassastırlar. 0.76-4 g N/L aralıkta toplam azot konsantrasyonlarında inhibisyon etkisine maruz kalmaktadırlar [29]. Hayvansal atıkların adapte olmuş anaerobik arıtma proseslerinde amonyak inhibisyon sınırı 0.7-1.1 g N/L iken, adapte olmamış proseslerin inhibisyon limiti 0.08-0.1 g/L kadar az olabilmektedir. İnhibisyon toplam amonyak konsantrasyonu ile de ilişkilendirilebilir. Buna göre 1.5-2 g NH₃/L konsantrasyonunda amonyak inhibisyonunun başlayacağı belirtilmektedir. Fakat adapte olmuş proseslerin 3-4 g NH₃/L konsantrasyonuna kadar tolerans gösterebileceği de belirtilmektedir [30].

Azot, anaerobik mikroorganizmalar için çok önemlidir ve biyomas aktivitesinin azalmaması için en az 40-70 mg/L civarında olmalıdır. Diğer taraftan hayvansal atıklardan kaynaklanan yüksek amonyak konsantrasyonu anaerobik parçalanma prosesini engellemektedir [31].

Amonyak, amonyum bikarbonat formunda pH tampon görevi görerek yüksek UYA konsantrasyonlarında bile, pH`ın stabil kalmasına katkıda bulunur. Özellikle asetolastik metanojenlere karşı toksik olan serbest amonyak, mezofilik ve termofilik şartlarda sırasıyla 3800 ve 5600 mg/L konsantrasyonlarında biyogaz üretim verimlerini % 50 oranında azaltmaktadır. Serbest amonyak, sadece metanojen bakterilerinin değil aynı zamanda hidroliz bakterilerini de etkilemektedir [32].

2.5.10. H₂ Kısmi Basıncı

H₂ kısmi basıncının anaerobik arıtmada sınırlayıcı etkisinin olduğu bilinmektedir. Asetojen aşamasında, bütirik asit, propyonik asit, alkolle birlikte H₂`de

oluşmaktadır. Asetojenler tarafından H₂ üretilmesi, düşük hidrojen konsantrasyonu diğer bir anlatımla düşük H₂ kısmi basıncında mümkün olmaktadır. Örnek olarak propiyonik asit ve bütirik asitin, asetik asite termodinamik olarak dönüşümü için H₂ kısmi basıncının, $p_{H_2}=10^{-5}-10^{-4}$ gibi düşük seviyelerde olması gerekmektedir [15]. Hidrojen oluşumu ancak hidrojenin metanojenler tarafından harcanması sayesinde devam etmektedir. Böylece ortamda hidrojen birikimi olmamaktadır. Metanojenlerin H₂ ve CO₂'i kullanılarak asetat üretmesiyle H₂ konsantrasyonu düşürülmektedir. Asetojenlerin H₂ üretmesi ve metanojenlerin üretilen H₂'i kullanarak metana dönüştürmesi simbiyotik bir ilişki içerisinde olduklarını göstermektedir. Aksi takdirde yüksek H₂ konsantrasyonu asitogen faaliyetlerinin durmasına ve pH'nın düşmesine sebep olmaktadır. Sülfür tüketen bakteriler de H₂ kullanarak, H₂ kısmi basıncının düşük seviyelerde kalmasına yardımcı olmaktadır [5, 33].

2.5.11. İnhibitörler ve Toksik Maddeler

Anaerobik arıtmayı ve biyogaz oluşumunu etkileyen bazı inhibitör ve toksik maddeler vardır. Bunlar, her ne kadar eser miktarlarda biyolojik faaliyete ve mikroorganizma gelişmesine yardımcı olsa da, daha yüksek konsantrasyonlarda inhibisyon ve toksik etkiye sebep olmaktadır.

2.5.11.1. Sülfat

Sülfat, birçok endüstriyel atıksuda bulunan ortak bileşendir. Anaerobik reaktörlerde, sülfat, sülfat indirgeyen bakteriler (SİB) tarafından sülfite dönüştürülür. SİB, laktat gibi bileşikler, asetat ve CO₂'e çeviren yarım oksitleyiciler ile asetatı CO₂ ve HCO₃⁻'a çeviren tam oksitleyiciler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Sülfat indirgenmesi sonucu oluşan inhibisyon etkisinin iki aşaması vardır. Birincisi, SİB'nin ortak organik ve inorganik substratları kullanabilmek için birbirleri ile mücadele etmeleri sonucu metan üretiminin azalması, ikincisi ise, sülfitin çeşitli bakteriler üzerinde toksik etki göstermesidir. SİB, anaerobik sistemlerde metanojenler, asetojenler ve fermentatif mikroorganizmalar ile, asetat, H₂, propiyonat ve bütirat gibi bileşikler için yarışır [21].

2.5.11.2. İz elementler ve tuzlar (Na, K, Mg, Ca ve Al)

Yüksek tuz konsantrasyonları, osmotik basınç nedeniyle bakteri hücrelerinin dehidrasyonuna sebep olurlar. Her ne kadar ortamdaki tuz katyonları, anyonlarla birleşik olsalarda, tuz toksisitesinin özellikle katyonlardan ileri geldiği belirtilmektedir [21]. Çizelge 2.6`da bazı metallerin inhibisyon ve toksisite konsantrasyonları verilmektedir.

Çizelge 2.6. Farklı metallerin çözeltideki inhibisyon ve toksisite konsantrasyonları [5].

Madde	İz element olarak gerekli min. Miktar(mg/L)	Etkilenen Parametreler	İnhibisyonun başladığı kons.(mg/L)		Adapte olmuş MO`ın toksisite sınırı (mg/L)
			Serbest İyonlar	Karbonat İyonları	
Cr	0.005-50	-	28-300	530	500
Fe	1-10	-	-	1750	-
Ni	0.005-0.5	-	10-300	-	30-1000
Cu	Asetojenik MO`da eser miktarda	-	5-300	170	170-300
Zn	Asetojenik MO`da eser miktarda	-	3-400	160	250-600
Cd	-	-	70-600	180	20-600
Pb	0.02-200	-	8-340	-	340
Na	-	pH	5000-30000	-	60000
K	-	Metanojen Osmotik basıncı	2500-5000	-	-
Ca	-	U. zin. UYA	2500-7000	-	-
Mg	Asetojenik MO`da eser miktarda	UYA	1000-2400	-	-
Co	0.06	-	-	-	-
Mo	0.05	-	-	-	-
Se	0.008	-	-	-	-
Mn	0.005-50	-	1500	-	-
HCN (Hidrosiyanik asit)	0.0	-	5-30	-	-
C ₆ H ₆ O	Mik.org. adapte olana kadar engelliyor, sonrasında tamamen parçalanıyor.				

UYA: uçucu yağ asidi, U.zin. UYA : uzun zincirli yağ asidi

2.5.11.3. Ağır metaller

Düşük konsantrasyonlarda iz element olarak bakteriyolojik gelişmeyi destekleyen ağır metaller, yüksek konsantrasyonlarda toksik etki göstermektedir. Ağır metalleri

diğer toksik maddelerden ayıran özellik, biyolojik olarak parçalanamaması ve metabolizmada toksik etki gösterebilecek kadar birikmesidir. Özellikle, kurşun, kadmiyum, bakır, çinko, nikel ve krom biyogaz oluşumunu etkilemektedirler. Domuz yetiştiriciliğinde kullanılan antibiyotiklerde bulunan çinko, domuz atıklarında oldukça yüksek konsantrasyonda olmaktadır. Ağır metaller, 1-2 mg/L konsantrasyonunda sülfatlarla bileşik oluşturarak çöktürülüp veya polifosfat gibi kimyasallarla ayrıştırılıp sistemden uzaklaştırılırlar [5].

Ağır metaller, enzim fonksiyonlarını ve yapısını protein moleküllerindeki tiyol veya diğer gruplar ile bağ kurarak bozar veya enzimlerin faaliyetlerinde doğal kullanışlı metallerin yerine geçerek sistemin bozulmasına neden olurlar [5, 21].

2.5.11.4. Oksijen

Asit bakterilerinin büyük çoğunluğu, fakültatif anaerobik bakterileridir. Dolayısıyla asidifikasyon için oksijenin sistemden uzaklaştırılması olmazsa olmaz bir durum değildir. Fakat metanojen bakterileri kesinlikle anaerobiktirler ve oksijen inhibisyonu 0.1-1 mg O₂/L konsantrasyonlarında başlar. Hidrojen alıcısı olarak oksijen yerine nitrat, sülfat ve karbonatı kullanırlar. Metanojenler, fakültatif anaerobik asit bakterilerinin ortamdaki mevcut oksijeni tükettikten sonra gelişmeye başlarlar. Biyogazın, biyoteknolojik olarak desülfirizasyonu için sisteme sık sık enjekte edilen oksijenin metan oluşumu üzerinde herhangi bir inhibisyon etkisi yoktur [5].

2.5.11.5. Işık

Işık, biyogaz ve metan üretim miktarını olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle metan oluşumu tamamen ışıksız ortamda gerçekleştirilmelidir [5].

2.5.11.6. Organikler

Anaerobik prosesi inhibe edebilen birçok organik bileşik vardır. Suda az çözünen veya atıksudaki partiküllere adsorbe olan organik kimyasallar anaerobik sistemlerde birikime uğrarlar. Anaerobik proseslere toksik etki gösteren organik bileşikler, alkil benzenler, halojenlenmiş benzenler, nitrobenzenler, fenol ve alkil fenoller, halojenlenmiş fenoller, nitrofenoller, alkanlar, halojen alifatikler, alkoller, halojen alkoller, aldehitler, eterler, ketonlar, karboksil asitler ve aminler olarak sıralanabilir. Ayrıca uzun zincirli yağ asitleri, yüzey aktif maddeler, dezenfektanlar,

kloroflorokarbonlar, antibiyotikler ve deterjanlar da anaerobik prosesi olumsuz etkileyen organikler arasında sayılabilirler [5, 21]. Çizelge 2.7`de bazı organik bileşiklerin inhibisyon ve toksisite konsantrasyonları verilmektedir.

Çizelge 2.7. Bazı organiklerin inhibisyon ve toksisite limit değerleri [5].

Organik Bileşikler	İnhibisyonun başladığı kons.(mg/L)	Adapte olmuş MO`ın toksisite sınırı (mg/L)
Kloroform	40	-
Kloroflorohidrokarbonlar	50	-
Formaldehit	100	1200
Etilen, terpen	1-50	-
Dezenfektanlar, antibiyotikler	1-100	-

2.6. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Başlıca Reaktörler

Anaerobik arıtma, genel olarak organik atıkların ve atık çamurların arıtılmasında kullanılan etkili bir yöntemdir. Anaerobik arıtma tesisinin tasarlanmasında en önemli gereksinimler, yüksek ve sürdürülebilir organik yüklemeyi sürekli sağlayabilmek, reaktör hacmini küçültmek için kısa bekleme sürelerinin seçilmesi ve maksimum metan gazını üretmektir [27].

Biyogaz üretiminde üç farklı reaktör türü bulunmaktadır [16, 27]:

- Kesikli reaktörler
- Sürekli reaktörler
- İki veya daha çok aşamalı reaktörler

2.6.1. Kesikli Reaktörler

Kesikli reaktörler, kurulumu ve işletimi en ucuz ve en kolay reaktörlerdir. Diğer türlere göre HBS daha uzundur. Hidroliz, asitojenesis, asetojenesis ve metanojenesis aşamalarının hepsi aynı reaktör içerisinde gerçekleşmektedir. Proses, atığın kesikli reaktöre verilmesiyle başlar. Proses süresi pH, sıcaklık ve diğer faktörlere göre değişiklik gösterir. Arıtma bittiği zaman ya da biyogaz miktarı en aza indiği zaman, proses sonlandırılır. Arıtılmış kısmın büyük kısmı uzaklaştırılır, kalan kısmı ise reaktöre verilecek olan yeni atıklar için aşı olarak kullanılır. Biyogaz oluşum miktarı düzensizdir. Düşük atık miktarlarında tercih edilmektedir [16, 34].

2.6.2. Sürekli Beslemeli Reaktörler

Sürekli beslemeli reaktörler, kesikli reaktörlerin geliştirilmiş halidir. Sürekli beslemeli reaktörlerde, biyogaz üretimi için düzenli aralıklarla veya sürekli olarak homojen atık beslemesi yapılır ve eş zamanlı olarak beslenen atık kadar reaktörden arıtılmış atık çekilir. Bu yöntemle, reaktör hacimleri ve HBS düşürülmekte, proses etkinliği ve kararlılığı arttırılmaktadır. Homojen atık beslemesiyle, metanojen bakteriler üzerinde olabilecek şok etkisinin önüne geçilir. Kesintiye uğramadan metan oranı yüksek biyogaz elde edilir. Atıkların büyük kısmı en son bileşenine kadar parçalanarak arıtma verimi yükselir. Anaerobik parçalanmanın bütün fazları aynı reaktör içerisinde gerçekleşmektedir. Bu tür reaktörler büyük ölçekli işletmeler için daha uygundur. İşletmesi kolay ve ekonomiktir [5, 16, 34].

2.6.3. İki Aşamalı Reaktörler

Anaerobik arıtma sistemleri, ekonomik göstergelere ve substart özelliklerine göre bir veya iki aşamalı olarak tasarlanabilirler. Tek aşamalı sistemlerde, bütün proses tek bir reaktörde gerçekleşirken, iki aşamalı sistemlerde ise hidroliz ve asidifikasyon süreci ilk reaktörde ve metanojen süreci de ikinci reaktörde gerçekleşmektedir. Geleneksel arıtma yöntemlerinin sınırlamalarının üstesinden gelmek için, proses dayanıklılığını arttırmak için ve daha kontrollü ve optimize uygulamalar yapmak için son zamanlarda iki aşamalı sistemler tercih edilmektedir. Asidojen ve metanojen prosesleri arasındaki dengesizliği önlemek için kullanılan iki aşamalı sistemler, evsel katı atıklara, tarımsal ve hayvansal atıklara, market atıklarına ve gıda atıklarına başarıyla uygulanmıştır. İki aşamalı sistem birbirine seri bağlı iki reaktörde, her bir bakteriyolojik grubun gelişimi için ayrı optimum koşulların sağlanması esasına dayanmaktadır [35].

Birinci aşamada, asidojenik bakteriler, pH=5-6 civarında ve tipik olarak 1-4 gün HBS içerisinde, organik substratları genel olarak hidrojene, organik asitlere, çözülmüş maddelere ve CO₂'e dönüştürmektedirler. Diğer yandan, ikinci aşamada yavaş üreme hızına sahip olan metan üreten mikroorganizmalar ise atıksunun özelliklerine bağlı olmakla birlikte, ilk aşamadan gelen çıkış suyundaki organik asitleri ve çözünen maddeleri metana dönüştürmek için termofilik ve mezofilik şartlarda, daha nötr olan pH=7-8 civarına ve 10-20 gün gibi daha uzun

HBS`ne ihtiyaç duyarlar [36]. Çizelge 2.8`de anaerobik ve aerobik mikroorganizmaların etkin çalışma HBS`leri verilmektedir.

Çizelge 2.8. Anaerobik ve aerobik mikroorganizmaların üreme süreleri [5].

Anaerobik Mikroorganizmalar	Çoğalma süresi
Asidojen Bakteriler:	Bakterioitler: <24 saat, clostridia: 24-36 saat
Asetojen Bakteriler	80-90 saat
Metanojenik Bakteriler:	Methano sarcina: 5-16 gün, methanococcus: yaklaşık 10 gün
Aerobik Bakteriler:	E-coli:20 dak., aktif çamur bakterisi:2 saat, toprak bakterisi: 1-5 saat

Asitojen fazında, bu bakteriler için gerekli organik bileşiklerin bir çoğu kullanıldığı için, asitojen bakterileri metanojen reaktöründe gelişemezler, benzer şekilde metan bakterileri de asitojen fazında bekleme süresi ve pH çok düşük olduğu için bu ortamda gelişemezler (Dareioti et al., 2009). Birinci aşamadaki asidifikasyon prosesi kontrol edilerek, bütün prosesin kararlı kalması sağlanmaktadır. Böylece ikinci aşamadaki metanojenler aşırı organik yüklemekten ve inhibisyondan korunmuş olurlar [35, 37].

Asidojen reaktöründe, substratlar basit organik asitlere parçalanırlar, daha sonra bunlar metanojen reaktöründe bakteriler tarafından biyogaza dönüştürülürler. İki aşamalı sistemler, tek aşamalıya göre daha avantajlı olup, yüksek organik yüklemelerde daha kararlı sistemlerdir. Gıda atıkları gibi, kolay parçalanabilir substratların kullanıldığı sistemlerde, iki aşamalı prosesler tek aşamalıya göre daha yüksek performans ile çalışırlar. Tipik olarak, katı atıkların arıtıldığı iki aşamalı sistemlerde, ilk aşama kesikli reaktör olurken, ikinci aşama yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör, anaerobik ardışık kesikli reaktör, yukarı akışlı anaerobik filtre ve hibrid reaktör gibi alternatiflerle gerçekleştirilebilir [36]. Çizelge 2.9`da değişik iki aşamalı sürekli anaerobik arıtma sistemlerinin işletme koşulları ve proses sonuçları verilmektedir.

Çizelge 2.9. Literatürde yayınlanmış olan iki aşamalı sürekli anaerobik proses performansları [36].

1.Aşama /Hacim(L)	2.Aşama /Hacim(L)	Besleme türü	Sıcaklık (°C)	HBS ₁ /HBS ₂ (gün)	TKM(KOİ) Giderimi (%)	Yükleme oranı (g UKM/gün /L)	Metan oranı (m ³ /g UKM)
ASBR/1.5	ASBR/5	GSA	35	3/10	96(KOİ)	2.3	0.32
CSTR/5	PF/8	GSA	30	3/10	40	5.7	0.25
ASBR/2.5	UAF/10	SA	35	7/10	87.5	3.7	0.29
CSTR/7	UAF/3.8	SA	35	2/2.3	>90	5.65	0.42

ASBR:anaerobik ardışık kesikli reaktör, UAF:yukarı akışlı filtre, CSTR:sürekli karışimli tank reaktör, PF:kesikli besleme, GSA:Gıda ve sebze atıkları, SA:sebze atıkları

Anaerobik prosesin başlangıç aşamalarında uçucu yağ asitlerine çabuk fermente olabilen meyve ve sebze atıkları gibi patates atıkları da, yeteri kadar tampon kapasitesinin olmadığı durumlarda pH'ın aşırı düşüşü metan üretiminin başlamasına engel olmaktadır. Yüksek organik yüke sahip patates atıklarının, seyreltme yapılmadan, pH kontrolü veya tampon kapasitesi yüksek olan diğer atıklar ile karıştırılmadan tek aşamalı sistemde arıtılması zordur. İlk aşama, çoğu UYA olan, çözülmüş organik bileşiklerin olduğu hidroliz/asidojenesis ve solubilizasyon sürecini içermektedir. Daha sonra bu substratlar ikinci aşama olan metanojenesisde biyogaza dönüştürülmektedir. Metanojen reaktörleri, daha uzun bekleme süresine sahip olacak şekildedir [38].

Yukarı akışlı çamur yataklı reaktörler veya iki aşamalı sistemler ile karşılaştırıldığında, konvansiyonel tek aşamalı sürekli karışimli tank reaktörlerin işletilmesi kolay fakat çıkış suyu kalitesi açısından verimliliği düşüktür. Hayvansal atıkların vizkozitesinin ve partikül madde konsantrasyonunun yüksek oluşu, bu atıkların yukarı akışlı çamur yataklı reaktörlerde arıtımını imkansız kılmaktadır. Öte yandan, iki reaktörün ayrıştırılması, partikül maddenin asidojenesis reaktöründe tutulması gibi sebeplerle, kısa HBS'ne sahip asidojenesis fazını takip eden uzun HBS'ne sahip metanojenesis fazından oluşan iki aşamalı sistemlerin, yüksek organik yüklemelere karşı hassas olduğu ve ayırma işlemlerinin pahalı olduğu belirtilmektedir [39]. Asidojenik reaktör çıkış suyunun metanojen reaktörüne beslenmeden önce pH, UYA ve nütrient vb. özelliklerinin ayarlanması gerektiği için

iki aşamalı sistemlerin karmaşık olduğu düşünülmektedir. Hernekadar, parçalanması zor maddelerin iki aşamalı sistemlerde giderimi arttırılırsa, iki aşamalı sistemlerde, fazların ayrı reaktörlerde gerçekleştirilmesi, asidojen ve metanojen bakterileri arasındaki simbiyotik ilişkiyi bozmakta ve asidojenik bakterileri inhibe etmektedir. Asetat oluşumu propiyanat oluşumunu engellemekte veya yüksek hidrojen kısmi basıncı, asetattan ziyade uzun zincirli UYA'nin birikimine sebep olmaktadır [39].

Carrere vd. [40] çamur arıtımının iyileştirilebilmesi için, kullanılan biyolojik önışlemlerin aslında, iki aşamalı sistemler olduğunu ve arıtma verimini ve biyogaz miktarını % 15 ila % 50 arasında arttırdığını belirtmektedirler.

2.6.4. Reaktör Tipleri

Geçmişten günümüze, atıkların anaerobik arıtılmasında ve biyogaz üretiminde temel amaç en kısa sürede atıkları en verimli şekilde arıtılabilmek ve en yüksek biyogaz miktarını elde etmek olmuştur. Bu nedenle anaerobik reaktör tipleri sürekli olarak yenilenmiş ve geliştirilmiştir. En yaygın kullanılan reaktör tipleri sabit yataklı reaktörler, akışkan yataklı reaktörler, tam karışimli reaktörler, ardışık kesikli reaktörlerdir.

Sabit yataklı reaktörler: HBS'nin 30-40 günden birkaç saate indirilmesini sağlamaktadır. Bu reaktörler, UASB, akışkan yataklı ve yukarı akışlı anaerobik filtre vb. gelişmiş reaktörlerin alt kategorisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu reaktörler, içerisindeki dolgu malzemeleri ve inert maddeler vasıtasıyla mikroorganizmalara tutunma yüzeyi sağlayarak ve biyofilm oluşturularak mikroorganizmaların sistemde daha uzun süre kalmasını ve sistem performansının artmasını sağlarlar. Yüzey alanı yüksek olan filtre malzemeleri kullanılırken, katı madde içeriğinin düşük olması gerekmektedir [12].

Sürekli karışimli tank reaktörler (CSTR): Genel olarak % 2-10 aralığında katı madde miktarına sahip atıklar için uygundur. Uzun bir atık-mikroorganizma temas süresi sağlanır. İyi derecede organik madde parçalanması gerçekleşir. Fakat, yüksek enerji ve hacim gerektirir. Ayrıca çıkış suyundaki partiküllerin çöktürülmesi zordur [5, 34]. Manyok bitkisinden nişasta üretimi sonucunda ortaya çıkan atıklardan CSTR`de yüksek organik yüklemelerde (>10 g UKM/(L/gün) hidrojen ve metan üretim çalışmalarında tek aşamalı CSTR, UYA birikiminden dolayı inhibe

olurken, iki aşamalı CSTR sistem 56.6 ml H₂/g UKM ve 249 ml CH₄/g UKM üretim oranlarıyla kararlı bir proses sergilemiştir [41].

Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör (UASB): Atıksuyun, yüksek mikrobiyal aktivitenin olduğu yoğun çamur yatağından geçmesini içermektedir. Proses, anaerobik bakterilerin doğal self-immobilizasyonu sonucunda çapı 1-4 mm arasında değişen yoğun granüllerin oluşması esasına dayanır. Atıksudaki yağ, protein, selülöz gibi askıda ve kolloidal haldeki bileşenlerin, UASB'nin performansına negatif etkisi vardır. Sistemin yüksek organik yüklerde çalışmasına engel olurken mikrobiyal aktivitenin bozulmasına ve aktif biyomasın dışarı yıkanmasına sebep olurlar [42]. 48 saat gibi düşük HBS'ne sahip olması, doğal karıştırma olması, çıkış suyunun iyi bir şekilde sedimente olması, tıkanma olmaması gibi avantajlara sahiptir [5, 43].

Anerobik ardışık kesikli reaktör (ASBR): Yatırım ve işletme maliyetlerinin düşük olması, alan ve teknik ekipman ihtiyacının az olması, yüksek organik yüklemelerde düşük HBS'ne sahip olması en büyük avantajlarıdır [5]. ASBR arıtma sistemi genel olarak, doldurma, reaksiyon, çöktürme, boşaltma ve rölanti aşamalarının bir döngü içinde yapılmasıdır. Reaksiyon fazında atıksudaki C, N ve P gibi nütrientlerin giderimi sağlanır [42].

Anaerobik akışkan yataklı reaktör (AFBR): Biyokütle ile atık arasında iyi bir temas oluşmaktadır. Prosesin başlangıcı ve dengeye gelmesi kısa süre almaktadır. Yük değişimlerine hassas değildir. Diğer yandan işletme ve yatırım maliyeti yüksektir. Aktif biyokütle yıkanması meydana gelmektedir. Akışkan yataklı reaktörlerde küçük boyutlu kum ve aktif karbon gibi dolgu malzemeleri reaktöre beslenen atıksunun sürüklenme kuvveti tarafından hareket ettirilmekte ve böylece mikroorganizma derişimlerinin homojenliği sağlanarak hızlı ve verimli bir organik madde giderimi sağlanmaktadır. Bu reaktörler, farklı özelliklerdeki atıksulardan organik madde gideriminde etkin olarak kullanılmaktadır [5, 43].

Anaerobik (sabit yataklı) filtre reaktör (AFFR): Hücrelerin sabit yüzeye tutunumu, askıdaki kültürlerle göre bazı avantajlar sunmaktadır. Popülasyonda farklı çeşitlerin oluşması, çevresel şartlara (pH, sıcaklık, toksik madde) daha az hassas olması, daha hızlı büyüme sağlaması, Serbest haldeki biyomasa göre daha hızlı substrat tüketimi vardır [42]. Mikroorganizmaya tutunum yüzeyi sağlanarak iyi bir arıtma

sağlanmaktadır. Karıştırmaya ihtiyaç yoktur ve düşük maliyetlidir. Fakat, inorganik maddelerin, filtre malzemesini etkilemesi, filtre tıkanmaları, atıksu akışının kestirme yol bulması, yüksek basınç kayıplarının oluşması, yüksek yoğunluklu atıklar için elverişli olmaması dezavantajlarıdır [5].

2.7. Biyogaz Üretiminde Kullanılan Atıklar

Genel olarak, karbonhidrat, protein, yağ, hemizselüloz gibi ana bileşenleri içeren her tür atık biyogaz üretimi için substrat olarak kullanılabilir. Farklı atıkların biyogaz üretimini direkt olarak karşılaştırmak zordur çünkü her bir atığın spesifik performans verisi, çalışma koşullarındaki birçok değişkenin (karıştırma rejimi, sıcaklık, TKM, UKM ve HBS) bulunmasından kaynaklanmaktadır [27].

Biyogaz üretimi için kullanılacak atık seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı hususlar şunlardır:

- Organik madde içeriğinin seçilen fermantasyon yöntemine uygun olması,
- Organik maddenin, besin değeri ile birlikte biyogaz oluşum potansiyelinin yüksek olması,
- Patojen ve diğer mikroorganizmaların fermantasyon öncesi substrattan uzaklaştırılmış olması,
- Zararlı maddelerin ve iz elementlerin fermantasyon prosesini engelleyecek kadar atık içerisinde bulunmaması,
- Biyogaz içeriğinin, ileri aşama uygulamalara uygun olması,
- Fermantasyon kalıntılarının gübre olarak kullanıma uygun olmasıdır [5].

Biyogaz üretimi için genel olarak endüstriyel atıklar (orman endüstri, zirai atıklar, deri ve tekstil endüstrisi, kâğıt endüstrisi, gıda endüstrisi, şeker endüstrisi), sebze ve meyve atıkları, tahıl ve yağ endüstri atıkları, bahçe atıkları, yemek atıkları, hayvansal atıklar (büyükbaş, küçükbaş, kümes), evsel katı atıklar, atık su arıtma tesisi atıkları kullanılmaktadır [13].

2.7.1. Evsel Katı Atıklar

Evsel katı atıklar, metan oranı sadece organik madde ayırma yöntemlerine göre değil aynı zamanda atığın toplandığı yere ve zamana (mevsimlere ve aylara) göre de değişen substratlardır. Yaz aylarında toplanan atıklarda büyük oranda, metan oranı düşük bahçe atıkları bulunmaktadır. Farklı lokasyonlarda, yaşam tarzı ve

kültür farklılıklarından dolayı, üretilen atık türü de değişmektedir. Örnek olarak et ürünü atıkları, evsel katı atıkları arasında en yüksek BMP`ne sahip atıklardır. Eğer atıklar kaynağında ayrıştırılmaz ise, anaerobik arıtma için uygun olmayan plastik, cam, metal vb. maddelerin uzaklaştırılması gibi ön işlemler gerekli olacaktır [27]. Deublein ve Steinhauser [5]`e göre evsel katı atıkların sadece % 30-45`i biyoatıktır. Almanya`da kişi başına 50-100 kg/yıl arasında biyoatık düşmektedir. Bozkurt [44]`de Türkiye`de kişi başına düşen atık miktarının 2006 verilerine göre 0.95-1.31 kg/kişi-gün arasında olduğu ve atıkların organik içeriğinin ise bölgeden bölgeye % 40-80 arasında değişiklik gösterdiği belirtilmektedir.

2.7.2. Arıtma Çamuru

Arıtma tesislerinden gelen atıksu çamurları eskiden beri anaerobik olarak arıtılan atıklardır. Anaerobik parçalanma için gerekli birçok substratı bünyesinde bulunduran, kolay parçalanabilir ve nihai metan verimi yüksek olan çamurlardır. Ayrıca atıksu içerisinde sülfür bileşikleri ve organik silikonlar da mevcuttur. Aerobik çürütücüden çıkan çamurların katı madde yoğunluğu % 2.5-10 arasında değişmektedir. Katı maddelerin % 50-70`i organik madde olarak anaerobik parçalanma için uygun aralıktadır. Üretilen biyogazın metan oranı % 55-65 civarında olmaktadır [5, 45]. Arıtma çamurlarının metan dönüşüm oranı 0.35-0.5 m³/kg TKM arasında değişmektedir. Özellikle hayvansal atıklar ile beraber arıtılması biyogaz dönüşümü açısından verimlidir [8].

2.7.3. Sebze ve Meyve Atıkları

Sebze ve meyve atıkları düşük TKM oranına ve yüksek UKM oranına sahip olup, anaerobik arıtmada kolay parçalanabilir özelliktedir. Bu atıkların hızlı hidroliz olması, proseste asidifikasyona ve metanojenlerin inhibisyonuna sebep olabilmektedir. 1970 ve 1980`lerde, karbonhidratça zengin atıkların anaerobik arıtımında, sistemin kararlı performans gösterebilmesi için diğer atıklar ile birlikte arıtılması ya da alkali kapasitesinin yükseltilmesi için kimyasal kullanılması gerektiği bulunmuştur. İki aşamalı sistemlerde, yüksek organik yüklemelere karşı metanojenleri korumak için birinci aşama tampon olarak kullanılmaktadır [27].

2.7.4. Biyokütle Atıkları

Biyokütle, anaerobik arıtma için umut vaat eden kaynaklardan biridir. Buğday, pirinç, darı, çavdar, şeker pancarı ve arpa bitkileri gibi gıda üretimi atıkları, bahçe atıkları biyokütle atıklarını oluşturur. Her ne kadar bazı kısımların bütün metan potansiyelini bırakması için ön işlem gerekse de, bu atıkların biyogaz oranı 200-500 L/kg atık arasında değişmektedir [27]. Buğday sapı ve odunsu atıklar gibi lignoselülöz içeren biyokütle atıkları, ön işlem geçirilmeden, kolay kolay anaerobik olarak parçalanmazlar. Bunun için kimyasal veya termal olarak ön işleme tabi tutulmalıdır. 4-6 hafta gibi bir süre sulu ve aşılınmış bir ortamda asidifikasyona bırakılan buğday atıkları, hayvansal bir atıkla beraber anaerobik parçalanmaya hazır hale getirilebilir [5].

2.7.5. Hayvansal Atıklar

Domuz, büyükbaş hayvan, at, tavuk gibi hayvansal atıkların anaerobik sistemlerle enerji elde etmek için kullanılması, aynı zamanda atıkların depolandığında, sebep olduğu sera gazı emisyonlarının azalmasına da yardımcı olmaktadır. Hayvanların cinsleri, yetiştirilme şekli, yaşı, beslenme düzeni ve miktarı, altlık türü, hayvansal atıklardan kaynaklanan biyokimyasal metan potansiyelinin değişkenlik göstermesine sebep olmaktadır. Hayvansal atıklar, mikroorganizma gelişimi için gerekli olan azot miktarından daha fazla azota sahiptir ve inhibisyon etkisi gösterebilmektedirler. Özellikle domuz atıklarının C/N oranı 10-15 gibi düşüktür. Hayvansal atıkların diğer atıklarla beraber karıştırılarak kullanılması, bu etkiyi azaltmakta veya ortadan kaldırmaktadır. Hayvansal atıklar, saman veya sap gibi hayvan altlığı olarak kullanılan ve anaerobik olarak parçalanması zor biyokütle de içermektedir. Hayvansal atıkların, bu organik bileşiklerin azaltılması için ön işleme tabi tutulması, metan üretim oranını % 20 civarına kadar arttırmaktadır [27]. Hayvansal atıkların bitkisel atıklar ile beraber arıtılması biyogaz verimini arttırmaktadır. Çizelge 2.10`da çeşitli atıkların anaerobik fermantasyonu sonucu elde edilen metan miktarları verilmektedir.

Çizelge 2.10.Çeşitli atıkların metan üretim potansiyelleri [27].

Atık Türü	CH ₄ Miktarı (ml/g UKM)	Atık Türü	CH ₄ Miktarı (ml/g UKM)
<i>Evsel katı atıklar</i>		<i>Biyokütle</i>	
Karışık gıda atıkları	472	Çavdar	360
Bahçe atıkları	209	Kolza	420
Katı atık ve evsel çamur	290	Darı	390
Kağıt atıkları	369	Buğday sapı	189
<i>Sebze ve meyve atıkları</i>		Şeker Pancarı	210
Patates kabukları	267	Ayçiçeği	300
Limon posası	473	<i>Hayvansal atık</i>	
Çürük domates	298	Domuz gübresi	356
Muz kabukları	277	B.baş h.gübresi	148-250

2.8. Biyogaz Üretimi İçin Atıklara Uygulanan Önlemler

Organik maddelerin anaerobik arıtımı, çamurun hacminin azaltılması, patojen mikroorganizmaların yok edilmesi, çamurun stabilizasyonu ve biyogaz üretimi açısından önemlidir. Fakat, atıklara fermantasyon uygulanması, genellikle uzun HBS veya KBS (20-30 gün) ile ve düşük UKM giderimi ile sınırlanmaktadır. Bu sınırlayıcı faktörler genellikle hidroliz aşaması ile ilgilidir. Hidroliz aşamasında hücre duvarları bozunur ve çok hücreli polimerik maddeler parçalanarak asidojenik mikroorganizmalar için hazır besin haline gelir [16]. Bu önlemler, biyolojik, mekanik, termal, biyokimyasal ve kimyasal yollarla uygulanmaktadır [28].

Önlemler, besleme atıklarının biyogaz üretim miktarını, UKM giderimini ve atıksudaki organik maddelerin suda çözünmesini arttırmaktadırlar. Selüloz ve lignin içeriğine sahip atık suların fermantasyonunda önilem gerekmektedir [27].

Lignoselülozik yapıya sahip biyokütle hemiselüloz, lignin ve selüloz olmak üzere üç ana içeriğe sahiptir. Atıkların önilemi, bunların bir veya bir kaçının suda çözünmesi ve ayrılmasını kapsamaktadır. Lignoselülozik kompleks maddeler, hemiselüloz zincirleri ile birbirine bağlanmış selüloz ve lignin matrislerinden oluşur. Önilemler, bu ana yapıyı kırmak, selülozun kristalinitesini azaltmak ve enzimatik

reaksiyona en hazır form olan amorf selüloz fraksiyonunu arttırmak için yapılmaktadır [46].

2.8.1. Termal Önişlem

Atıklar genel olarak 150-200°C arasındaki sıcaklıklara tabi tutulmaktadır. Fakat önişlemin sıcaklığı ve uygulanma süresi, atığın doğasına bağlı olarak değişmektedir. Termal önişlem esnasında uygulanan ısı, hücre duvarı ve membranının kimyasal bağlarını kopararak, hücre içeriğinin suda çözünmesine yardımcı olmaktadır. Düşük yükleme oranlarında veya düşük HBS'nin kullanıldığı anaerobik arıtmada termal önişlem, metan üretimi açısından termofilikten çok mezofilik proseslerde önemli olmaktadır. Termofilik prosesler UKM gideriminde ve metan üretiminde mezofilik proseslere göre yüksek verimle çalışmaktadırlar [16].

2.8.2. Fiziksel (Mekanik) Önişlem

Partikül büyüklüğü, hidroliz enzimlerinin, yüzey alanı anlamında, substrata ulaşımını etkilediği gibi anaerobik arıtmanın hızını da etkilemektedir ve bu özellikle bitkisel liflerde geçerlidir. Lif parçalanması ve metan üretim miktarı, partikül büyüklüğünün 100 mm'den 2 mm'ye düşmesiyle birlikte artmaktadır. Tavuk atıklarının su eklenip yumuşatılarak, parçalanması zor liflerin boyutlarının 2 mm'ye kadar küçültülmesinin, biyogaz miktarını % 16 oranında arttırdığı gözlemlenmiştir [27]. Mekanik önişlemlerde, sabit ve döner kolloid öğütücüler, yüksek hızlı titreşimli öğütücüler, yüksek basınçlı (60 MPa) homojenizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Hücre duvarları kayma gerilmesi ve kavitasyona maruz kalarak parçalanmaktadırlar [16].

2.8.3. Kimyasal Önişlem

Anaerobik arıtmada kimyasal ön işlemler, hücre duvarını ve membranı hidrolize etmek ve hücre içerisindeki organik maddelerin çözünürlüğünü arttırmak için kullanılmaktadır. Bunun için asit-baz hidrolizi, ozon muamelesi, ileri oksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır [16].

Asit önişlemi, en önemli tekniklerden biri olarak, lignoselülozik maddelerden glikoz elde etmeyi amaçlamaktadır. Konsantre veya seyreltilmiş (kütlesel % 0.2 - % 2.5 arasında) asit çözeltileri ile 130-210°C sıcaklıklarda önişlem uygulanır. Nitrik asit, fosforik asit, hidroklorik asit ve sülfirik asit çeşitleri arasından en çok sülfirik asit çözeltileri kullanılmaktadır [46].

Alkali önişlem, lignoselülozik maddelerin lignin bağlarını bozarak, enzimatik parçalanmaya müsait selüloz ve hemiselüloz gibi maddelere dönüştürme amaçlı yapılmaktadır. Bu proseste, genel olarak sodyum hidroksit, potasyum, kalsiyum ve amonyum kullanılmaktadır [46].

Ozon atıklardaki selüloz içerikli maddelerin parçalanması için kullanılmaktadır [16]. Islak oksidasyonda, atık madde, su ve hava veya oksijenle 120°C sıcaklık üzerinde muamele edilmektedir. Hemiselülozik maddeler yoğun su ortamında katı fazdan sıvı faza geçmeye teşvik edilmektedirler [46].

2.8.4. Biyolojik Önişlem

Lignoselülozik kompleksler, kahverengi ve beyaz mantarlar gibi mikroorganizmalar vasıtasıyla selüloze parçalanabilirler. Biyolojik önişlemde hidroliz aşaması çok yavaş gerçekleşmektedir. Herhangi bir kimyasala ve fazla mekanik enerjiye ihtiyaç duyulmayan bir yöntemdir [46]. Literatürde konu ile ilgili kısıtlı bilgi olmakla birlikte, 65°C sıcaklıktaki termofilik arıtmada, Geobacillus sp. bakterileri tarafından proteaz aktivitesi sonucunda % 210 oranında biyogaz üretim artışı olduğu belirtilmektedir [16].

2.9. Biyogazın İçeriği ve Saflaştırılması

Anaerobik arıtmada oluşan biyogaz, hacimsel olarak % 40-70 CH₄, % 30-60 CO₂ ve % 1-5 arasında diğer gazlardan oluşmaktadır [47]. Diğer gazlar % 0-1 H₂, % 0-3 H₂S (10-2000ppm), < % 1 N₂ arasında değişmektedir. Biyogazın en düşük ısı değeri 15-30 MJ/Nm³ aralığındadır [48]. Çizelge 2.11`de biyogazın tipik bileşenleri ve safsızlıklar, özellikleri ile beraber verilmiştir.

Çizelge 2.11. Tipik biyogaz bileşenleri ve diğer safsızlıklar [5].

Bileşen	İçerik miktarı	Etkisi
CH ₄	% 40-70	
CO ₂	% 25-50	Kalorifik değeri düşürür. Gaz ıslak ise korozyona sebep olur. Alkali yakıt hücrelerine zarar verirler.
H ₂ S	% 0-3	Ekipman ve borularda korozif etki göstermektedir.
NH ₃	% 0-0.05	NO _x emisyonları yanmadan sonra yakıt hücrelerine zarar verirler. Motor vuruntu (anti-knock) kimyasalının özelliklerini yükseltirler.
Su buharı	% 1-5	Ekipman ve borularda korozif etki göstermektedir. Yoğunlaşmalar sisteme ve tesise zarar vermektedir.
Toz	>5 µm	Yakıt hücrelerini ve nozilleri tıkarlar.
N ₂	% 0-5	Kalorifik değeri düşürür. Anti-knock özelliklerin yüksek olmasına sebep olur.

Biyogazdaki metan oranı, substrat kompozisyonuna, sıcaklığa, pH ve basınca göre değişmektedir. Normal şartlarda biyogazdaki CH₄/CO₂ oranı stabildir fakat prosesteki herhangi bir dengesizlik bu oranın değişmesine yol açmaktadır. [48].

Biyogazdan daha verimli ve ekonomik bir şekilde enerji elde etmek için, biyogaz, CH₄ hariç bütün safsızlıklarından arındırılmalıdır. Enerji üretim ünitelerine ciddi zarar verebilecek şekilde korozyona sebep olan H₂S`ün uzaklaştırılması çok önemlidir. Biyogaz, standart doğalgaz olarak veya araç yakıtı olarak kullanılacak ise CO₂`in de uzaklaştırılması gerekmektedir. Çünkü CO₂ gazın enerji içeriğini azaltmaktadır [49]. Ayrıca CH₄ tutulması ve kullanımı çevresel açıdan önemlidir çünkü atmosfere salınan CH₄ gazı, CO₂`ye göre 21-23 kat daha fazla küresel ısınma kapasitesine sahiptir [34].

CO₂`nin ayrıştırılması için kimyasal çözücüler ile absorpsiyon, fiziksel absorpsiyon, soğutarak ayırma, membranla ayırma ve biyolojik veya kimyasal metotlar kullanılmaktadır [48]. Biyogazdan CO₂ uzaklaştırılmasında en çok kullanılan yöntemler ise, su ile sıyırma veya polietilen glikol gibi organik solventler ile sıyırmadır. Aktif karbon veya moleküler elekler de adsorpsiyon yöntemi ile CO₂`yi uzaklaştırmaktadır. Monoetilenamin veya dimetiletanolamin gibi alkanol aminlerin kullanıldığı kimyasal yıkamalar, düşük sıcaklıklarda soğutarak ayırma ve membran teknolojileri de daha az kullanılan diğer yöntemlerdir [6, 50].

H₂S`ün de biyogazdan uzaklaştırılmasında kimyasal absorpsiyon, katı adsorbentler ile fiziksel absorpsiyon veya bazik sülfüre veya düşük çözünürlüğü olan metal sülfütlere dönüştürülmesi gibi metotlar kullanılmaktadır. Proses performansı, sıyırma kulesinin ebatlarına, gaz basıncına, biyogazın içeriğine, kullanılan suyun debisi ve saflığına bağlı olarak değişmektedir. Dolgulu kolonlardaki malzemede sıvı/gaz teması sağlanarak kimyasal absorpsiyon ile yüksek kalitede zenginleştirilmiş CH₄ gazı elde etmek de mümkündür [48].

Biyogaz içerisindeki sülfürün biyolojik olarak uzaklaştırılması için fototrofik ve kemotrofik bakteriler kullanılmaktadır. Biyogaz ile, anaerobik reaktör çıkış suyu dolgulu bir kolonda temas ettirilerek, kemotrofik ve fototrofik bakterilerin sülfürü, sülfata dönüştürmek için çıkış suyundaki nitrat ve nitriti elektron alıcısı olarak kullanması sağlanır. Böylece hem çıkış suyundan azot giderimi, hem de

biyogazdan sülfür giderimi sağlanmış olur [51, 52]. Çizelge 2.12`de çeşitli ayırma tekniklerinin bazı önemli özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.12.İz bileşenlerin biyogazdan uzaklaştırılması için kullanılan teknikler [50].

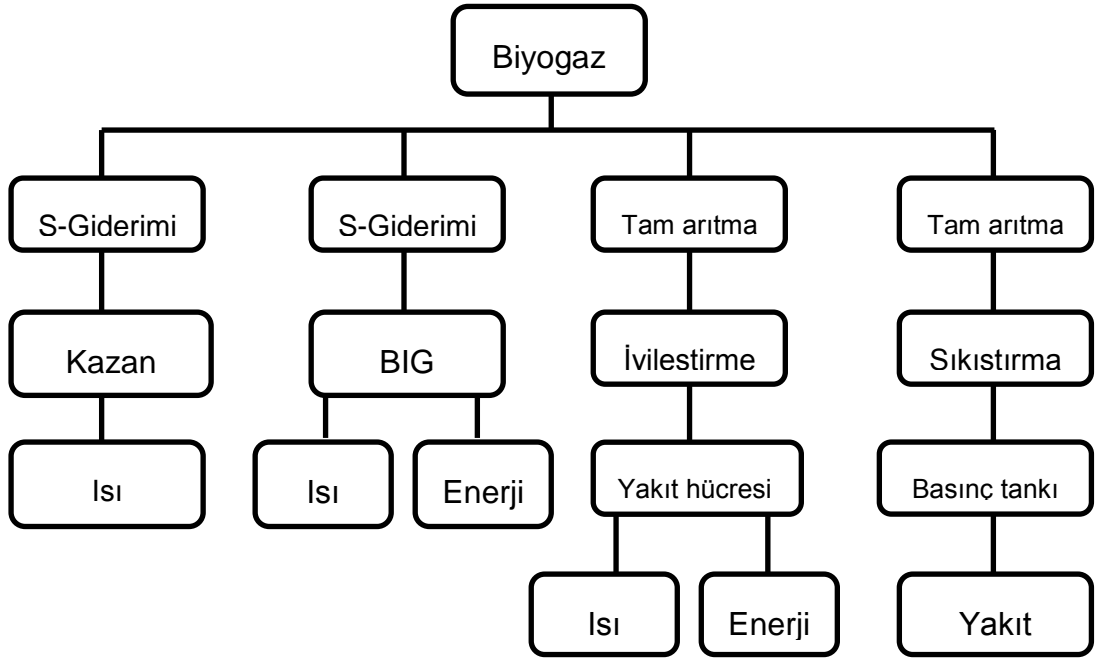
Proses	Uzaklaştırılan Bileşenler	Yorumlar	
Su ile ayırma	CO ₂ , sülfür bileşikleri, amonyak, suda çözünen UOK	Organik silikon giderimi için başka teknikler gerekli	Saf su gerekli değildir fakat su tüketimi oldukça fazla. Özellikle H ₂ S giderimi mümkün.
Kimyasal ve fiziksel absorpsiyon	CO ₂ , sülfür bileşikleri, amonyak, halojenler ve organik silikonlar	Solventlerin yüksek maliyeti ve rejenerasyon için enerji gereksinimi var(su ile ayırma yöntemiyle kıyaslanırsa).	Sülfür bileşiklerinin genellikle önartımı gereklidir.
PSA (Basınç salınımlı adsorpsiyon)	CO ₂ , sülfür bileşikleri, amonyak, halojenler ve organik silikonlar	Sülfür bileşikleri için önartma gerekli.	Adsorpsiyon kapasitesi bazen düşük olabilir, rejenerasyon her zaman mümkün olmayabilir, O ₂ ve N ₂ giderimi mümkün.
Membranlar	CO ₂ ve organik silikonlar	Organik silikonların giderimi için daha fazla araştırma gerekli.	İşletme maliyeti düşük. Sülfür bileşikleri için önartma mümkün.
Soğutarak ayırma	CO ₂ , sülfür bileşikleri, amonyak, halojenler ve organik silikonlar	Prosesin ekonomik olabilmesi için daha fazla araştırma gerekli.	O ₂ ve N ₂ giderimi mümkün.
Soğutma	Nem, sülfür bileşikleri ve organik silikonlar	Organik silikonların sadece kısmi olarak giderimi sözkonusu.	
Katalitik Proses	Organik silikonlar, UOK'lar, sülfür bileşikleri ve oksidasyonda oluşan asit gazları	Daha fazla araştırma gerekli.	Biyogazın önartması için uygun.
Biyolojik Uzaklaştırma	Organik silikonlar, UOK'lar, sülfür bileşikleri	Bileşiklerin sadece kısmi olarak giderimi sözkonusu, ön artıma için uygun bir proses.	Daha fazla araştırma gerekli.

2.10. Biyogazın Kullanım Alanları

Biyogazın enerji kaynağı olarak kullanılması bileşimindeki CH₄ ve CO₂ içeriğine bağlıdır. Biyogazın ısı değeri metanın yanmasından kaynaklanmakta, karbondioksitin ise ısı değere bir katkısı olmadığı gibi yanma sonucu açığa çıkan enerjinin bir kısmı, CO₂'in ısınma ısısı olarak kaybolmaktadır. % 99 CH₄ içeren biyogazın (doğalgaz) ısı değeri 37.3 MJ/m³ yoğunluğu ρ =0.72 kg/m³ (Standart sıcaklık ve basınç koşullarında, STP:0°C ve 1 bar) iken % 65 CH₄ içeren biyogazın

ısı değeri 24 MJ/m³ olarak değişmektedir [43]. Buna göre kütleli alt ısı değeri 50 MJ/kg olmaktadır.

Biyogaz hemen hemen doğalgazın kullanıldığı her alanda kullanılabilir durumdadır. Bunlar başlıca dört kola ayrılmaktadır: ısı ve buhar üretimi, elektrik jenerasyonu/ko-jenerasyonu, araç yakıtı olarak kullanımı kimyasal üretimi. Bu kullanım yöntemleri vergi sistemi, sübvansiyonlar, yeşil enerji sertifikaları, şebekeye elektrik, ısı ve gaz besleme fiyatları ile şekillendirilmektedir. Biyogaz, dünyada genel olarak birleşik ısı ve güç (BIG) uygulamalarında kullanılmaktadır. Şekil 2.7.`de biyogazın gerekli saflaştırmaları ve kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 2.7. Biyogaz kullanımında gerekli saflaştırmalar ve uygulama alanları [16].

Biyogaz (saflaştırılmış biyogaz-metan) ısı üretimi için veya hem ısı üretimi hem de elektrik üretimi için de kullanılabilir. Günümüzde birleşik ısı ve güç jeneratörleri ile elektrik ve ısı elde edilmektedir. Biyogaz yakılarak buhar üretilip, üretilen buhardan türbünler vasıtasıyla elektrik elde edilebilir [5].

3. TAVUK GÜBRESİNDEN BİYOGAZ ÜRETİMİ

Tavukçuluk endüstrisinden kaynaklanan atıklar, dışkı, altlık malzeme (buğday sapı, talaş, fındık kabuğu, öğütülmüş kağıt), atık yem, ölü civciv, kırık yumurta, tüy vb. maddelerin karışımından oluşmaktadır [53, 54]. Bu atıkların dışkı kısmı yüksek azot, fosfor ve potasyum miktarına sahiptir ve gübre olarak kullanılmaktadır. Geleneksel olarak toprağa serpilerek kullanılan gübre, yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında ötrofikasyona, patojen mikroorganizmaların yayılmasına, fitotoksik addelerin üretimine, hava kirliliğine ve sera gazı emisyon salınımına sebep olabilmektedir. Dışkı ve altlıklar, tavuk gübresi içerisinde önemli yer kaplamaktadır. Tavuk gübresi büyük ölçüde su ve karbondan oluşmaktadır. % 20-25 oranında TKM'ye sahiptir. Katı maddenin de yaklaşık % 60-80'i organik maddedir. Gübredeki protein ve amino asit oranına göre yüksek miktarda ve çeşitli formlarda bulunan azot mevcuttur [53]. Tavuk atıklarının C/N oranı genellikle 10'dan az olmaktadır [55, 66].

Atıkların içeriği, kümes hayvanlarının beslenme amaçlarına göre değişiklik göstermekle beraber, mezbaha ve et üretimi tesisleri dışındaki tesis atıklarının fiziko-kimyasal analizleri sonucu ortaya çıkan ortalama nem, TOK, UKM, kül, ısı değerleri, başlıca organik madde ve metal değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tavuk atığındaki ortalama fiziko-kimyasal analiz değerleri [55].

Parametre		Madde	% kuru mad.	Metal	% kuru mad.
Nem	% 74-79	Karbon	% 30-35	Kalsiyum	% 4-5
Top. org. karbon (%kuru madde)	% 30-35	Hidrojen	% 4-6	Potasyum	% 2-3
Organik madde (%kuru madde)	% 60-70	Azot	% 3-6	Magnezyum	% 0.4-0.6
Kül (%kuru mad.)	% 28-35	Klorin	% 0.6-0.7	Manganez	% 0.02
Üst ısı değer	13804kJ/kg kuru mad.	Fosfor	% 1-2	Çinko	% 0.02
Alt ısı değer	2664 kJ/kg kuru mad.	Sülfür	% 0.1-0.3		

Kümes hayvancılığı ürünlerinin üretimi ve tüketimi küresel olarak artma eğilimi göstermektedir. Kümes hayvancılığı endüstrisi istatistiklerine göre ABD, Çin ve Brezilya kümes hayvanı eti üretiminde liderliklerini devam ettirmektedirler. 2011 yılında her birinin sırasıyla 19900×10^3 , 18000×10^3 , 12000×10^3 ton kümes hayvanı eti üreteceği tahmin edilmekte idi. Buna göre dışkı, leş, ayak, tüy ve kan gibi binlerce ton atığın ortaya çıkmaktadır [56]. 2007 yılında toplam 4000×10^6 ton hayvansal atığın olduğu Çin`de, tavuk atıkları bu toplamın % 10`dan fazlasını oluşturmuştur [57]. İngiltere ve AB ülkelerinde ise kümes hayvancılığı endüstrisi bir yılda sırasıyla 820 ve 5500 milyon adet kuş yetiştirmektedir. Kümes hayvanlarına olan talebin artması sonucu açığa çıkan atık miktarı da artmaktadır [54].

Türkiye`deki son tarımsal sayımlara (2009) göre, 3.076.650 tane tarımsal işletme mevcuttur. Bunun yaklaşık % 70`ini hayvansal faaliyetler ile uğraşan işletmeler oluşturmaktadır. Buna göre 10.811.165 tane büyükbaş, 26.877.793 tane küçükbaş ve 234.082.206 tane de kümes hayvanı vardır. Bu hayvanlardan kaynaklanan yaş atıkların miktarı 120.887.280 tondur. Bu atıklar işletmeler için önemli bir problem olabilmekte ve düzgün bir şekilde muamele edilememektedir [11]. Türkiye`nin biyogaz enerji potansiyeli $2\ 177\ 553\ 000\ m^3$ olarak belirlenmiştir. Bu potansiyelin yaklaşık % 27`si kümes hayvanlarının atıklarından kaynaklanmaktadır [11].

3.1. Tavuk Atıkları İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Cantrell vd. [58]. kümes atıklarının diğer hayvansal atıklardan daha fazla parçalanabilir organik maddeye sahip olduğunu fakat organik azotça zengin olan bu atıkların orijinal katı içeriği (% 20-25 TKM) ile anaerobik arıtmaya tabii tutulması durumunda amonyak birikimi sebebiyle proses performansında azalma olabileceğini belirtmektedirler. Quiroga vd. [55], tavuk gübresinin kuru bazda yüksek ısıtma değerini 12052-13882 kJ/kg ve yaş bazda alt ısıtma değerini 2664 kJ/kg olarak belirlemişlerdir.

% 10 TKM içeriğe sahip tavuk atıklarından mezofilik şartlarda metan üretiminin stabil olduğu, metanojen fazının 250 mg/L serbest amonyak konsantrasyonuna kadar sürdüğü tespit edilmiştir. Organik azotun amonyak ve amonyuma dönüşüm verimi birçok denemede % 62 ile % 80 arasında bulunmuştur [59].

Başka bir çalışmada ham tavuk atıklarından mezofilik koşullarda (37°C) 254 günlük alışma sürecinden sonra metan elde edilmiştir. Hesaplanan 8-14 g NH₃/kg

TA gibi yüksek amonyak varlığına rağmen, toplam 4.4 L/kg TA (31 ml/g UKM) hacminde metan üretilmiştir. Yüksek amonyak seviyelerinde ve yüksek TKM (% 25) içeriğinde metanojenik bakterilerin yüksek amonyak konsantrasyonuna alıştığı gözlemlenmiştir [60].

Salminen ve Rintala [61] HBS`nin ve yükleme oranının, 31°C`de işlem gören yarı sürekli beslemeli bir reaktörde, tavuk mezbahası atıksularının arıtımı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Anaerobik sistemin, 0.8 kg UKM/m³-gün organik yükleme seviyesine kadar ve 50-100 günlük HBS aralığında fizibil olduğu ve spesifik metan oluşumunun da 0.52-0.55 m³/kg UKM gibi yüksek değerlerde gerçekleştiği bulunmuştur. 1.0-2.1 kg UKM/m³-gün yüklemelerde ve 25-13 gibi daha kısa HBS`de, prosesin aşırı yüklenmeden kaynaklanan kısa ve uzun zincirli UYA birikmesinden dolayı inhibe olduğu ve metan oranının düştüğü gözlemlenmiştir. Salminen ve Rintala [61] başlangıçta az miktarda bulunan amonyağın reaktör çıkış suyunda, toplam azotun % 55-65 seviyesine (3.8 g/L) ulaştığını belirlemişlerdir. TKM ve UKM giderimlerinin ise sırasıyla % 76 ve % 64 oranında olduğu tespit edilmiştir.

CSTR çıkışlı tavuk atığı atıksuyu, 35°C`de, anaerobik granüler çamur yataklı 12.3 L`lik bir reaktörde, amonyak inhibisyonunun etkisi araştırılmıştır [62]. 1.5-3.5 kg KOİ/m³-günlük organik yüklemelerde ve 1.5 günlük HBS`de maksimum biyogaz üretimi 1.2 m³/m³-gün olarak ve TKOİ giderimi % 70-80 aralığında gerçekleştirilmiştir. Fakat toplam amonyak azotu (TAA) birikiminin metanojenezis fazında inhibisyona sebep olduğu, çKOİ/TAA oranının bu inhibisyonda anahtar rol oynadığı, pH=8.5-9 aralığında çKOİ/TAA eşik değerinin 2.4 (TAA:1250 mg/L) olduğu Liu vd. [62] tarafından bulunmuştur.

Amonyağın proses üzerindeki etkisinin araştırılması için, tavuk gübresi ile sentetik atıksuya NH₄Cl ilave edilmiştir [63]. 2-10 g/L (0.5-2.6 g NH₄-N/L) arasındaki NH₄Cl konsantrasyonlarında biyogaz ve metan oluşumunun etkilenmediği, fakat 10-30 g/L NH₄Cl konsantrasyonlarında biyogazda % 50-60 ve metanda % 80-90 azalma olduğu gözlemlenmiştir. 30 g NH₄Cl/L (7.8 g NH₄-N/L) konsantrasyonu üzerinde bütün metanojenik bakteri türlerinde belirli bir azalma olduğu, 50 g NH₄Cl/L ve üzeri konsantrasyonlarda ekleme yapılması durumunda da sistemin geri dönülemez şekilde inhibe olduğu belirtilmiştir [63].

Gelegenis vd. [64] tarafından sürekli karışimli mezofilik (35°C) bir CSTR, seyreltilmiş tavuk gübresi ile peyniraltı suyunun yarı sürekli beslemelerinde, herhangi bir kimyasal ilavesi yapılmadan çalıştırılmıştır. Peyniraltı suyunun düşük KOİ değerine bağlı olarak, karışıma hacimsel olarak % 50 oranında eklenmesine kadar, biyogaz oluşumunda (L/kg UKM) herhangi bir değişim görülmemiş, bu oranın üzerinde pH ve biyogaz oluşumlarında azalmalar gözlemlenmiştir. Gelegenis vd. [65] zeytin atıksuları ile seyreltilmiş tavuk atıksularının farklı oranlarının biyogaz üretimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmalar, mezofilik şartlarda CSTR`de gerçekleştirilmiş, hacimsel olarak % 30 zeytin atıksuyu miktarına kadar biyogaz oluşumunda olumlu değişimler tespit edilmiştir. Zeytin atıksularının besleme atığındaki oranı % 30 (v/v)`dan fazla olduğu durumlarda ise biyogaz veriminde azalmalar olduğu görülmüştür. Sürekli tam karışimli proseste 18 günlük HBS`nde yapılan çalışmalarda % 30`luk karışımdaki besleme atığının KOİ`si 88 g O₂/L, organik yükleme miktarı 4.84 g UKM/L-gün olurken, % 65 metan içeriğiyle 1.53 L/L-gün biyogaz üretimi sağlanmıştır [65].

Anaerobik proseste optimum besleme içeriği ve C/N oranı baz alınarak büyükbaş hayvan atıkları, tavuk atıkları ve buğday sapları, metan üretim miktarının artırılması amacıyla ko-fermantasyona tabi tutulmuştur [66]. Ko-fermantasyon, atıkların tek başına besleme olarak kullanımından daha verimli olmuştur. Kararlı pH, düşük TAA ve serbest amonyak azotu konsantrasyonlarında 25/1-30/1 arasındaki C/N oranının proses performansı açısından iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. En yüksek metan üretim potansiyeli 40:60 (büyükbaş hayvan atığı:tavuk atığı) oranında elde edilmiştir [66].

4. ZEOLİT VE ÖZELLİKLERİ

Doğal zeolitler, aktif veya sönmüş volkanların yakınlarındaki kayalarda ve taşlarda bulunurlar. Doğada çok miktarda rezervi ve değerli özellikleri olduğu için, farklı endüstriyel ve tarımsal teknolojilerde ve kirlilik kontrolü alanlarında uygulama potansiyeli vardır. Bunlardan dolayı bilim çevrelerinin büyük ilgisini çekmektedir [67]. Zeolitler genel olarak, üç boyutlu mikroporoz olup, silisyum, alüminyum ve oksijen içeren katı kristalin yapıdadırlar. Porlarında katyonlar ve su mevcuttur [68].

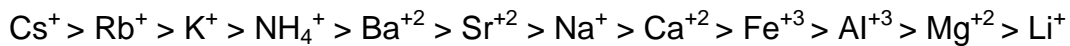
Zeolitler bünyelerinde suyu tutabildikleri gibi, geri dönüştürülebilir şekilde uzaklaştırabilirler. Uygun büyüklükteki molekülleri adsorbe ederler (adsorpsiyon özelliği veya molekül eleği gibi davranma özelliği). İçerdikleri katyonları yapılarında önemli bir değişiklik olmayacak şekilde değiştirebilirler (iyon değiştirici özellik). Zeolitler bu özellikleri dolayısıyla, evsel ve endüstriyel atıksularda adsorpsiyon, ayırma, iyon değiştirme, amonyak uzaklaştırılması, radyoaktif atıklardan sezyum ve strosyumun uzaklaştırılması, endüstriyel atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, hayvansal atıklardan kokunun uzaklaştırılması, kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılması gibi endüstriyel, tarımsal ve kirlilik önleme gibi uygulamalarda kullanılırlar [67].

Zeolit minimum kanal ve por çapı 3-10 Å (1 Angstrom = 10^{-10} m = 0.1 nm) arasında değişmekle birlikte, ortalama yüzey alanı $24.9 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'dir. Düşük hacimsel yoğunluğa, yüksek değiştirme ve adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Zeolitlerin genel olarak kimyasal yapısını temsil eden ampirik formül $M_{2/n}O \cdot Al_2O_4 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ şeklinde olup, x her zaman 2 veya daha büyük, M ise katyonun değerliğidir. Doğal zeolitlerin türlerinin çeşitliliği, dört üçgen yüzlü SiO_4 ve AlO_4 'ün boşlukta bir, iki veya üç noktadan bağlantı kurmalarının farklılığından ve kanallarda yer alan diğer iyonların farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Bu dört üçgen yüzlü oksijenler (SiO_4 , AlO_4) birleşerek zeolitlerdeki boşlukları ve kanalları meydana getirirler. Yapılarına ve Si:Al oranlarına göre farklı mineralojik kompozisyona sahip yaklaşık elli çeşit doğal zeolit bulunmaktadır [67]. En çok rastlanan zeolit türleri Çizelge 4.1`de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Zeolit türleri ve Si:Al oranları [67].

Zeolit Türü	Si:Al oranı aralığı	Zeolit Türü	Si:Al oranı aralığı
Analcite	1-3	Ferrierite	3.79-6.14
Clinoptilolite	2.92-5.04	Heulandite	2.85-4.31
Chabazite	1.43-4.18	Laumontite	1.95-2.25
Edingtonite	1-2	Mordenite	4.19-5.79
Erionite	3.05-3.99	Natrolite	1.5
Faujasite	1-3	Phillipsite	1.45-2.87
Stibillite	2.5-5	Wairakite	2

Zeolitin kontakt halinde olduğu sulu ortam içerisinde dengede olduğunu varsayarsak, iyon değişirme uygulamalarında üç ana özellik önem kazanmaktadır: bunlar değişim kinetiği, iyon değişirme kapasitesi ve katyon seçiciliğidir. Doğal zeolitler, yüksek iyon değişirme kapasitesine ve seçiciliğe sahip olan ve doğal çevre ile uyum gösteren en önemli inorganik katyon değiştiricilerdir. Doğal zeolitlerden Klinoptilolit, açık bir yapıya sahip olup hacminin yaklaşık % 35'i porlardan oluşmaktadır. Genel olarak, AlO_4 ve SiO_4 tetrahedralardan, kanal ve kaviteyonlardan oluşan klinoptilolit, su almış üç boyutlu bir aliminyum-silikat kristalidir ve $(Na_2, K_2, Ca, Mg)_3 [(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$ formülü ile ifade edilir. Si^{+4} ile Al^{+3} 'ün izomorfik olarak yer değiştirmesi esnasında eksi yük meydana gelir ve bu negatif yük, su molekülleri eşliğinde Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi değiştirilebilir katyonlar ile telafi edilir. Doğada Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} ile birlikte bulunan klinoptilolit katyon seçicilik sırası, aşağıdaki gibidir. Seçicilik sıralamasında önde olan katyonlardan biri de NH_4^+ dur [69, 70, 71, 72, 73].



Katyonun doğasına, ortam sıcaklığına, pH'a, çözeltideki katyon konsantrasyonuna ve zeolitin özelliklerine göre değişebilen katyon değişim kapasitesi (KDK), 330 mol C mol⁺/kg klinoptilolit kapasitesine kadar çıkabilmektedir. Bu yüksek KDK'ne göre klinoptilolitler sulu çözeltilerdeki katyonları çok iyi şekilde bağlayabilecek özelliğe sahiptirler. İyon değişiminde en önemli iki faktör sıcaklık ve pH'tır. Sıcaklığın ve pH'ın artışıyla beraber iyon değişimi de artmaktadır [72].

Bu çalışmada klinoptolit kullanıldığı için Türkiye`de ve dünyada bulunan klinoptolit çeşitleri ile ilgili özellikler Çizelge 4.2`de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Klinoptolitin içeriği [70, 71, 73, 74, 75, 76].

Menşei	Batı Anadolu Klinoptolit	Doğantepe (Amasya) Klinoptolit	Gördes(Manisa) Klinoptolit	Castilla (Küba) Klinp.	Vranje (Yugoslavya) Klinoptolit	
İçerik	% Ağırlık					
SiO ₂	74.4	70.27	65.19	72.09	76.51	65.28
Al ₂ O ₃	11.5	12.90	12.93	13.61	13.80	12.57
Fe ₂ O ₃	1.1	1.38	1.45	1.91		1.35
K ₂ O	5.0	1.49	3.99	3.49	1.91	1.30
MgO	0.5	1.71	1.39	1.58	1.16	0.88
Na ₂ O	0.6	3.21	0.92	0.69	0.48	1.25
CaO	2.0	2.05	1.99	2.64	4.16	4.11
TiO ₂	0.1	0.19	-	0.1		
MnO ₂	<0.001	0.02		0.07		
P ₂ O ₅	0.02	0.04		0.06		
H ₂ O			12.1			13.6
Yanma kaybı (1000°C)	5.85	6.57		3.45		
KDK(meq/g zeolit)	0.95–1.4	2.29	2.41			
Yoğunluk(kg/m ³)	900–1100		1800			

4.1. Zeolitlerin Anaerobik Arıtmada Kullanımı

Anaerobik arıtma için kullanılan ve NH₄⁺ içeriği zengin olan organik çamura, inorganik katkı maddelerinin eklenmesinin metan üretimine etkilerinin araştırıldığı çalışmada, katkı maddeleri olarak mordenite, klinoptilolit, zeolite 3A ve 4A zeolitleri kullanılmıştır. Zeolit 3A hariç diğer zeolitlerin eklenmesi, NH₄⁺ konsantrasyonu 1150 mg/L olan organik çamurdan, belirli miktarda NH₄⁺ giderimi sağlamıştır. Doğal mordenite kullanımı ile 4500 mg/L gibi yüksek bir NH₄⁺ konsantrasyonuna

sahip organik çamurda anaerobik olarak metan üretiminde artış gözlemlenmiştir [77].

Montalvo vd. [67], doğal zeolitin, gerçek ve sentetik domuz atıksuyunun anaerobik arıtımında, verim üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Kesikli deneylerde zeolit partikül çapı 1 mm büyüklüğe kadar kullanılmıştır. Arıtmada kullanılan zeolit miktarları 0.05-0.3 g/g UKM aralıklarında değişmiş olup, optimum miktar 0.1 g zeolit/g UKM olarak belirlenmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda (0.2-10 g zeolit/L atıksu) doğal zeolitin eklenmesinin domuz atıksularının arıtılması üzerindeki etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, 27-30°C sıcaklıkta kesikli deneyler yapılmıştır. 2 ve 4 g /L dozlarında zeolit ilavesi ile, KOİ giderimi ve metan üretim oranı kinetik sabitlerinin yükselmesi sağlanarak, domuz atıksularının (UYA:5260 mg/L, amonyak azotu:410 mg/L) arıtılmasında iyileşme kaydedilmiştir. Maksimum metan üretimi 2 g zeolit/L ilavesinde gerçekleşirken, 6g zeolit/L ilavesinden sonra metan üretiminin olumsuz etkilendiği ve 10 g zeolit/L`den sonrada prosesin inhibe olduğu belirlenmiştir [78].

Domuz atıksularının termofilik (55°C) anaerobik arıtılmasında, farklı doğal zeolit konsantrasyonlarının metan üretimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Düşük organik yük ve yüksek organik yük olmak üzere iki farklı OYO`nın kullanıldığı çalışmalarda, 0, 4, 8 ve 12 g/L dozlarında zeolit eklemesi yapılmıştır. Metan üretimi kesinlikle 8 ve 12 g/L zeolit konsantrasyonlarında daha yüksek olduğu ve zeolit kullanılan reaktörlerde BOİ ve UKM gideriminin, zeolit kullanılmayan reaktörlere göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir [79].

Wang vd. [80] sabit zeolit yataklı biyoreaktörde amonyumca zengin (3770 mg/L) domuz atıksularından, 35°C sıcaklıkta, 178.5 ml CH₄/gUKM ile zeolitsiz reaktöre göre iyi bir performans sergilediği belirtilmiştir. Zeolitli biyoreaktörün başlangıç aşamasının diğerine göre daha kısa olduğu, metan üretim oranının iki kat fazla olduğu ve daha fazla KOİ giderdiği görülmüştür. Ayrıca amonyumun mikroorganizmalar için tutunum yüzeyi sağladığı belirtilmiştir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, tavuk atıklarından iki aşamalı anaerobik sistemde biyogaz üretim potansiyeli araştırılmıştır. İki aşamalı sistemde, birinci aşama olan asidojen reaktörü mezofilik sıcaklıkta, ikinci aşama olan metanojen reaktörü ise termofilik sıcaklıkta işletilmiş olup, faz ayrımının sistem performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, tek aşamalı ve iki aşamalı sistemler, aynı besleme koşulları sağlanarak birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Tavuk atıkları ile yapılan çalışmalarda, atıktaki yüksek amonyak içeriğinin, anaerobik arıtma üzerinde inhibisyon etkisi yarattığı belirtilmektedir [28, 53, 63]. Bu etkinin ortadan kaldırılması veya azaltılması amacı ile termofilik metanojen reaktörüne zeolit (klinoptolit) eklenmiş ve sistem performansları karşılaştırılmıştır.

Bunun için öncelikle, tavuk atıklarının temini, özelliklerinin belirlenmesi ve beslemeye hazırlanması ile reaktörlerin işletmeye alınması ve termofilik koşullara alıştırılması çalışmaları yapılmıştır. Daha sonraki çalışmalar aşağıda belirtilen iki bölüm halinde sürdürülmüştür.

1. Tek ve iki aşamalı reaktörlerin farklı hidrolik bekleme sürelerinde, performanslarının karşılaştırılması.
2. Farklı organik yükleme oranlarında iki aşamalı sistemin performanslarının incelenmesi, zeolitin, sistem performansı üzerindeki etkisinin araştırılması.

5.1. Çalışmada Kullanılan Tavuk Atıklarının Temini, Özellikleri ve Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan tavuk atıkları, Ankara, Çubuk İlçesi, Karaağaç Köyü`nde bulunan, 700 bin yumurta tavuğu ve 150 bin civciv tavuğu kapasiteye sahip TÜREM Yumurta Üretim Çiftliği`nden elde edilmiştir. Tesiste günlük oluşan 115-120 ton tavuk atığı konveyör bant ile belirli bir yerde toplanıp iki günde bir gübre üretim tesisine taşınmaktadır. Çiftlikten alınan ham tavuk atıkları, temin edilir edilmez gerekli analizleri laboratuvarında yapılmıştır. Reaktörlerde kullanılan aşı çamuru ise ASKİ`nin Tatlar Atıksu Arıtma Tesisi`nde, mezofilik şartlarda çalışan anaerobik çamur çürütme tanklarından elde edilmiştir. Tavuk atığının ve anaerobik aşı çamurunun su muhtevası, toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM) ve kül miktarları Çizelge 5.1`de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Ham tavuk atığı ve aşı çamuru karakteristik özellikleri.

Parametre	Ham Tavuk Atığı	Anaerobik Aşı Çamur
Su muhtevası (% ağırlık)	% 76.3	% 98.3
% Toplam Katı Madde (TKM) (% ağırlık)	% 23.7	% 1.75
% Uçucu Katı Madde (UKM) (% ağırlık)	% 55	% 55-60
Kül muhtevası (% ağırlık)	% 45	% 40-45
TKOİ (LCK 114)	177800 mg/L	
ÇKOİ (LCK 114)	36600 mg/L	
Nitrat (LCK 339)	268 mg/L	
Çözünmüş Nitrat (LCK 339)	64 mg/L	
Amonyum (LCK 302)	3820 mg/L	
Çözünmüş Amonyum (LCK 302)	3100 mg/L	
pH	7.45	7.5

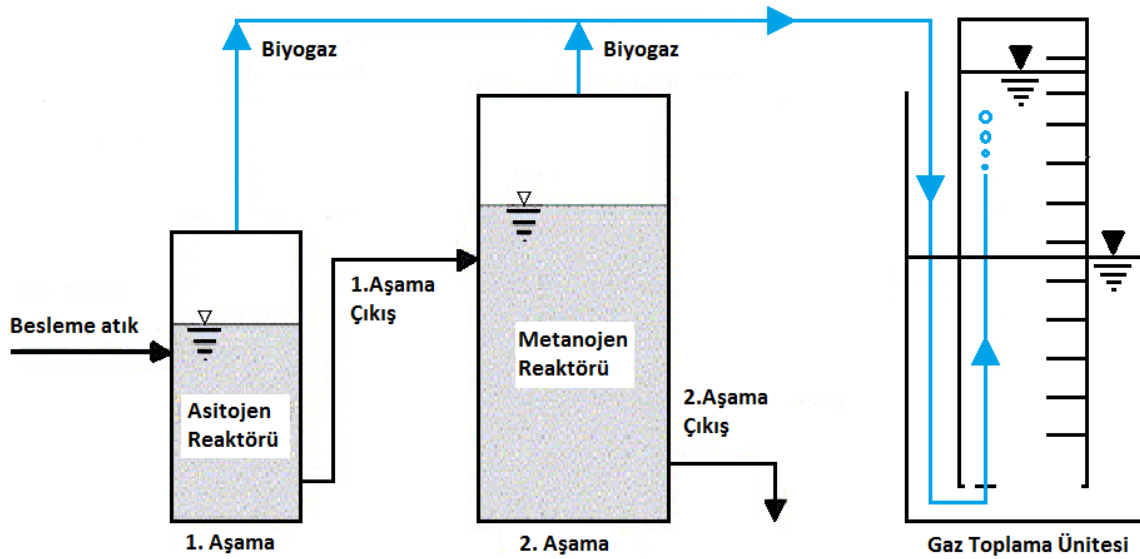
Ham tavuk atığının karakteristik özellikleri belirlendikten sonra, TKM`si % 10 olacak şekilde seyreltilmiştir. Daha sonra % 10 TKM oranına sahip atıktaki büyük partiküller blender vasıtasıyla belirli miktarda küçültülmüş ve atık homojen hale getirilmiştir. Besleme hortumlarını tıkaması muhtemel yumurta kabuğu parçacıkları, tavuk tüyü parçacıkları vb. maddeler atıktan el ile veya açıklık çapı 1 mm olan elek ile ayrıştırılıp, uzaklaştırılmıştır. (% 10 TKM ve % 5-6 UKM`ne sahip atıklar 1 L`lik plastik şişelere doldurularak, kullanılıncaya kadar -18°C`deki buzlukta saklanmıştır.) Daha sonra atıklar, istenilen % TKM veya % UKM konsantrasyonuna göre seyreltilerek reaktörlere beslenmiştir.

5.2. Deneysel Düzenekler

Bu çalışmada, yarı kesikli beslemeli (24 saat aralıklarla) tek ve iki aşamalı anaerobik reaktör sistemlerinde, tavuk atıklarından biyogaz üretilmesi konusu çalışılmıştır. Farklı HBS (16, 12 ve 8 gün) ve farklı OYO (% 1.8, % 2.3, % 3.25 % 4.1 ve % 5.85 UKM) ile çalıştırılan reaktörlerde, biyogaz üretim potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca ikinci aşama olan termofilik metanojen reaktörüne eklenen farklı zeolit-klinoptilolit konsantrasyonlarının (10, 20, 30 g/L) sistem performansı

üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 5.1`de iki aşamalı anaerobik sistemde biyogaz üretiminin şematik gösterimi yer almaktadır.

Deneyisel çalışmalarda 1 L, 2 L, 2.5 L ve 5 L`lik (New Brunswick Scientific BioFlo 110) çalışma hacimlerine sahip toplam dört farklı reaktör kullanılmıştır. Toplam hacimleri 1.2 L, 2.3 L, 3 L ve 7 L olan reaktörlerde atık besleme/atık çekme için bir giriş, gaz çıkışı için de ayrı bir çıkış vardır. Birinci bölümde kullanılan reaktörlerde, tek aşamalı olan reaktör (2.5 L), R ile, iki aşamalı olan reaktörler, RA (asitojen reaktörü - 1 L) ve RM (metanojen reaktörü – 5 L) olarak adlandırılmıştır. İki tane iki aşamalı sistemin kullanıldığı ikinci bölümde ise reaktörler RA reaktörü çıkışı, RM₁ (2 L) ve RM₂ (2.5 L) olan iki farklı metanojen reaktörüne beslenmiştir. 5 L`lik reaktör hariç diğer üç reaktörün ısıtılması ve karıştırılmasında Velp marka, Are model manyetik ısıtıcı/karıştırıcı kullanılmıştır. Çalışma hacmi 5 L olan reaktörün ısıtılması, etrafındaki su ceketini ile sağlanırken, karıştırılması ise mekanik pedallı karıştırıcı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1. İki aşamalı anaerobik sistem ve biyogaz toplama sisteminin şematik gösterimi.

Reaktörlerin anaerobik ortamda kalmasını teminen gaz çıkış yerlerinden ve kapak kısımlarından, gaz toplama hortumlarından gaz sızıntısı olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bunun için reaktörlere belirli miktarda CO₂ veya biyogaz basılarak gaz toplama ünitesinde aynı miktar gazın elde edilip edilmediği gözlemlenmiştir. Reaktörlerin örnek resimleri sırasıyla Şekil 5.2, 5.3, ve 5.4`de gösterilmektedir.



Şekil 5.2. RA (1 L) birinci aşama asitojen reaktörü ve gaz toplama sistemi.



Şekil 5.3. RM (7 L-Biofilo 110) ikinci aşama metanojen reaktörü.



Şekil 5.4. Termofilik RM₁ (2.5 L) ve RM₂ (2 L) metanojen reaktörleri, manyetik ısıtıcı ve gaz toplama sistemi.

Reaktörlerde oluşan biyogaz, reaktördeki gaz basıncının artması dolayısıyla, çapı 0.5-0.7 cm aralığında değişen hortumlardan kendiliğinden geçerek, suyun yer değiştirmesi prensibi ile hacmi 1-3 L aralığında değişen mezürlerde toplanmıştır. Reaktörlerden, gaz toplama ünitesine bağlanan hortumların hava veya gaz kaçırmadığının kontrolü yapılmıştır. Reaktörlerde oluşan biyogazın toplanması ile ilgili düzenek Şekil 5.5`de gösterilmektedir. Düzeneklerde yapılan gaz ölçümleri STP`ye getirilmiştir.



Şekil 5.5. Suyun yer değiştirmesi esasına dayanan biyogaz toplama sistemi.

5.3. Reaktörlerin İşletmeye Alınması

R tek aşamalı reaktörü ve RM metanojen reaktöründe ayrı ayrı biyokütle oluşabilmesi amacıyla, her iki reaktör de geçici bir süre için tek aşamalı olarak işletmeye alınmıştır. Bunun için R'ye Ankara Tatlar AAT'den alınmış olan anaerobik aşı çamurundan 1.25 L ve % 1.2 UKM'ye sahip tavuk atığından da 1.25 L konularak toplamda 2.5 L çalışma hacmiyle işletmeye alınmıştır. Benzer şekilde, RM de, aynı anaerobik aşı çamurundan 2.5 L ve % 1.2 UKM'ye sahip tavuk atığından da 2.5 L konularak, toplamda 5 L çalışma hacmiyle işletmeye alınmıştır. Anaerobik aşı çamuru mezofilik şartlara uyum sağlamış olduğu için, reaktörler öncelikle $36\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında işletmeye alınmıştır. Daha sonra biyokütlenin termofilik şartlara uyum sağlayabilmesi için, reaktörlerin sıcaklığı hergün 2°C arttırılarak, bir hafta sonra $53\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklık koşullarına getirilmiştir. Başlangıç aşamasında reaktörlerdeki $\text{pH}=7.45$ iken bir hafta sonunda $\text{pH} 7.85$ 'e çıkmıştır. İlk 2-3 gün içinde reaktörlerde biyogaz oluşmuş olsada, daha sonraki günlerde biyogaz oluşumu tamamen durmuştur. R ve RM reaktörlerinde, 10-12 gün sonra düzenli olarak tekrar gaz üretimi başlamıştır. Reaktörlerden düzenli şekilde gaz çıkışı gözlemlendikten sonra, her iki reaktörden de alınan bir miktar çamur (biyokütle), RA (asitojen reaktörü) ya çalışma hacmine kadar eklenip, RA mezofilik sıcaklıkta işletmeye alınmıştır. Her üç reaktörde işletmeye alındıktan sonra R tek aşamalı olarak, RA ve RM birlikte iki aşamalı olarak işletilmiştir.

5.4. Deneysel Tasarım

Birinci aşama reaktörler mezofilik ($36\pm 2^{\circ}\text{C}$) sıcaklık aralığında, ikinci aşama reaktörler ise termofilik ($53\pm 2^{\circ}\text{C}$) sıcaklık aralığında çalıştırılmıştır. Reaktörlerdeki pH değerleri günlük olarak takip edilmiş olup, herhangi bir pH düzenleyici kullanılmamıştır. pH değişimleri günlük olarak kaydedilmiştir.

Yüksek karıştırma hızları ise mikroorganizmalar üzerinde stres yarattığı için biyogaz oluşumunu olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle reaktörlerdeki karıştırma hızı 80-110 rpm arasında tutularak partikül maddelerin çökmesi engellenmiş ve organik madde ile biyokütle teması sağlanmıştır.

Bu çalışmada, reaktörlerin farklı HBS, OYO ve farklı zeolit konsantrasyonlarında biyogaz üretim miktarları araştırılarak optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır.

İki bölüm halinde yapılan deneylerde, toplam yedi set deneysel çalışma yapılmıştır. Birinci bölüm üç, ikinci bölüm dört setten oluşmaktadır.

5.4.1. Birinci Bölüm

Birinci bölüm üç setten oluşmaktadır. Bir tane tek aşamalı ve bir tane iki aşamalı sistem kullanılmıştır. Hidrolik bekleme sürelerinin performans üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla karşılaştırılma yapılmıştır. Buna göre bu bölümdeki çalışma planı aşağıda belirtilmektedir.

Birinci sette % 1.8 UKM içeriğine sahip atıklar, tek aşamalı R (2.5 L)'ye 16 gün HBS (1.12 g UKM/L-gün) ile beslenmiştir. Eş zamanlı olarak RA-RM (1L-5L) iki aşamalı reaktör sistemi de, 16 gün HBS ve aynı atık konsantrasyonu ile beslenmiştir. Burada RA'ya % 1.8 UKM içerikli ham atık, RM'ye de RA'dan alınan atıklar beslenmiştir.

İkinci sette % 1.8 UKM içeriğe sahip atıklar, tek aşamalı R'ye 12 gün HBS (1.65 g UKM/L-gün) ile beslenmiştir. Eş zamanlı olarak RA-RM iki aşamalı reaktör sistemi de, 12 gün HBS ve aynı atık konsantrasyonu ile beslenmiştir. Burada RA'ya % 1.8 UKM içerikli ham atık, RM'ye de RA'dan çekilen atıklar beslenmiştir.

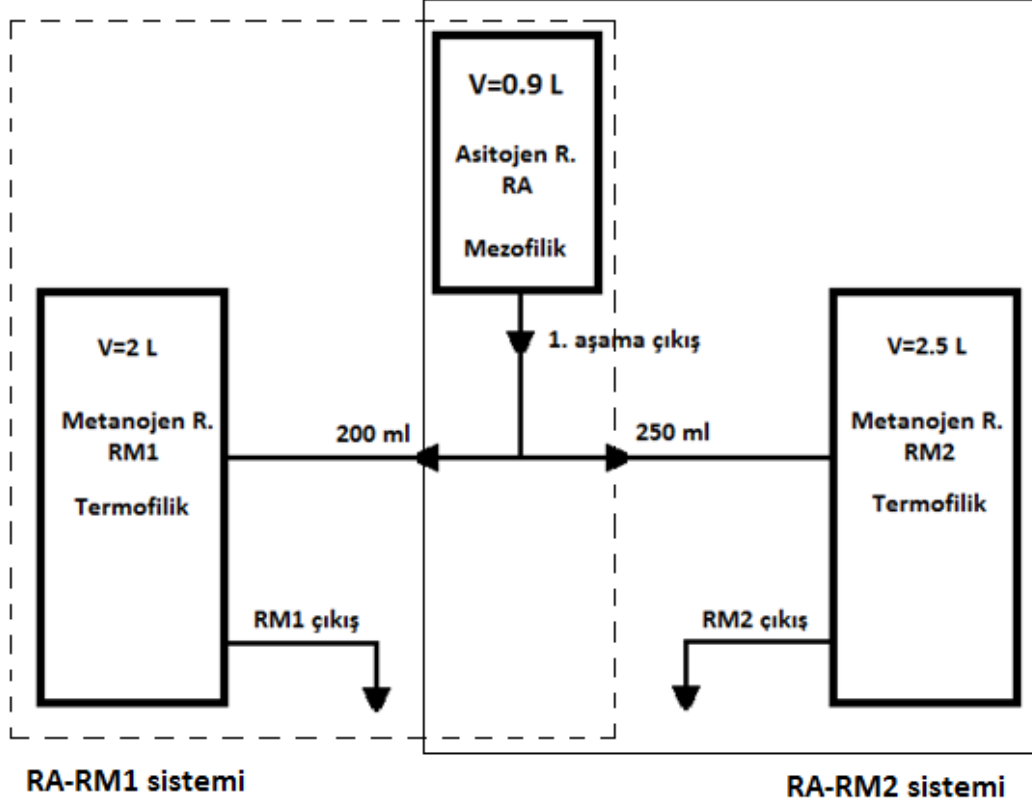
Üçüncü sette % 1.8 UKM içeriğine sahip atıklar, tek aşamalı R'ye 8 gün HBS (2.24 g UKM/L-gün) ile beslenmiştir. Eş zamanlı olarak RA-RM iki aşamalı reaktör sistemi de, 8 gün HBS ve aynı atık konsantrasyonu ile beslenmiştir. Burada RA'ya % 1.8 UKM içerikli ham atık, RM'ye de RA'dan çekilen atıklar beslenmiştir.

Birinci bölümü oluşturan setlerde, tek aşamalı ve iki aşamalı sistemlerin biyogaz üretim performansları karşılaştırılmış ayrıca daha sonra yapılacak çalışmalarda kullanılacak en uygun HBS belirlenmeye çalışılmıştır.

5.4.2. İkinci Bölüm

İkinci bölümde ortak asit reaktöründen sonra işletilen iki metanojen reaktöre farklı oranda UKM ve TKM içeren tavuk atıkları beslenmiştir. Bu bölüm dört setten oluşmaktadır. Bu bölümde RA; asitojen reaktörü olarak (0.9 L), RM₁; birinci metanojen reaktörü olarak (2 L), RM₂; ikinci metanojen reaktörü (2.5 L) olarak kullanılmıştır. İkinci bölümde RA 2 günlük HBS ile RM₁ ve RM₂ 10 günlük HBS ile çalıştırılmıştır. RM₁ ve RM₂ reaktörlerinin hacimleri farklı olmakla beraber, yükleme değerlerine bağlı olarak HBS'lerinin aynı olması sağlanmıştır.

RA`ya her gün 450 ml atık beslenmiştir. RA`dan çıkan atıklar, hacimleriyle orantılı olarak RM₁ reaktörüne 200 ml ve RM₂ reaktörüne de 250 ml olarak beslenmiştir. Böylece her iki reaktör grubu da aynı atık ve aynı HBS ile işletilmiştir. Bu durum Şekil 5.6`da belirtilmektedir.



Şekil 5.6. RA-RM₁ ve RA-RM₂`nin işletme yöntemleri.

İkinci bölümün birinci setinde RA-RM₁ ve RA-RM₂ iki aşamalı iki reaktör grubu devreye sokularak, her iki aşamalı reaktör sistemine de eş zamanlı olarak, % 2.5 UKM içeren atıklar, 12 günlük HBS (2.17 g UKM/L-gün) ile, ikinci bölümün ikinci setinde aynı iki aşamalı reaktör sistemlerine, % 3-3.2 UKM içeren atıklar, 12 günlük HBS (2.62 g UKM/L-gün) ile, ikinci bölümün üçüncü setinde iki aşamalı reaktör sistemlerine, % 4.1 UKM içeren atıklar, 12 günlük HBS (3.42 g UKM/L-gün) ile, ikinci bölümün dördüncü setinde de iki aşamalı reaktör sistemlerine, % 5.9 UKM içeren atıklar, 12 günlük HBS (4.67 g UKM/L-gün) şartlarında beslenmiştir. Bütün deney setlerinin işletme koşulları Çizelge 5.2`de gösterilmektedir.

Çizelge 5.2. Deney setlerinde reaktörlerin işletme koşulları.

	Setler	Kullanılan Reaktörler			HBS (gün)	Besleme atığının TKM ve UKM oranı		Org. Mad. Yük. Mik. (g UKM/L-gün)	Zeolit Kul. (g/L)
		Tek aşama	İki aşamalı			%TKM (k/k)	%UKM (k/k)		
			Asitojen	Metanojen					
1. Bölüm	1.Set	R	RA	RM	16	% 3	% 1.8	1.12	-
	2.Set	R	RA	RM	12	% 3	% 1.8	1.65	-
	3.Set	R	RA	RM	8	% 3	% 1.8	2.24	-
2. Bölüm	1.Set	-	RA	RM ₁	12	% 3.8	% 2.3	2.17	-
		-	RA	RM ₂	12	% 3.8	% 2.3		-
	2.Set	-	RA	RM ₁	12	% 4.2	% 3.25	2.62	-
		-	RA	RM ₂	12	% 4.2	% 3.25		5-10
	3.Set	-	RA	RM ₁	12	% 5.5	% 4.1	3.42	-
		-	RA	RM ₂	12	% 5.5	% 4.1		10-20
	4.Set	-	RA	RM ₁	12	% 8.25	% 5.9	4.67	-
		-	RA	RM ₂	12	% 8.25	% 5.9		20-30

Reaktörler ; R: 2.5 L`lik tek aşamalı reaktör, RA: 1 L`lik asitojen reaktörü, RM: 5 L`lik metanojen reaktörü, RM₁:2 L`lik metanojen reaktörü, RM₂: 2.5 L`lik metanojen reaktörü.

Çalışmada substrat olarak kullanılan tavuk atıklarının organik ve inorganik azot miktarının yüksek olması, ayrıca C/N oranının 20`nin altında olması gibi sebepler, özellikle termofilik reaktörlerde serbest NH₃ ve çözülmüş NH₄⁺ birikimine neden olmaktadır. Bu yüzden kation değişim kapasitesi yüksek olan zeolit-klinoptolit ikinci bölüm çalışmaları devam ederken, ikinci setten itibaren RM₂`ye eklenerek, sistem performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Doğantepe (Amasya) zeoliti, Glen Creston marka halkalı öğütücü ile toz haline getirilmiştir. Şekil 5.7`de zeolit-klinoptolit örnekleri gösterilmektedir. Safsızlıklarından arınması amacıyla bir gün boyunca saf suda bekletilen toz zeolit daha sonra etüvde kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 5.7. Çalışmada kullanılan toz zeolit ve çapı 0.8-1.5 cm aralığında değişen zeolit taşları.

İkinci bölümün ikinci setinde, RM_2 ikinci aşama reaktöre 12.5 - 25 g (5-10 g/L) aralığında zeolit eklenerek deneyler sürdürülmüştür. Proses parametrelerinde (pH, biyogaz miktarı) her hangi bir değişiklik gözlenmeyince, ikinci setin 20. gününden itibaren RM_2 'deki zeolit konsantrasyonu 20 g/L'ye çıkarılmıştır. Bunun için reaktöre 25 g toz zeolit eklenmiştir.

Daha sonra ikinci bölüm üçüncü set boyunca, RM_2 ikinci aşama reaktördeki zeolit konsantrasyonu 20 g/L olarak sabit tutulmuştur. Bunun için, RM_2 'den her gün uzaklaştırılan atığın içerisindeki zeolit miktarı kadar RM_2 'ye her gün zeolit eklenmiştir. İkinci bölümde, dördüncü setin 13. gününden itibaren RM_2 'deki zeolit konsantrasyonu 30 g/L'ye çıkarılmıştır. Çalışmalar, RM_2 reaktöründe yüksek zeolit konsantrasyonundan dolayı karıştırma problemi oluşana kadar sürdürülmüştür.

5.5. Yapılan Analizler ve Analiz Yöntemleri

Ham tavuk atıklarının su muhtevası, TKM, UKM analizleri yapılmıştır. Ayrıca 1. aşama ve 2. aşama reaktör çıkış atıklarında düzenli olarak TKM, UKM, pH, sıcaklık, amonyum ve organik asit analizleri yapılmıştır. Üretilen biyogaz miktarı her gün ölçülmüş ve standart sıcaklık ve basınç, (STP:25°C ve 1 atm, [81]) koşullarına dönüştürülmüştür. Oluşan biyogazın metan içeriği de sıklıkla ölçülen parametreler arasında yer almıştır.

5.5.1. Sıcaklık ve pH Ölçümü

Sıcaklık ve pH ölçümü, reaktörlere atık beslemesi yapılmadan önce, reaktörlerden çekilen atıksularda günlük olarak yapılmıştır. Reaktörlerden çekilen atıksular zaman kaybetmeden plastik bir erlene boşaltılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve pH problemleri numuneye daldırıldıktan sonra, pH metre üzerindeki değerler sabitleninceye kadar beklenmiştir. Ölçümler Jenway marka 370 model portatif pH metre ile yapılmış olup, pH metre haftada bir kez kullanma klavuzunda belirtildiği gibi kalibre edilmiştir.

5.5.2. Biyogaz Ölçümleri

Üretilen biyogaz miktarı, reaktörlere atık beslemesi yapılmadan önce, suyun yer değiştirmesi esasına dayanarak ölçülen yöntemle belirlenmiştir. Biyogaz ölçümlerinin, STP`ye göre düzeltmeleri Eşitlik 5.1, 5.2 ve 5.3 ile sağlanmıştır.

$$P_{\text{bio}}=P - P_w \quad \text{Eş.(5.1)}$$

$$P_{\text{bio}}=P - P_w \pm P_{\text{ss}} \quad \text{Eş.(5.2)}$$

$$V_o = V \times (T_o/T) \times (P_{\text{bio}}/P_o) \quad \text{Eş.(5.3)}$$

Burada; V, biyogazın ölçülen hacmi, V_o standart sıcaklık ve basınçtaki gazın hacmi, P_o standart basıncı (1 atm), T gazın ölçümü esnasındaki sıcaklığı (25°C), T_o standart sıcaklığı (25°C) temsil etmektedir. Atmosfer basıncı P=1 atm, 25°C ortam sıcaklığında P_w=0,3 atm [82] olarak kabul edilmiştir.

5.5.3. CH₄ Oranının Belirlenmesi

Oluşan biyogazın CH₄ içeriği, Ergüder vd. [83] ve Gelegenis vd. [64, 65]`nin açıkladığı yöntemle belirlenmiştir. Biyogazdaki CH₄ miktarını hacimsel olarak tespit etmek için, biyogaz konsantre NaOH çözeltisinde çalkalanarak CO₂`in absorplanmasını sağlanmıştır. Mezürlerde biriken biyogazdan 100ml`lik (V₁) şırınga ile numune çekilerek, 150 ml seviyesine kadar % 40 (v/v) KOH çözeltisi içeren 250 ml`lik şişeye enjekte edilmiştir. Daha sonra içerisinde basınçlı biyogaz ve hava bulunan şişe 3-4 dakika manuel olarak çalkalanarak, biyogaz içerisinde bulunan CO₂ ve H₂S`ün konsantre KOH çözeltisinde absorplanması sağlanmıştır. Çalkalama sonunda şişede kalan gazın % 99`u CH₄ ve havadan oluşmaktadır. Şişede kalan gazın hacmi (V₂) yine suyun yer değiştirmesi esasına dayanarak

belirlenmiştir. Bu düzenek Şekil 5.8`de gösterilmektedir. Şişede kalan gazın hacminin, şişeye enjekte edilen gazın hacmine oranı, CH₄ yüzdesini vermektedir.

$$\% \text{CH}_4 = (V_2/V_1) \times 100$$

Eş.(5.4)



Şekil 5.8. Biyogazın CH₄ oranını belirleme düzeneği.

5.5.4. TKM ve UKM Ölçümü

Reaktör giriş ve çıkış atıklarında yapılan toplam katı madde (TKM) ve uçucu katı madde (UKM) tayini Standart Metotlara uygun olarak [84] yapılmıştır.

Daha önce sabit tartıma getirilmiş olan kroze, homojen olacak şekilde karıştırılmış olan atıktan 25-50 ml koyularak tartılır ve ağırlığı kaydedilir. 103-105°C ayarlı etüve koyulur. Sabit tartıma gelene kadar belirli aralıklarla ölçüm alınarak işleme devam edilir ve son ağırlık kaydedilir. % TKM ve UKM konsantrasyonlarının belirlenmesi için Eşitlik 5.5 ve 5.6 kullanılmıştır.

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

Eş.(5.5)

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

Eş.(5.6)

Burada;

A:Porselen kozenin darası, gr.

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

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

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

V:atık hacmi, ml`dir.

Sabit ve uçucu katı madde analizi için öncelikle 105°C`de kurutulmuş olan atık numunesi 550–560°C sıcaklıktaki Nüve marka MF 120 model fırında sabit tartıma gelinceye kadar (30-40dak.) yanmaya bırakılmıştır. Daha sonra, desikatörde soğutulan porselen kroze ve içindeki külün sabit tartımındaki toplam ağırlığı kaydedilmiştir. % UKM ve uçucu katı madde konsantrasyonu hesaplanmasında Eşitlik 5.7 ve 5.8 kullanılmıştır.

$$\% \text{ UKM} = (C-D) / (C-A) \times 100 \quad \text{Eş.(5.7)}$$

$$\text{mg UKM/L} = (C-D) \times 1000 / V \quad \text{Eş.(5.8)}$$

5.5.5. NH₄-N Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Reaktör çıkış atıklarındaki çözülmüş NH₄⁺-N konsantrasyonunu belirlemek için Hach Lange marka Cadas 200 model spektrofotometrede LCK 302 küvet testi kullanılmıştır.

5.5.6. Organik Asit Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Reaktör çıkış atıklarındaki çözülmüş organik asit (asetik asit) konsantrasyonunu belirlemek için Hach Lange marka Cadas 200 model spektrofotometrede LCK 365 küvet testi kullanılmıştır.

Ayrıca substrat atıklarının KOİ analizleri ve NO₃⁻ analizleri de benzer şekilde spektrofotometrede küvet testleri ile yapılmıştır. Çizelge 5.3`de bu çalışmanın birinci ve ikinci bölümünde yapılan ölçüm ve analizler belirtilmektedir.

Çizelge 5.3. Deney setlerinde yapılan ölçümler ve analizler.

Bölüm	Süreç	Sıcaklık (°C)	pH	Biyogaz (ml)	% Metan	TKM (%)	UKM (%)	Amonyum (mg/L)	Org. asit (mg/L)
1. Bölüm	1.Set	+	+	+	-	+	+	-	-
	2.Set	+	+	+	-	+	+	-	-
	3.Set	+	+	+	-	+	+	-	-
2. Bölüm	1.Set	+	+	+	-	+	+	-	-
	2.Set	+	+	+	+	+	+	+	+
	3.Set	+	+	+	+	+	+	+	+
	4.Set	+	+	+	+	+	+	+	+

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın başlıca amacı farklı organik yüke sahip tavuk atıklarından iki aşamalı termofilik anaerobik sistemde biyogaz elde edilmesi ve zeolitin anaerobik sistemin performansı üzerindeki etkisinin belirlenmesidir. Bu çalışma, iki bölüm halinde sürdürülmüştür.

Birinci bölümde tek ve iki aşamalı sistemler çalıştırılarak, performansları karşılaştırılmıştır. İkinci bölümde organik yükün etkisinin incelenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi amacı ile iki tane iki aşamalı sistem çalıştırılmıştır. Bu sistemde ortak asitojen reaktörden, iki farklı metan reaktörüne besleme yapılmıştır. İkinci bölümün ikinci setinden itibaren, tavuk atıklarındaki C/N oranının 5-12 aralığında olmasına sebep olan yüksek azot oranının inhibisyon etkisinin azaltılması/ortadan kaldırılması amacı ile katyon değişim kapasitesi yüksek olan zeolit-klinoptolit metanojen reaktörüne (RM₂) eklenmiş ve sistem performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

6.1. Birinci Bölüm Deneysel Sonuçlar

Birinci bölümde, tavuk atıklarından biyogaz üretiminde, tek aşamalı ve iki aşamalı sistemlerin karşılaştırması yapılmıştır. Bu çalışmalarda, % 1.8 UKM (% 3 TKM) içeriğine sahip atıkların 16 (Set 1), 12 (Set 2) ve 8 (Set 3) günlük HBS koşullarında beslenmesi durumunda, tek ve iki aşamalı sistemlerin performansları incelenmiştir. Üç set boyunca, sıcaklık, pH, biyogaz oluşumu, giriş ve çıkış TKM ve UKM miktarları takip edilmiştir. Her üç deney setinde de R (2.5L) tek aşamalı reaktör, RA-RM (1L-5L) reaktörleri de iki aşamalı reaktörler olarak kullanılmıştır.

6.1.1. Tek ve İki Aşamalı Reaktörlerin Biyogaz Üretimlerinin Karşılaştırılması

Farklı HBS'nin kullanıldığı üç sette, tek ve iki aşamalı reaktörlere uygulanan organik yükleme oranı sırasıyla birinci sette 1.12 g UKM/L-gün, ikinci sette 1.65 g UKM/L-gün, üçüncü sette 2.24 g UKM/L-gün olarak gerçekleşmiştir.

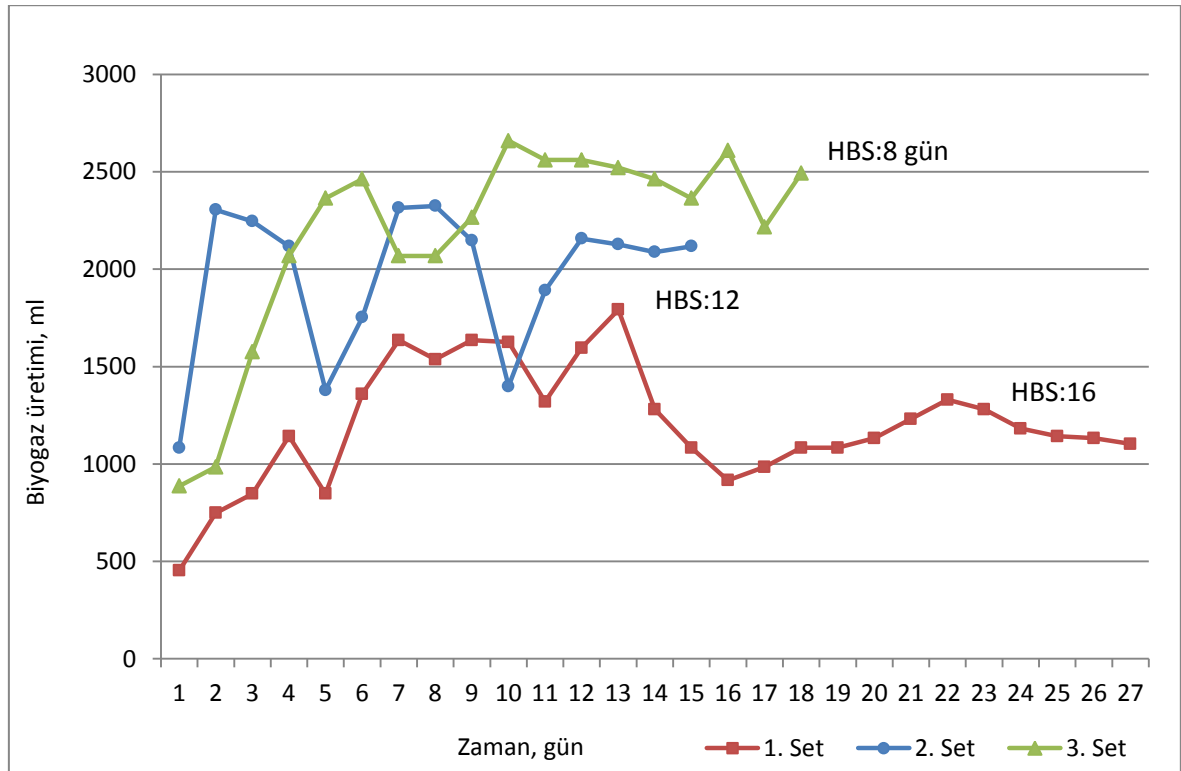
Tek aşamalı reaktör

Birinci bölümde tek aşamalı reaktörün ortalama biyogaz üretim miktarları, birinci sette 1204 ml/gün, ikinci sette 1942 ml/gün ve üçüncü sette 2333 ml/gün olarak gerçekleşmiştir. Biyogaz oluşum miktarları, organik yükleme oranına bağlı olarak birinci setten üçüncü sete doğru artmıştır. Tek aşamalı reaktörün biyogaz üretim

miktarlarının verildiği Şekil 6.1`de, 8 günlük HBS`nin kullanıldığı sette biyogaz üretim miktarının 12 günlük HBS ve 16 günlük HBS`nin kullanıldığı setlere göre yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi 3. sette günlük OYO`nun 2.24 g UKM/L-gün ile diğer iki sete göre daha yüksek olmasıdır. Bu sette, sıcaklık dalgalanmaları ve karıştırma problemi etkisiyle biyogaz oluşum hızlarında ani azalmalar meydana gelmiştir.

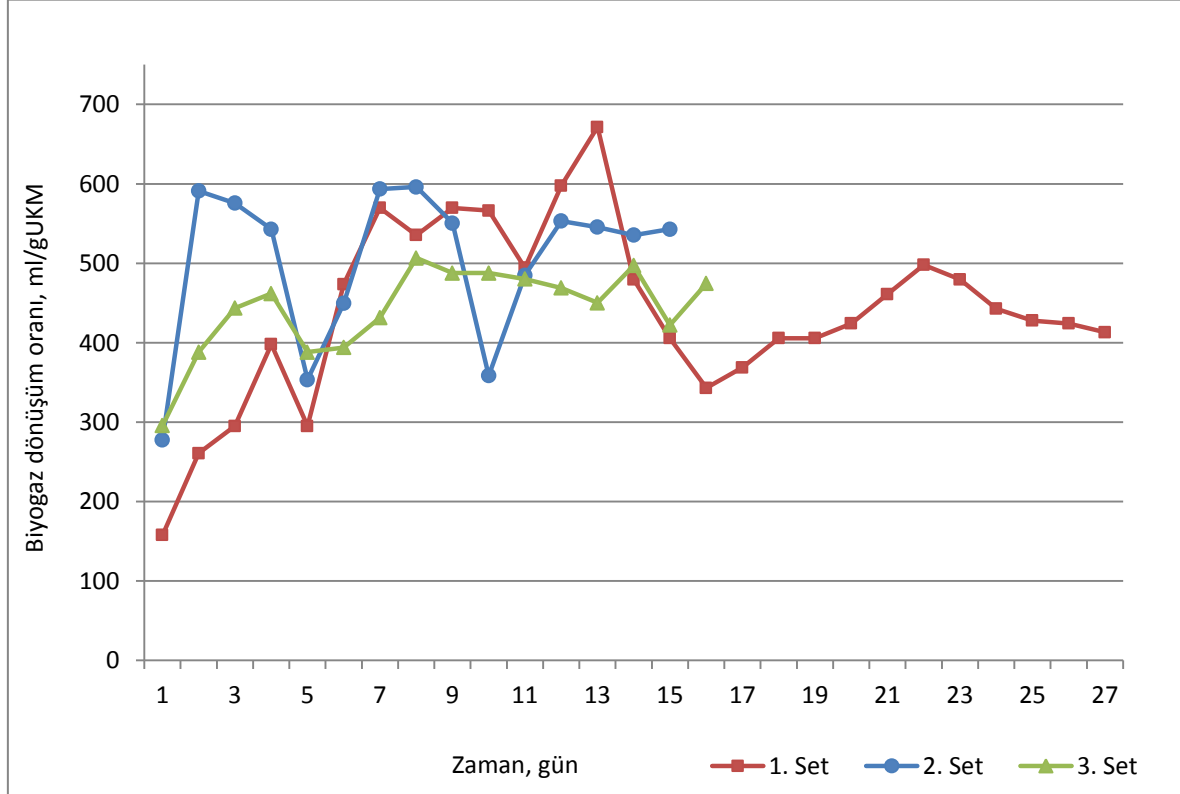
İkinci setin beşinci ve onuncu günlerinde, reaktör sıcaklığının 47-48°C civarına düşmesi biyogaz oluşumunda önemli düşüşlere sebep olmuştur. Sonraki günlerde ise istenilen işletme koşullarına getirilen reaktörde, önceki günlerden biriken substratın, metanojenler tarafından kullanılması sonucu biyogaz oluşumunun normalin üzerinde gerçekleştiği düşünülmektedir.

Üçüncü setin yedinci ve sekizinci günlerinde reaktör sıcaklığının 45°C civarına düşmesi ve reaktör karıştırıcısının durması sebebiyle biyogaz oluşumunda yine düşüşler meydana gelmiştir.



Şekil 6.1. Tek aşamalı R, birinci bölüm biyogaz üretim miktarları.

Tek aşamalı reaktörün biyogaz dönüşüm oranları karşılaştırıldığı zaman, ikinci setteki (HBS=12 gün, OYO=1.65 g UKM/L-gün) biyogaz dönüşüm oranınının diğer iki sete göre (OYO: 1.12 ve 2.24 g UKM/L-gün) yüksek olduğu görülmektedir. Her bir sette, beslenen gram uçucu katı madde başına elde edilen ortalama biyogaz dönüşüm oranları sırasıyla, 1. sette 439 ml/g UKM, 2. sette 498 ml/g UKM ve 3. Sette 442 ml/g UKM olarak hesaplanmıştır. Buna göre Şekil 6.2`de farklı HBS`lerde organik maddenin biyogaza dönüşüm oranları gösterilmektedir.

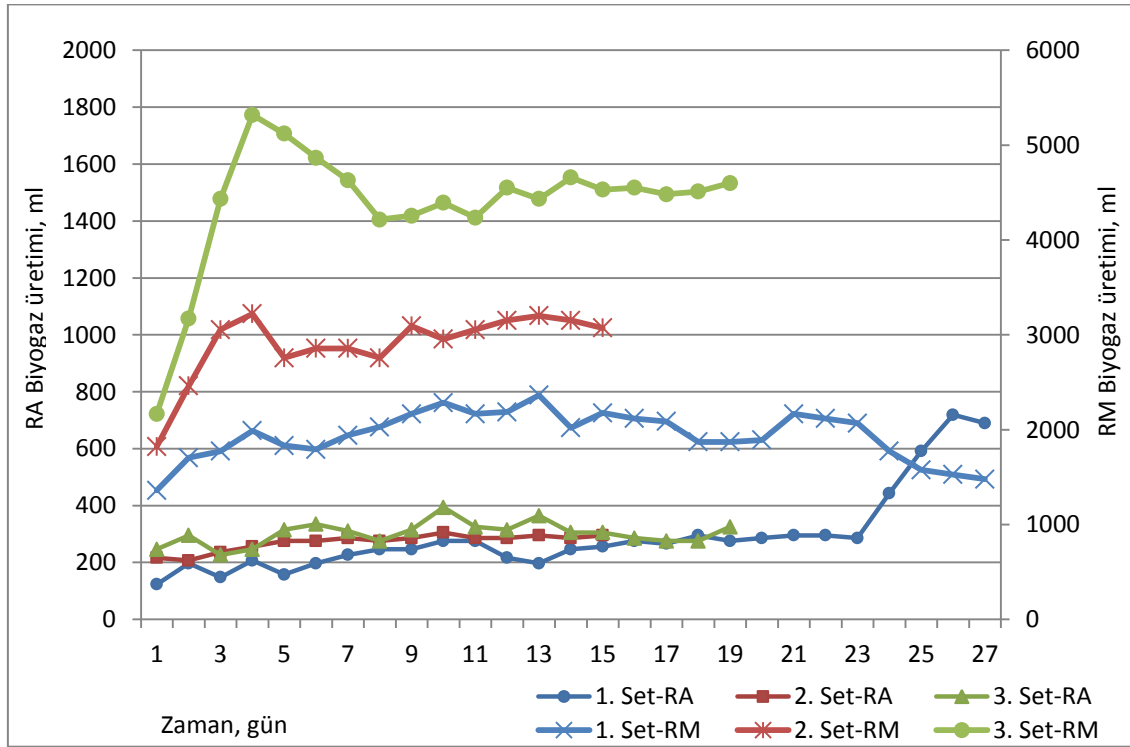


Şekil 6.2. Tek aşamalı R, birinci bölüm biyogaz dönüşüm oranları.

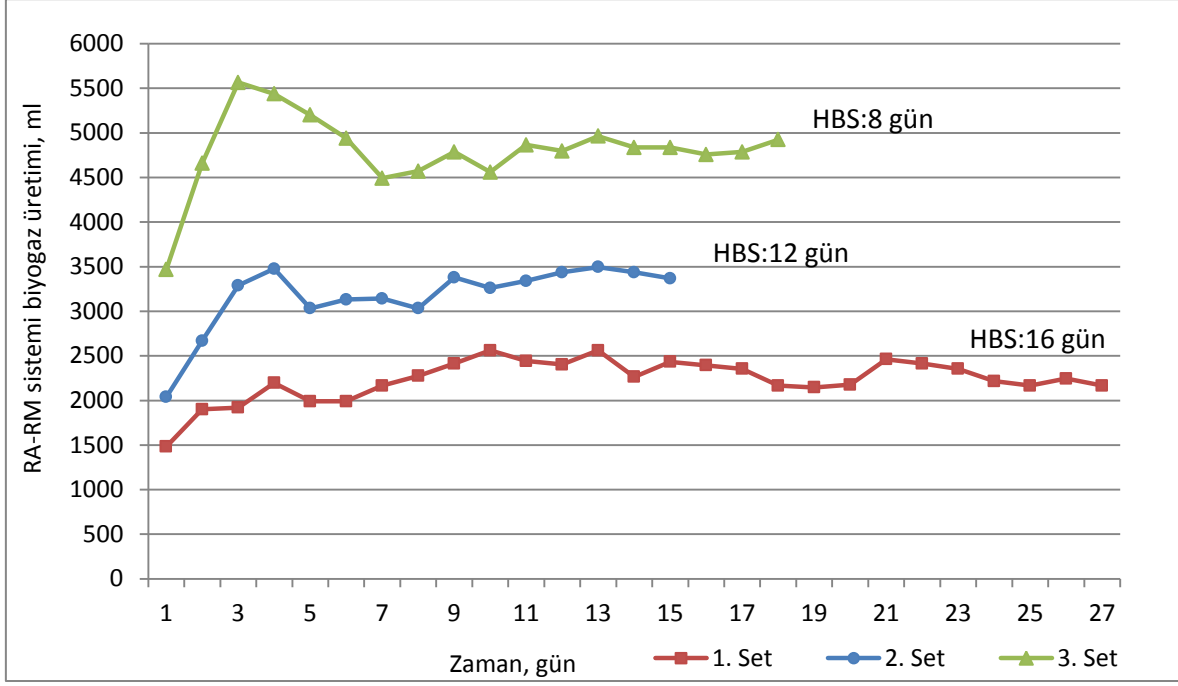
Bu konuda yapılmış olan diğer çalışmalarda, Niu vd. [85] mezofilik ortamda tavuk atıklarından, beslenen gram uçucu katı madde başına 350-400 ml biyogaz elde etmişlerdir. Yine mezofilik ortamda tavuk atıklarından, gr UKM başına 290-330 ml aralığında biyogaz elde edildiği Wang vd. [66] tarafından belirtilmektedir. Termofilik sıcaklıkta biyogaz oluşumu, mezofilik sıcaklığa göre % 20 ile % 45 arasında artmaktadır [19]. Bu çalışmada tek aşamalı reaktörden termofilik sıcaklıkta, beslenen gr UKM başına 440-500 ml biyogaz elde edilmiştir. Bu sonuçlar, diğer çalışmalar ile uyum göstermektedir.

İki aşamalı reaktör

Birinci bölümde RA-RM iki aşamalı sisteminin asetojen ve metanojen reaktörlerinden üretilen biyogaz ayrı mezürlerde toplanmıştır. Şekil 6.3`de asetojen ve metanojen reaktörlerinin birinci, ikinci ve üçüncü setlerde ürettikleri biyogaz miktarları ayrı ayrı gösterilmektedir. RA`nın biyogaz üretim miktarının RA-RM sisteminin toplam biyogaz üretim miktarına oranı birinci sette % 13, ikinci sette % 8.6 ve üçüncü sette % 6.5 olmuştur. Bütün setlerde biyogaz oluşum hızlarının yaklaşık olarak dört ile altı gün içerisinde yatışkın duruma geldiği gözlenmiştir. Biyogaz oluşum miktarları organik yükleme oranına bağlı olarak birinci setten üçüncü sete doğru artmıştır. İki aşamalı sistemde yapılan deneysel çalışmaların 1. setinde, asetojen reaktöründe, düşük organik yükleme (1.12 gUKM/L-gün) ve uzun bekleme süresi sebebiyle (2.7 gün), setin sonlarına doğru biyogaz oluşumunun iki kat artması, RA çıkış atığının beslendiği RM`nin biyogaz oluşumunun azalması ve RA`nın pH`ının yükselmesi gibi sonuçlardan, RA`da setin sonlarına doğru metanojen aktivitelerinin arttığı düşünülmektedir.



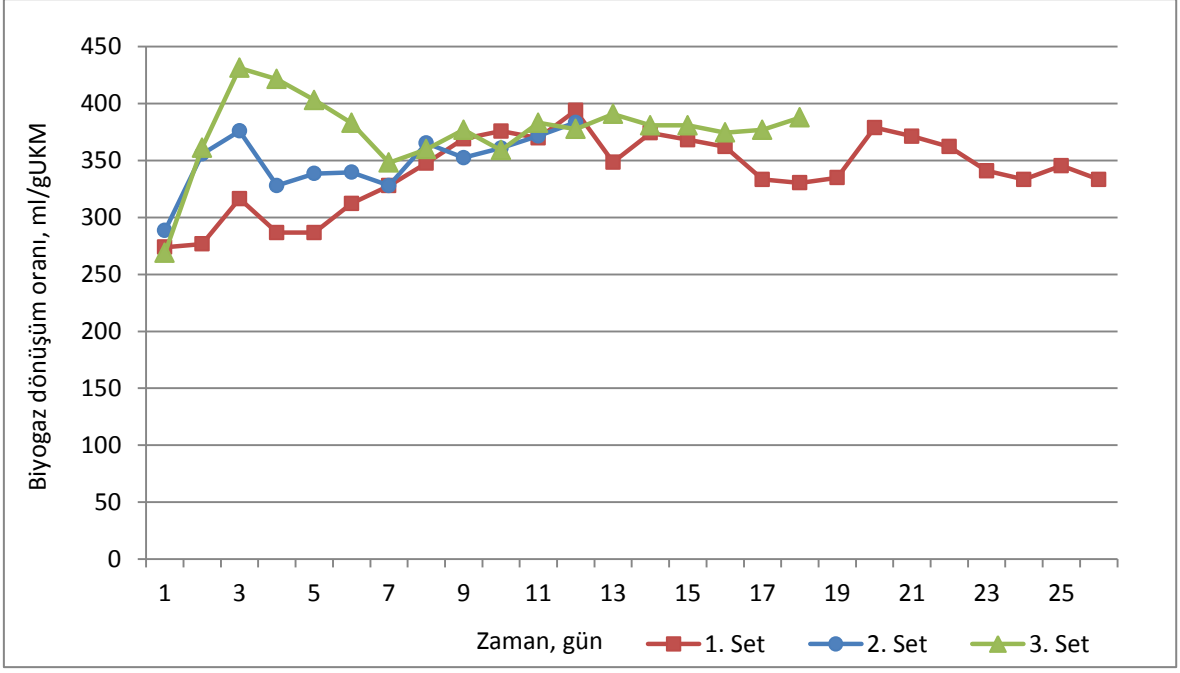
Şekil 6.3. Birinci bölüm RA ve RM reaktörleri biyogaz üretim miktarları.



Şekil 6.4. İki aşamalı RA-RM sistemi birinci bölüm biyogaz üretim miktarları.

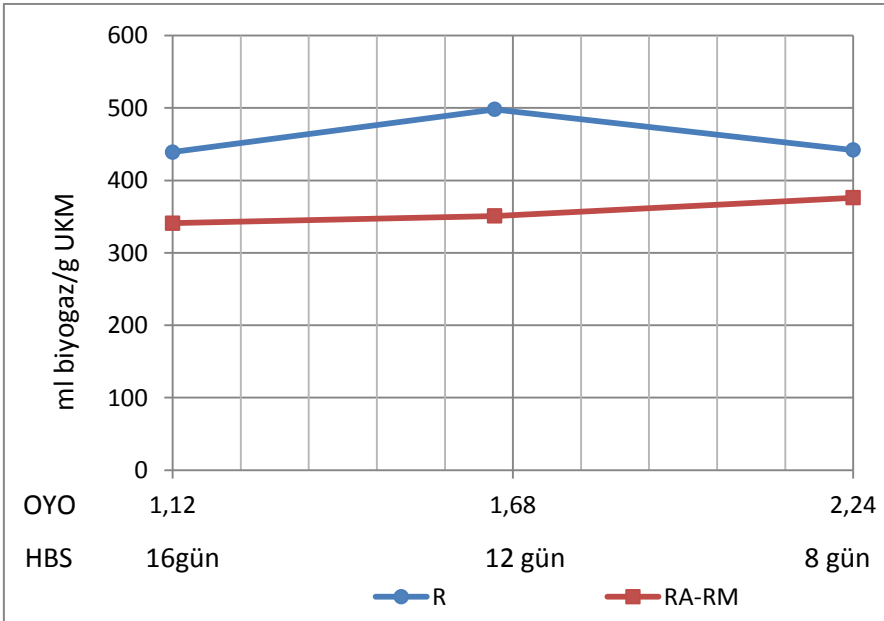
Birinci bölümde RA-RM sisteminin, her bir set için ortalama biyogaz üretim miktarları, 1. sette 2261 ml/gün, 2. sette 3137 ml/gün, ve 3. sette 4881 ml/gün olarak gerçekleşmiş olup günlük biyogaz oluşumları Şekil 6.4`de verilmektedir. Görüldüğü üzere, RA-RM sisteminin biyogaz üretim hızı, her üç sette de, dört ile altı gün içinde yatışkın hale gelmiştir. OYO`nun arttırılmasıyla birlikte üretilen biyogaz miktarı da artmıştır.

İki aşamalı reaktörün biyogaz dönüşüm oranlarının karşılaştırıldığı Şekil 6.5`de üç setinde biyogaz dönüşüm oranlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Fakat 3. sette yüksek OYO`dan dolayı (2.24 g UKM/L-gün), biyogaz dönüşüm oranı daha yüksek çıkmıştır. Beslenen gr UKM başına, ortalama biyogaz dönüşüm oranı birinci sette 341 ml/g UKM, ikinci sette 351 ml/g UKM ve üçüncü sette 376 ml/g UKM olarak hesaplanmıştır. Buradan, RA-RM iki aşamalı sistemin daha yüksek organik yüklemelerde de verimli çalışacağı düşünülmektedir. Nitekim Bujoczek vd. [59] tavuk atıklarından en yüksek biyogaz dönüşüm oranınının, % 4-6 TKM atık konsantrasyonunda elde edilebileceğini belirtmişlerdir. % 10 TKM`ye sahip atıklar da bile metan üretiminin uygun olduğu belirtilmektedir [53, 85].



Şekil 6.5. İki aşamalı RA-RM sistemi birinci bölüm biyogaz dönüşüm oranları.

Tek aşamalı sistem ile iki aşamalı sistemin biyogaz dönüşüm oranları arasında farklılıklar olmuştur. Yapılan çalışmalar doğrultusunda, tek aşamalı ve iki aşamalı sistemlerin her bir sette elde edilen beslenen gr UKM başına ortalama biyogaz dönüşüm oranları Şekil 6.6`da gösterilmiştir.

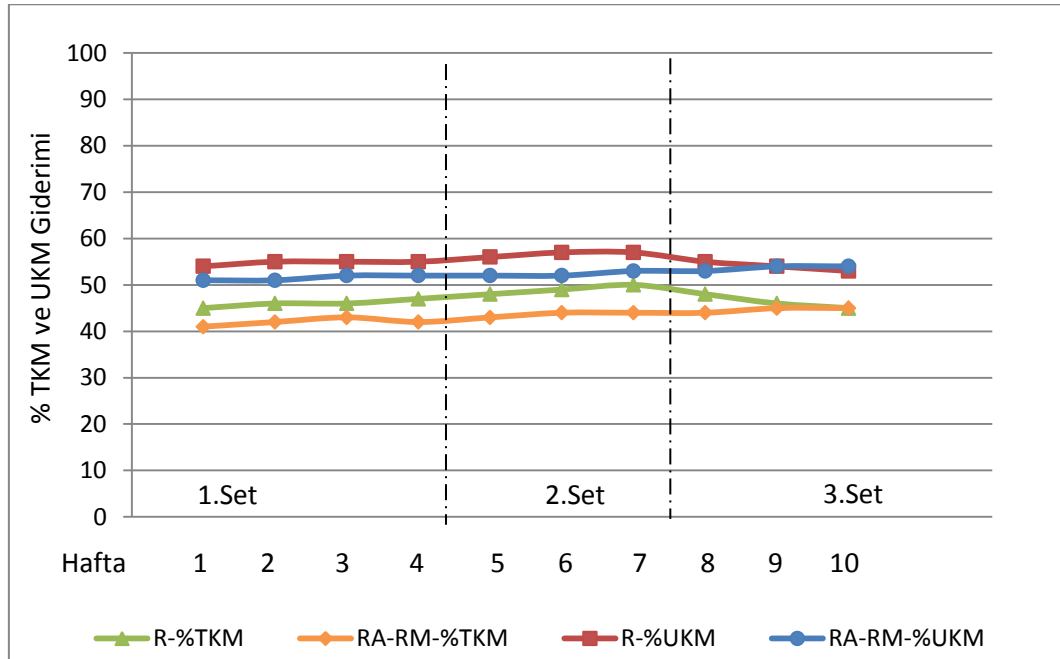


Şekil 6.6. Birinci bölüm tek ve iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları.

Tek aşamalı sistemin en yüksek biyogaz dönüşüm oranı 12 gün HBS`de gerçekleşmiştir. İki aşamalı sistemin en yüksek biyogaz dönüşüm oranı ise 8 gün HBS`de gerçekleşmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, iki aşamalı termofilik sistemin daha yüksek organik yüklemelerde performansının yüksek olabileceği düşünülmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda yüksek TKM konsantrasyonuna sahip tavuk atıklardan başarılı bir şekilde biyogaz elde edildiği bilinmektedir [53, 59, 85].

6.1.2. Tek ve İki aşamalı Reaktörlerde TKM ve UKM Giderimi

Bu bölümde tek ve iki aşamalı sistemlerin üç set boyunca TKM ve UKM giderim oranları karşılaştırılmıştır. Aynı işletme koşullarında, tek ve iki aşamalı sistemlerin performansları Şekil 6.7 ve Çizelge 6.2`de verilmektedir. Her üç sette de tek aşamalı sistemin, iki aşamalı sisteme göre TKM ve UKM giderim oranları daha yüksek olmuştur. Tek aşamalı reaktörün TKM ve UKM giderme oranları ilk iki set boyunca devamlı artış göstermiştir. Fakat üçüncü sette, tek aşamalı reaktörlere göre, yüksek katı madde ve organik madde beslemesine bağlı olarak azalma göstermiştir. İki aşamalı sistemde ise OYO arttırıldıkça TKM ve UKM giderme oranları da artış göstermiştir. İki aşamalı sistemin yüksek katı madde ve organik yüklemelerde veya kısa HBS`de daha verimli olabileceği görülmektedir. 2.24 g UKM/L-gün organik yüklemeye, tek aşamalı ve iki aşamalı sistemlerin TKM ve UKM giderim oranları birbirlerine daha yakın olmuştur.



Şekil 6.7. Birinci bölüm tek ve iki aşamalı sistemlerde TKM ve UKM giderimi.

Bu çalışmada UKM giderim oranları % 50-60 arasında değişmiştir. Yüksek azot içeriğine sahip domuz atıkları ile büyükbaş hayvan atıklarının beraber arıtımında, 2 g UKM/L-gün besleme durumunda % 60'ın altında UKM giderimi sağlandığı belirtilmektedir [86]. Wang vd. [66] tavuk atıkları ile mezofilik anaerobik sistemde yaptıkları çalışmada UKM gideriminin % 55 olduğunu belirtmişlerdir. Birinci bölümde yapılan çalışmada elde edilen UKM giderim oranları diğer çalışmalar ile uyum göstermektedir.

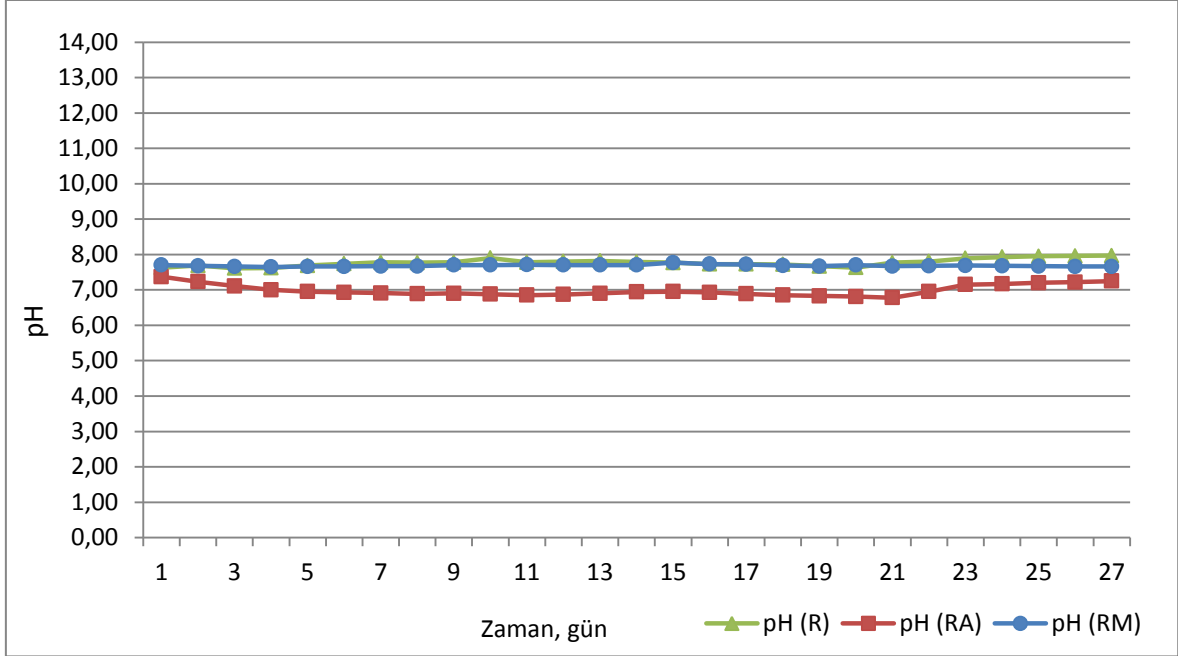
Çizelge 6.1. Birinci bölümde elde edilen sonuçlar.

Setler	Parametre	R	RA-RM
1.Set, HBS: 16 gün, OYO: 1.12 g UKM/L-gün	TKM Giderim, %	46	42
	UKM Giderim, %	55	52
	Ort. biyogaz üretimi, ml/gün	1204	2261
	Biyogaz dönüşümü, ml/g UKM	439	341
2.Set, HBS: 12 gün, OYO: 1.65 g UKM/L-gün	TKM Giderim, %	49	44
	UKM Giderim, %	57	52
	Ort. biyogaz üretimi, ml/gün	1942	3137
	Biyogaz dönüşümü, ml/g UKM	498	351
3.Set, HBS: 8 gün, OYO:2.24 g UKM/L-gün	TKM Giderim, %	46	45
	UKM Giderim, %	54	54
	Ort. biyogaz üretimi, ml/gün	2333	4881
	Biyogaz dönüşümü, ml/g UKM	442	376

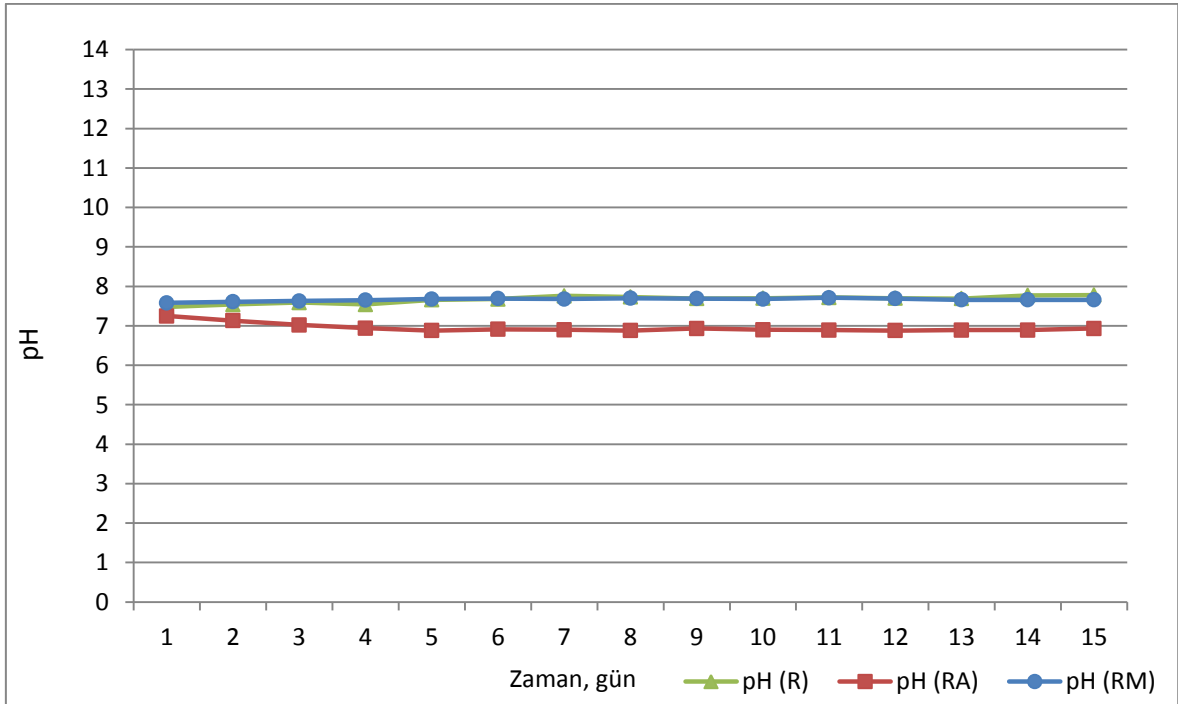
6.1.3. Tek ve İki Aşamalı Reaktörlerin pH Karşılaştırması

Bu başlık altında tek ve iki aşamalı sistemlerdeki pH değişimleri karşılaştırılmaktadır. Üç set boyunca, tek aşamalı R'nin pH değerlerinin, iki aşamalı sistemin metanojen reaktörü, RM'nin pH değerlerine göre biraz daha dalgalanma gösterdiği gözlenmiştir. Fakat bu salınımlar sistem performansını etkileyecek boyutta olmamıştır. RM reaktörünün pH değişimleri stabil olmuştur. Reaktörlerin pH değişimleri Şekil 6.8, 6.9 ve 6.10'da gösterilmektedir. Asetojen reaktörünün pH değişimleri, organik yükleme miktarına göre birinci sette 6.90 civarında, ikinci sette 6.85 civarında ve üçüncü sette 6.5 civarında seyretmiştir. Birinci sette RA'nın bekleme süresinin 2.7 gün olmasından ve düşük organik yüklemesinden dolayı, setin son bölümünde metanojen aktivitelerinin artmış

olabileceği düşünölmektedir. Bu setin sonlarına doğru RA`deki pH değeri aniden 7.20 civarına yükselmiş ve RA`nın biyogaz üretimi iki kat artmıştır. RA`daki değışikliklere bağlı olarak, RM`deki biyogaz üretimi azalmaya başlamıştır (bkz. Şekil 6.3).

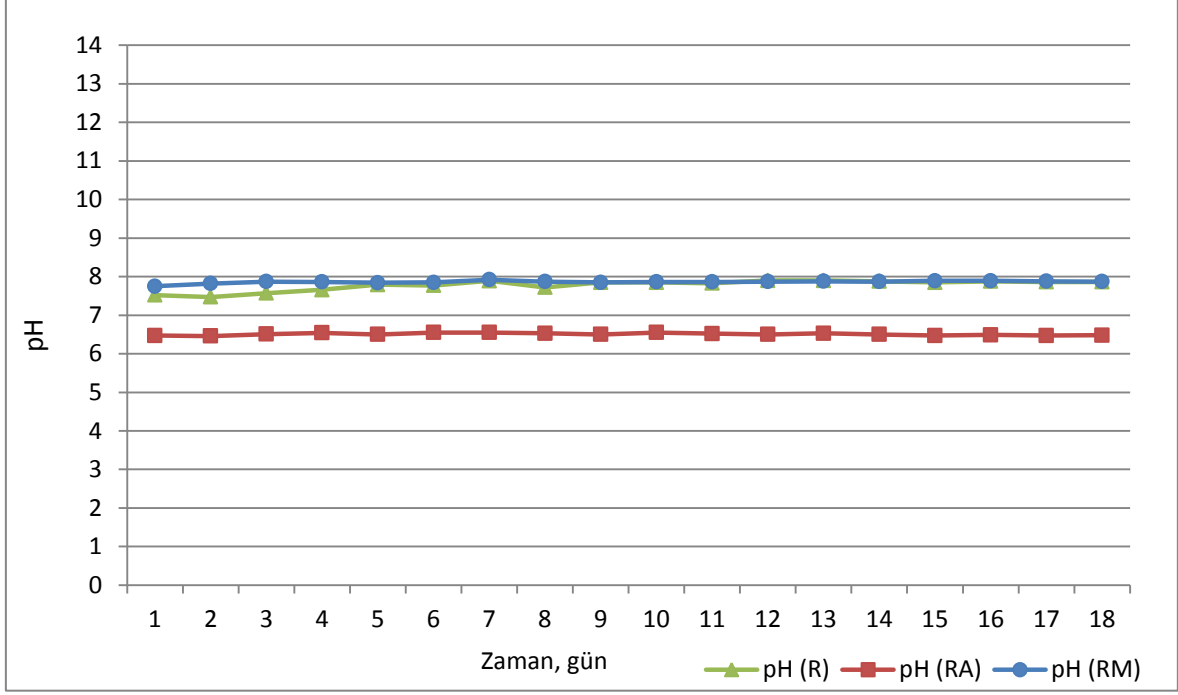


Şekil 6.8. Birinci sette tek ve iki aşamalı reaktörlerde oluşan pH değeri.



Şekil 6.9. İkinci sette tek ve iki aşamalı reaktörlerde oluşan pH değeri.

Birinci bölümde tek aşamalı R ve RM'nin pH değişimleri genel olarak 7.7-8.0 aralığında değişmiştir. Azot miktarı yüksek olan atıklarla ve tavuk gübresi ile yapılan çalışmalarda, stabil proses koşullarında pH değerlerinin 7.5-8.5 aralığında değiştiği belirtilmektedir [85, 87]



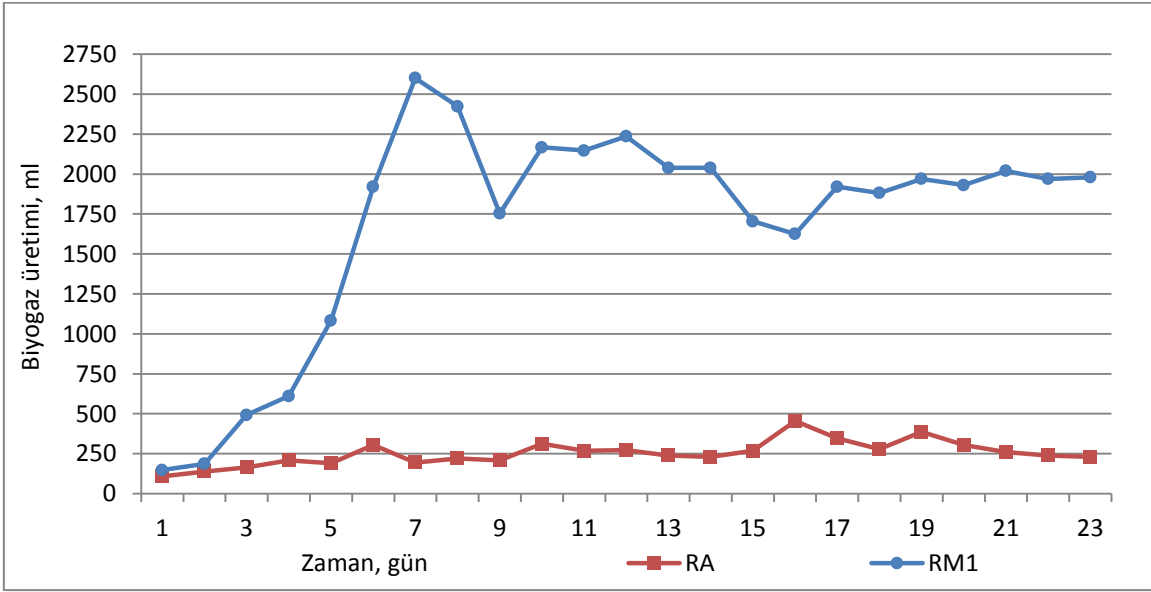
Şekil 6.10. Üçüncü sette tek ve iki aşamalı reaktörlerde oluşan pH değerleri.

6.2. İkinci Bölüm Deneysel Sonuçlar

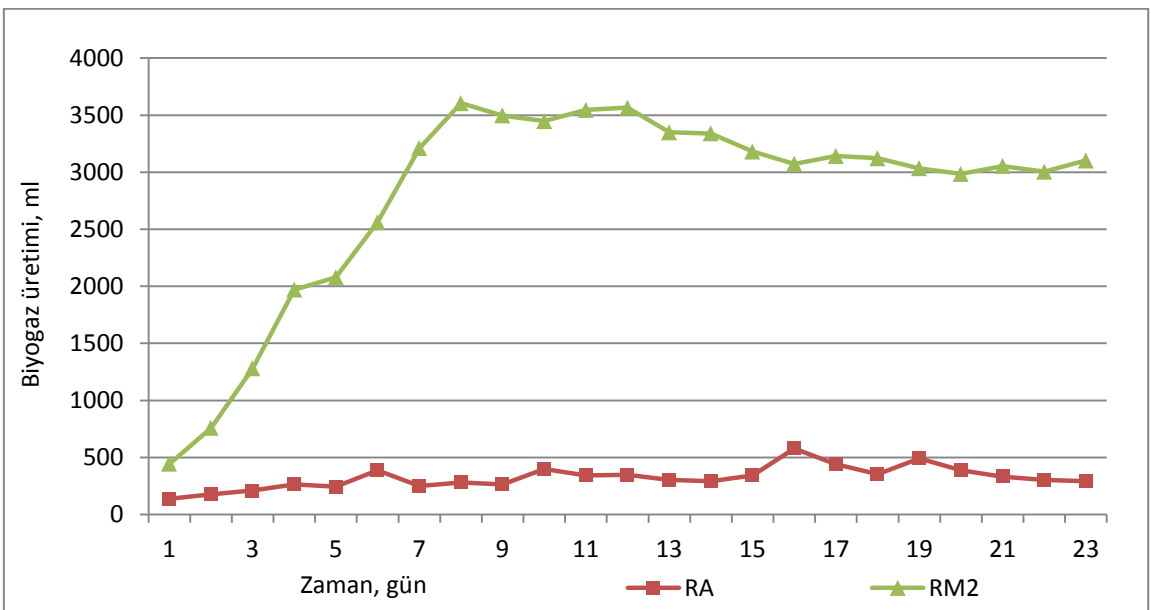
İkinci bölümde, iki aşamalı sistemlerde, 12 günlük HBS`de biyogaz elde etmek için % 2.3 - % 5.85 UKM (% 3.8 - % 8.25 TKM) aralığında dört farklı konsantrasyona sahip tavuk atığı, substrat olarak kullanılmıştır. Dört set olarak yürütülen çalışmalarda, 12 günlük HBS`de çalıştırılan reaktörlerde, organik yük miktarları artırılarak, sistemdeki sıcaklık, pH, biyogaz oluşumu, giriş ve çıkış TKM ve UKM miktarları takip edilmiştir. İkinci bölümde, iki tane iki aşamalı sistem kullanılmıştır. Ortak asitojen reaktöründen (RA) çekilen atıklar ikiye ayrılarak farklı iki metanojen reaktörüne (RM₁, RM₂) beslenmiştir. RA, 0.9 L hacimde, RM₁, 2 L hacimde, RM₂ 2.5 L hacimde işletilmiştir. RA`ya her gün 450 ml tavuk atığı beslenmiştir. RA`dan çekilen atık ise hacimleriyle orantılı olarak RM₁`e 200 ml, RM₂`ye 250 ml olarak beslenmiştir. Böylece her iki sisteminde aynı HBS ile çalışmalarını sağlanmıştır. RA, 2 günlük HBS`de, RM₁, ve RM₂ 10 günlük HBS`de çalıştırılmıştır. RA`da oluşan biyogaz miktarı, RM₁ ve RM₂`nin hacimleri ile orantılı olarak ikiye bölünmüştür.

6.2.1. İkinci Bölüm 1. Set

İkinci bölüm 1. sette RA`ya ağırlıkça % 2.3 UKM (% 3.8 TKM) içeren substrat beslenmiştir. RA`dan çekilen atıklar RM₁ ve RM₂ olmak üzere iki tane metanojen reaktörüne sırasıyla 200 ml ve 250 ml olarak beslenmiştir. Dolayısıyla her iki sistemede 2.17 g UKM/L-gün konsantrasyonunda organik yükleme yapılmıştır. İkinci bölüm 1. sette ölçülen biyogaz oluşum miktarları Şekil 6.11 ve 6.12`de gösterilmektedir.



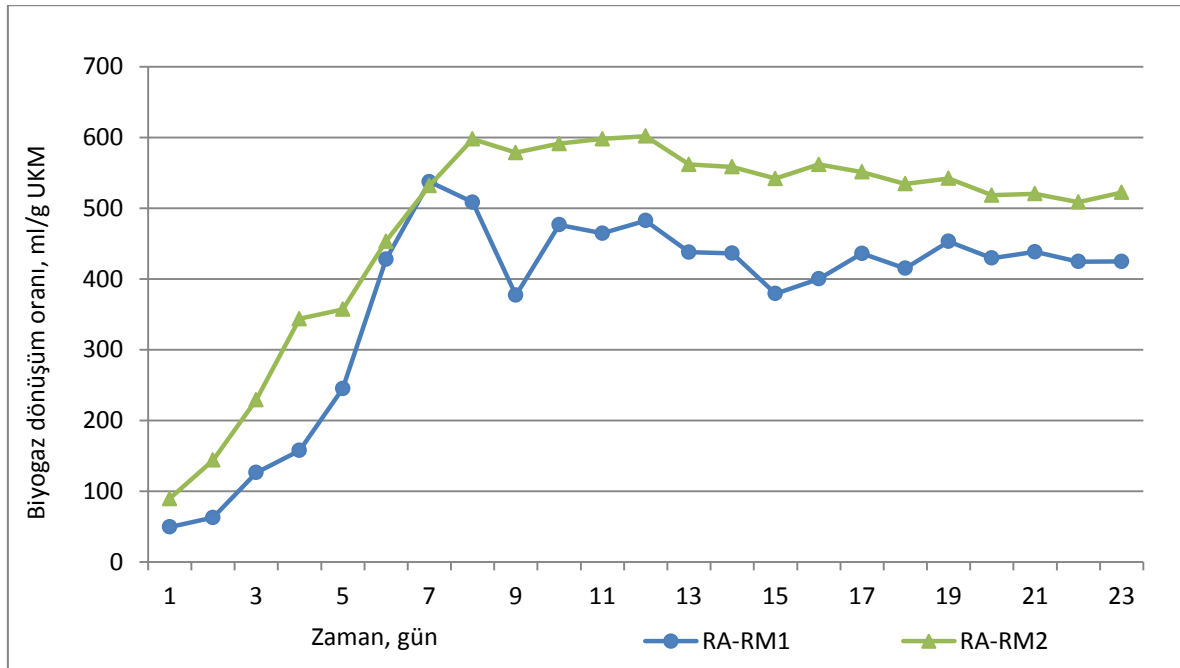
Şekil 6.11. İkinci bölüm 1.set RA-RM₁ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi.



Şekil 6.12. İkinci bölüm 1. set RA-RM₂ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi.

İkinci bölüm 1. sette, RA-RM₁ sisteminde asitojen reaktörünün ortalama biyogaz üretimi 279 ml/gün olurken metanojen reaktörünün ortalama biyogaz üretimi 2018 ml/gün olmuştur. RA-RM₁ sisteminde asitojen reaktörünün günlük biyogaz üretimi, toplam günlük biyogaz üretiminin % 12'sini oluşturmuştur. RA-RM₁ sisteminde, ortalama biyogaz oluşumu 2297 ml/gün, biyogaz dönüşüm oranı da 442 ml/g UKM_{bes} olarak hesaplanmıştır. RM₁'de 9. ve 15. günlerde sıcaklık değişimleri gerçekleşmiştir.

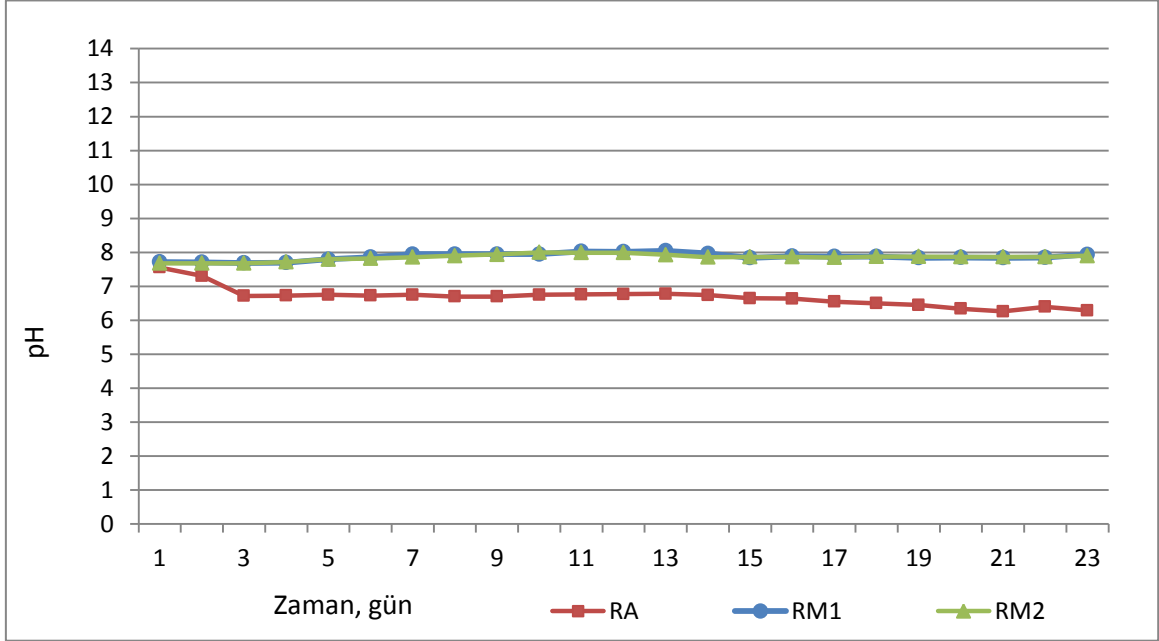
İkinci bölüm 1. sette RA-RM₂ sisteminde asitojen reaktörünün ortalama biyogaz üretimi 355 ml/gün olurken metanojen reaktörünün ortalama biyogaz üretimi 3212 ml/gün olmuştur. RA-RM₂ sisteminde asitojen reaktörünün günlük biyogaz üretimi, toplam günlük biyogaz üretiminin % 10'unu oluşturmuştur. RA-RM₂ sisteminde, ortalama biyogaz oluşumu 3567 ml/gün, biyogaz dönüşüm oranı da 549 ml/g UKM_{bes} olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.13. İkinci bölüm 1. set RA-RM₁ ve RA-RM₂ iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları.

RA-RM₁ ve RA-RM₂ iki aşamalı sistemlere beslenen gr UKM başına biyogaz dönüşüm oranları Şekil 6.13`de karşılaştırılmaktadır.

İkinci bölüm 1. sette RA, RM₁ ve RM₂ reaktörlerindeki pH değişimleri Şekil 6.14`de gösterilmektedir. Her iki metanojen reaktöründe de pH 12. güne kadar 8-8.05 seviyelerine kadar yükselmiş daha sonra 7.85-7.95 arasında stabil hale gelmiştir. RA reaktöründeki pH 7.5 dolaylarından, üç gün içerisinde 6.75 civarına düşmüş ve stabil hale gelmiştir. Fakat 14. günden itibaren RA`nın pH`ı tekrar düşmeye başlamış ve set sonunda 6.30`a kadar düşmüştür.



Şekil 6.14. İkinci bölüm 1. set RA, RM₁ ve RM₂ reaktörleri pH değerleri.

6.2.2. İkinci Bölüm 2. Set

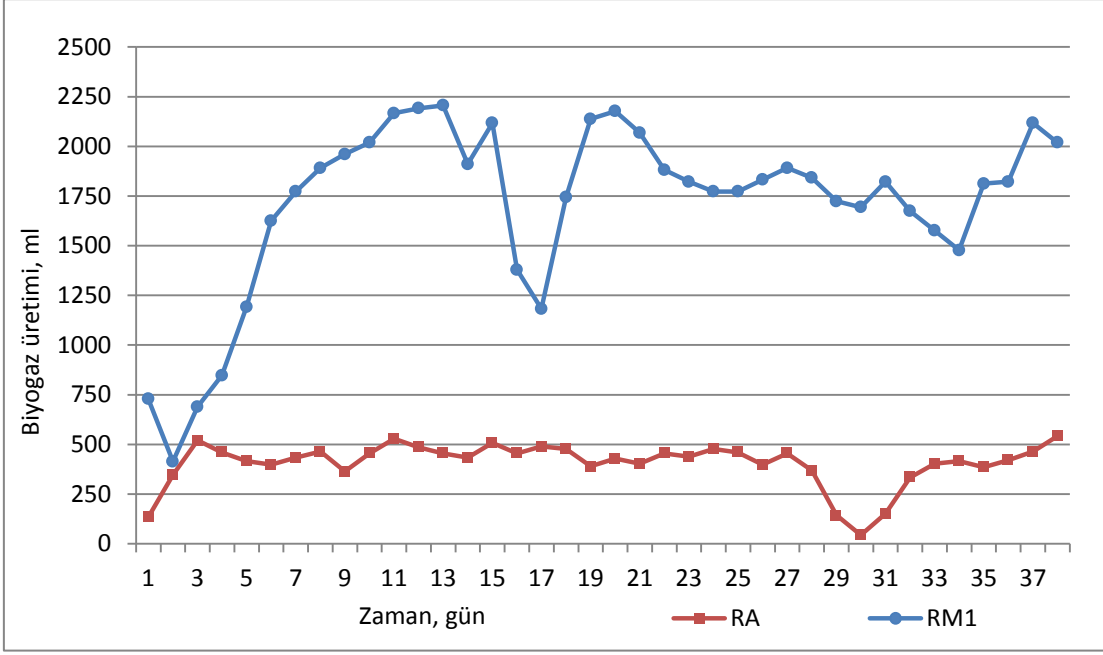
Tavuk atıkları yüksek azottan dolayı, düşük C/N oranına sahiptir [54]. Yüksek azot içeriği, pH`nın anaerobik parçalanma için uygun olan aralıktan daha yüksek olmasına neden olmaktadır [85, 87]. Ayrıca, yüksek amonyak konsantrasyonunun inhibisyon etkisi bulunmaktadır. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için amonyağın uzaklaştırılması gerekmektedir. Yapılan daha önceki setlerde çalıştırılan sistemlerin bu olumsuz etkilere kendini adapte ettiği ve 442-549 ml/g UKM_{bes} biyogaz dönüşümü gerçekleştirdiği görülmüştür. Benzer çalışmalarda mikroorganizmaların adaptasyonu gözlemlenmiştir [16, 30]. Bütün bunlar göz önünde bulundurularak, atığın amonyak içeriğinin azaltılmasının sistem performansı üzerindeki etkisini araştırmak için, iyon değişimi ile amonyak giderme kapasitesine sahip zeolit (klinoptilolit) RM₂`ye farklı oranlarda eklenmiştir. İkinci bölüm 2. setten itibaren RM₂`ye sırasıyla 10, 20 ve 30 g zeolit/L miktarlarında

zeolit eklenmiştir. RM_1 ise kontrol amacıyla işletilerek farklılıklar gözlenmeye çalışılmıştır.

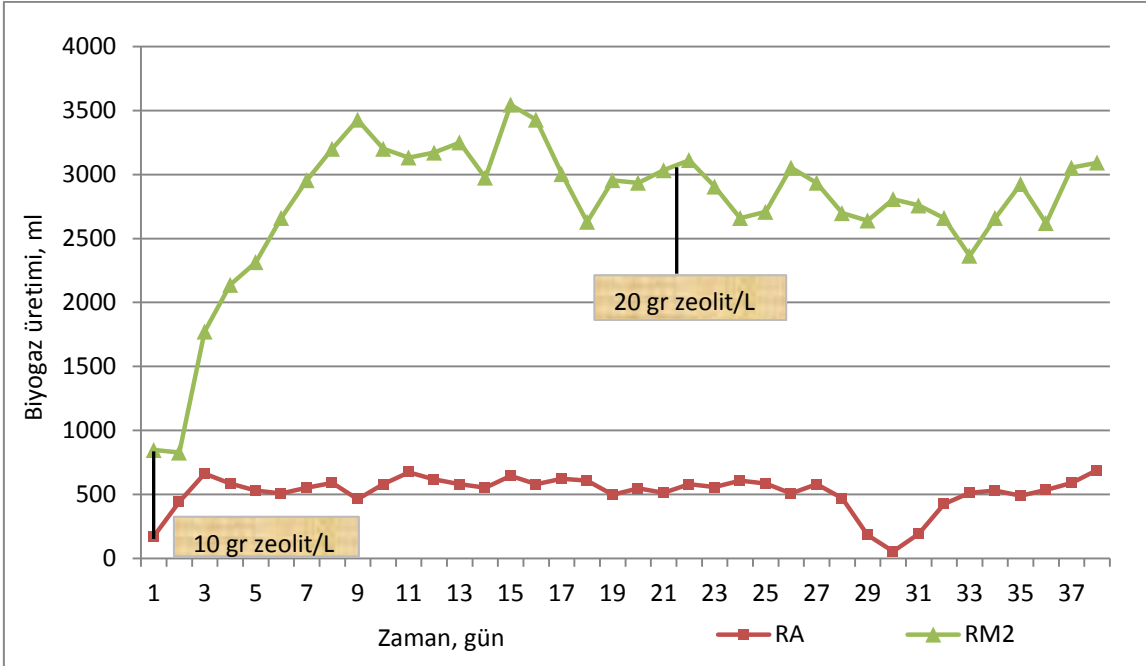
İkinci bölüm 2. setin başlangıcında RM_2 'ye litre hacim başına 10 g zeolit (10 g zeolit/L) gelecek şekilde reaktöre 25 g toz zeolit ($45\mu\text{m} < r < 0.5 \text{ mm}$) eklenmiştir. İlk 20 günlük süreçte zeolitin pH ve biyogaz oluşumu üzerinde önemli bir etkisi tespit edilemediği için zeolit konsantrasyonu 20 g zeolit/L'ye çıkarılmıştır. Setin sonuna kadar bu zeolit konsantrasyonunda çalışılmıştır.

İkinci bölüm 2. sette, bir önceki sette kullanılan iki aşamalı RA- RM_1 ve RA- RM_2 reaktör gruplarına beslenen atık konsantrasyonu artırılarak RA'ya ağırlıkça % 3.25 UKM (% 4.2 TKM) içeren substrat beslenmiştir. Buna göre her iki sisteme de 2.62 g UKM/L-gün konsantrasyonunda organik yükleme yapılmıştır. Bu sette her iki sistemde biyogaz oluşum hızları bir hafta içinde yatışkın hale gelmiştir. Ölçülen biyogaz oluşum miktarları Şekil 6.15, 6.16'da gösterilmektedir.

İkinci bölüm 2. sette, RA- RM_1 sisteminde asitojen reaktörünün ortalama biyogaz üretimi 410 ml/gün olurken metanojen reaktörünün ortalama biyogaz üretimi 1852 ml/gün olmuştur. RA- RM_1 sisteminde asitojen reaktörünün günlük biyogaz üretimi, toplam günlük biyogaz üretiminin % 18'ini oluşturmuştur. Buna göre ikinci bölüm 2. sette, RA- RM_1 reaktör sisteminde, ortalama biyogaz oluşumu 2262 ml/gün, biyogaz dönüşüm oranı da 359 ml/g UKM_{bes} olarak hesaplanmıştır. RM_1 'de 16. günde sıcaklıkta oluşan bir değişim, biyogaz oluşum hızında düşüşe neden olmuştur. Ayrıca RA'da 28. ve 32. günler arası meydana gelen sıcaklık dalgalanmaları da RA'nın ve RM_1 'in biyogaz oluşum hızını etkilemiştir.



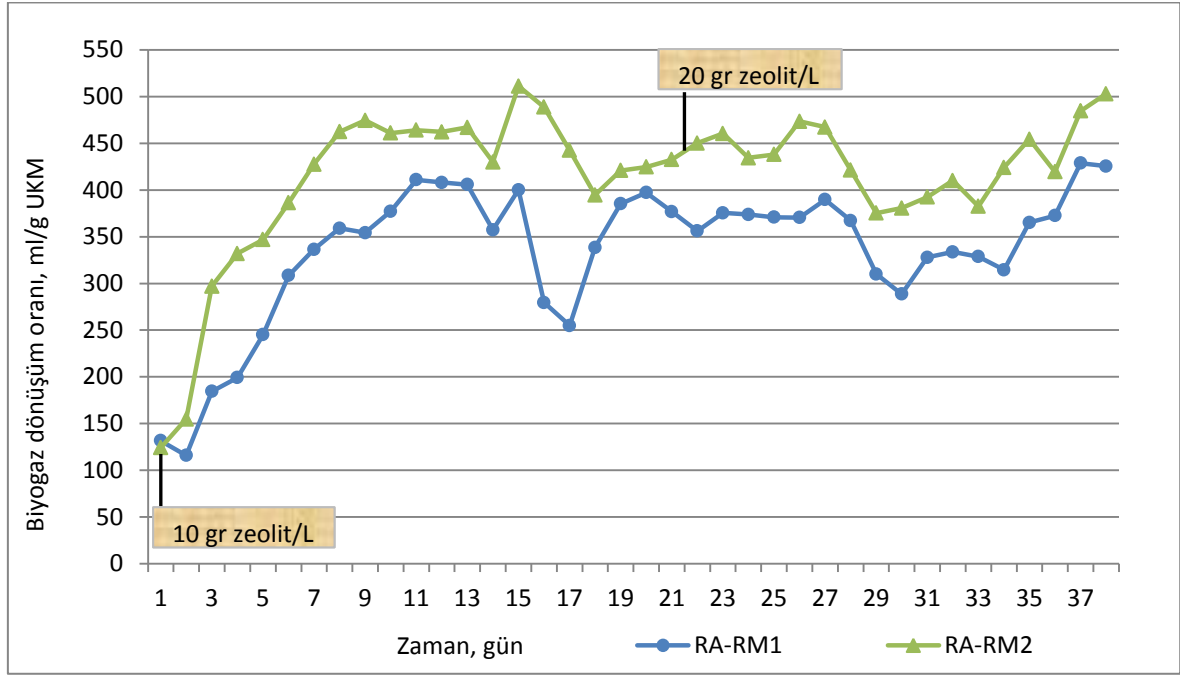
Şekil 6.15. İkinci bölüm 2.set RA-RM₁ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi.



Şekil 6.16. İkinci bölüm 2.set RA-RM₂ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi.

İkinci bölüm 2. sette, RA-RM₂ sisteminde asitöjen reaktörünün ortalama biyogaz üretimi 522 ml/gün olurken, metanojen reaktörünün ortalama biyogaz üretimi 2944 ml/gün olmuştur. RA-RM₁ sisteminde asitöjen reaktörünün günlük biyogaz üretimi, toplam günlük biyogaz üretiminin % 15'ini oluşturmuştur. Buna göre ikinci bölüm 2.

sette, RA-RM₂ reaktör sisteminde, ortalama biyogaz oluşumu 3466 ml/gün, biyogaz dönüşüm oranı da 442 ml/g UKM_{bes} olarak hesaplanmıştır. RA-RM₁ ve RA-RM₂ iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları Şekil 6.17`de karşılaştırılmaktadır. Biyogaz dönüşüm oranları, azot oranı yüksek olan atıkların kullanıldığı termofilik ortamda yapılan diğer çalışmalar ile uyum göstermektedir [19, 86].

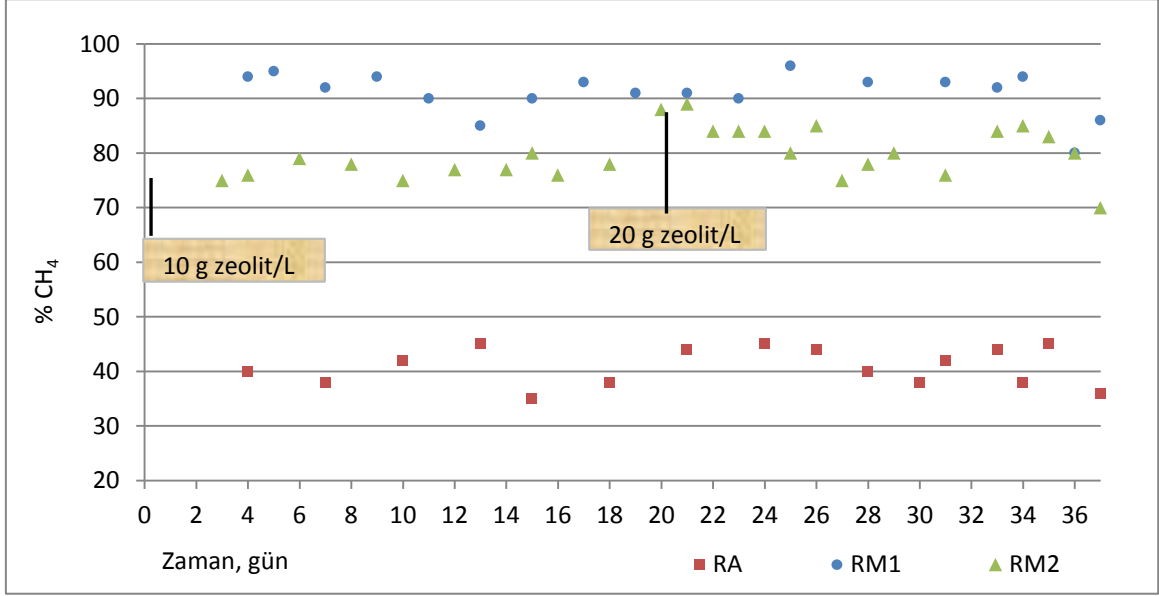


Şekil 6.17. İkinci bölüm 2. set RA-RM₁ ve RA-RM₂ iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları.

İkinci bölüm 2. sette RA, RM₁ ve RM₂ reaktörlerinin ürettikleri biyogazın metan içerikleri Şekil 6.18`de gösterilmektedir. RA`nın metan içeriği % 41±3, RM₁`in metan içeriği % 91±4 ve RM₂`nin metan içeriği % 80±4 olarak değişmiştir. Buna göre, RA-RM₁ iki aşamalı reaktör sisteminin ortalama metan içeriği % 82±4, RA-RM₂ reaktör sisteminin ortalama metan içeriği ise % 74±2 olarak hesaplanmıştır. RA`da beklenildiği gibi düşük metan içerikli biyogaz üretimi gerçekleşirken, RM₁ ve RM₂`de üretilen biyogazın metan içeriği yüksek olmuştur. RM₁`in metan içeriği, bu konuda yapılan diğer çalışmalar göre biraz fazla çıkmıştır.

Zeolitin bu sette biyogaz üretimi üzerinde bir etkisi olduğu düşünülmektedir. Zeolit kullanılmayan 1.sette her iki sistemin biyogaz üretimi oranları, RA-RM₁/RA-RM₂ oranı 0.81 iken bu sette bu oran 0.82 olmuştur. Yani zeolit kullanılmayan

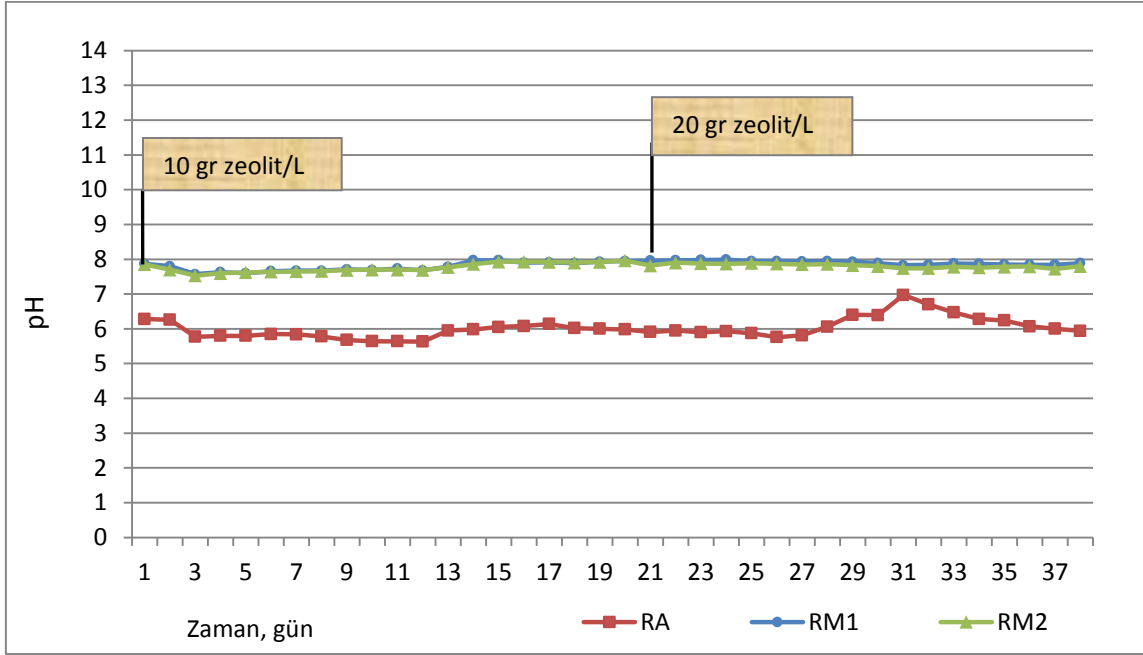
RM₁, zeolitli RM₂'ye göre biraz daha fazla biyogaz üretmiştir. Anaerobik çalışmalarda, Milan vd., [78] ve Kotsopoulos vd. [79] yüksek azot içerikli atıklarda sırasıyla 4 ve 8-12 g zeolit/L konsantrasyonlarında, metan üretiminin arttığını belirtmişlerdir. Fakat RM₂'deki zeolit konsantrasyonu 10 g zeolit/L ve 20 g zeolit/L iken biyogaz ve metan üretiminde herhangi bir farklılık görülmemiştir.



Şekil 6.18. İkinci bölüm 2. set RA, RM₁ ve RM₂ reaktörleri biyogaz CH₄ oranları.

İkinci bölüm 2. sette RA, RM₁ ve RM₂ reaktörlerinde meydana gelen pH değişimleri Şekil 6.19`da gösterilmektedir. Daha yüksek bir OYO ile beslenmeye başlanan reaktörlerde ilk üç günden sonra organik asit oluşum hızının artmasından dolayı pH değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Her iki metanojen reaktöründe de pH on ikinci güne kadar 7.55-7.70 seviyelerinde seyretmiş ve daha sonra ondördüncü günde özellikle RM₁`de 7.90 seviyelerine kadar yükselmiştir. Bunun sebebi, asitojen reaktöründe karıştırma problemi olması ve dolayısıyla organik asit üretiminde azalma olmasıdır (bkz. Şekil 6.41, OYO:2.62g UKM/L). Metanojen reaktörlerine beslenen atığın organik asit miktarının da azaldığı düşünülürse, sonraki 3 gün boyunca metanojen reaktörlerindeki biyogaz üretiminin azalmasının sebebi anlaşılabilir olacaktır (bkz. Şekil 6.15, 6.16). Benzer şekilde 28. günde RA`da, reaktör ısıtıcısı probleminden dolayı sıcaklığın yükselmesi, asitojen bakterilerinin faaliyetlerini olumsuz etkilemiştir. Asitojen mikroorganizmaların organik asit üretimi (bkz. Şekil 6.41: OYO:2.62g UKM/L) ve biyogaz üretimi azalmıştır (bkz. Şekil 6.15 ve 6.16). Organik asit üretimi azalan reaktörde pH

yükselerek 5.8`den 7`ye çıkmıştır (Şekil 6.19). RA çıkış atığındaki organik asit miktarının azalması, metanojen reaktörlerinde üretilen biyogaz miktarının da bir miktar azalmasına sebep olmuştur.

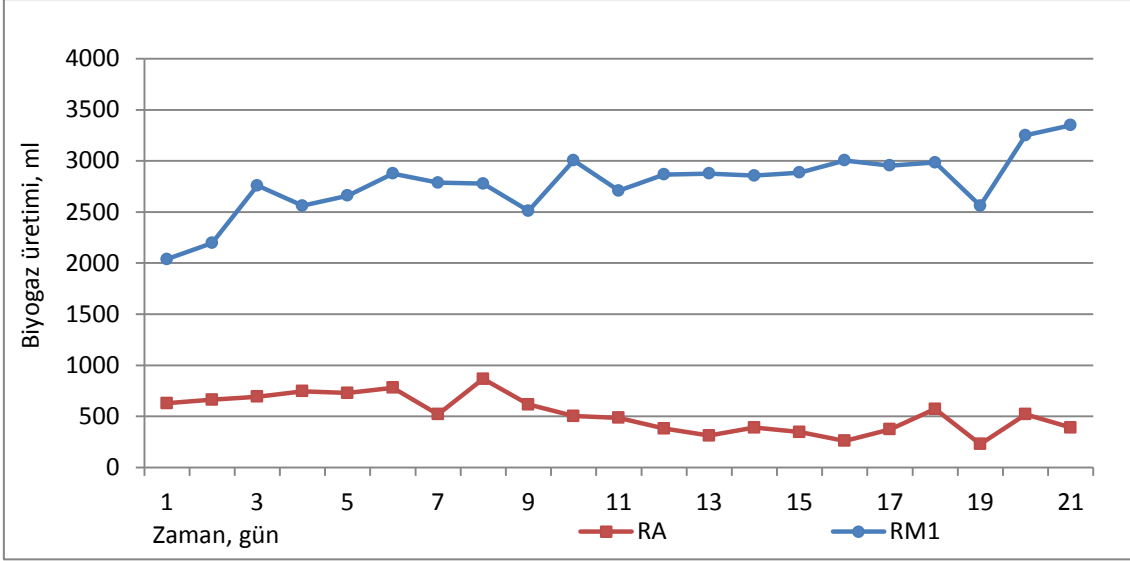


Şekil 6.19. İkinci bölüm 2. set RA, RM₁ ve RM₂ pH değişimleri.

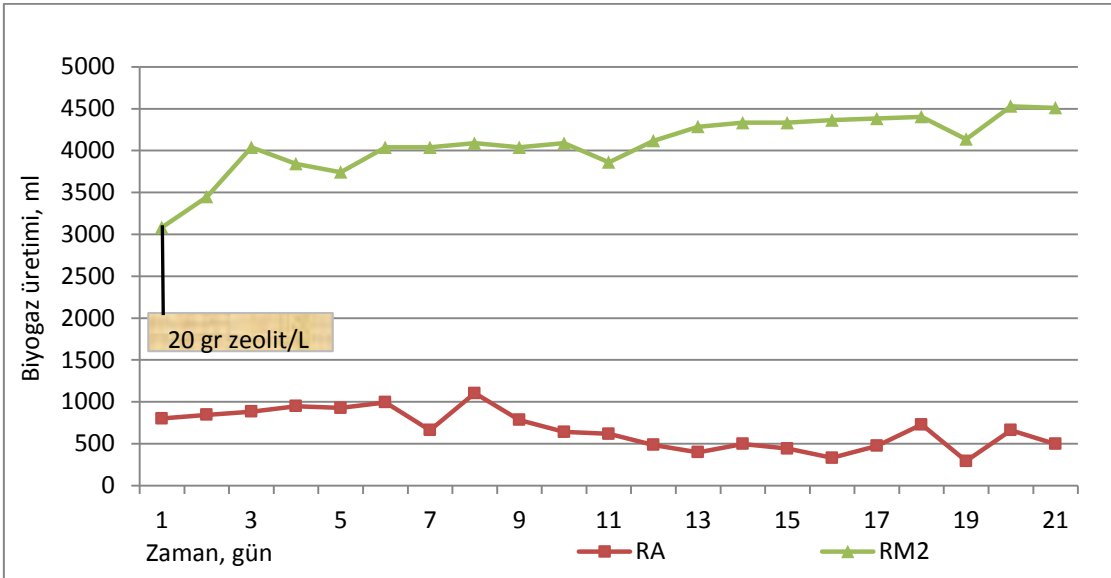
RM₂ reaktörüne 10 g zeolit/L eklenmesinin, pH değişimleri üzerinde, önemli bir etkisi görülmezken, 20 g zeolit/L eklendiğinde, Şekil 6.19`da görüldüğü üzere pH`ın RM₁`e göre bir miktar daha düşük olmasını sağlamıştır.

6.2.3. İkinci Bölüm 3. Set

İkinci bölüm 3. sette RA-RM₁ ve RA-RM₂ reaktör sistemlerine beslenen atık konsantrasyonu bir önceki sete göre biraz daha arttırılarak % 4.10 UKM (% 5.5 TKM) içeriğe yükseltilmiştir. Her iki sisteme 3.42 g UKM/L-gün konsantrasyonunda organik yükleme yapılmıştır. Bu sette her iki sistemde biyogaz oluşum hızları üç gün içinde yatışkın hale gelmiştir. Biyogaz oluşum miktarları Şekil 6.20, 6.21`de gösterilmektedir.



Şekil 6.20. İkinci bölüm 3. set RA-RM₁ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi.



Şekil 6.21. İkinci bölüm 3. set RA-RM₂ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi.

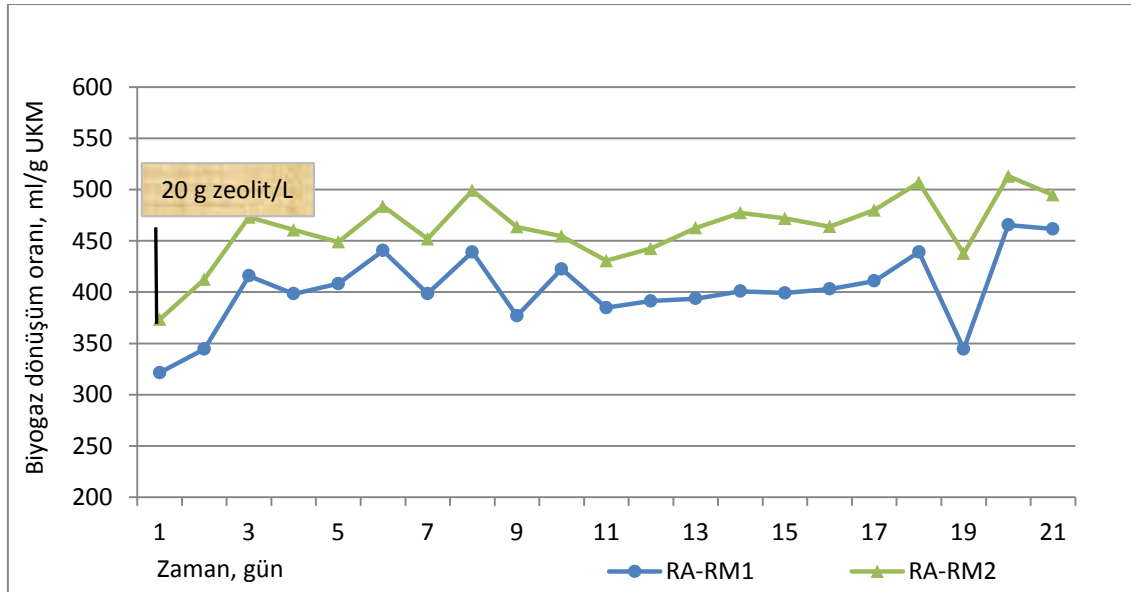
RA-RM₂ reaktör sisteminin RM₂ metanojen reaktöründe, 20 g zeolit/L olacak şekilde reaktör içerisindeki zeolit miktarı düzenli eklemelerle korunmaya çalışılmıştır.

RA-RM₁ sisteminde, RA'nın ortalama biyogaz üretim miktarı 524 ml/gün olurken, RM₁'in ortalama günlük biyogaz üretim miktarı 2784 ml/gün olmuştur. RA'nın biyogaz üretimi toplam biyogaz üretiminin % 16'sını oluşturmuştur. Buna göre bu sette RA-RM₁ reaktör sisteminin ortalama biyogaz oluşumu 3308 ml/gün, biyogaz

dönüşüm oranı da 403 ml/g UKM_{bes} olarak hesaplanmıştır. RA`daki karıştırıcıdan kaynaklanan problemler nedeniyle RA`nın biyogaz üretimi olumsuz yönde etkilenmiştir. Fakat genel anlamda atığın UKM içeriği % 3`ten % 4 civarına yükseltilmesi günlük biyogaz üretiminin artmasını sağlamıştır.

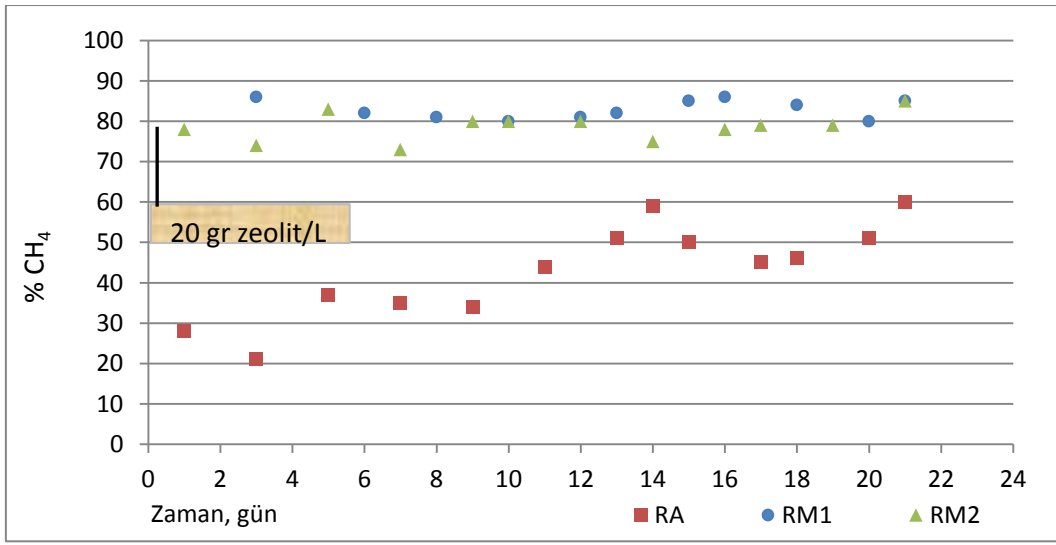
RA-RM₂ sisteminde, RA`nın ortalama biyogaz üretim miktarı 667 ml/gün ve RM₂`nin ortalama biyogaz üretim miktarı 4081 ml/gün olmuştur. RA`nın biyogaz üretimi toplam biyogaz üretiminin % 14`ünü oluşturmuştur. Bu sette RA-RM₂ reaktör sisteminde, ortalama biyogaz oluşumu 4748 ml/gün, biyogaz dönüşüm oranı da 462 ml/g UKM_{bes} olarak hesaplanmıştır. RA-RM₁ ve RA-RM₂ iki aşamalı sistemlerinin biyogaz dönüşüm oranları Şekil 6.22`de karşılaştırılmaktadır.

Milan vd., [78], 6 g zeolit/L ve daha fazla konsantrasyonlarda zeolitin sistemi inhibe ettiğini ve Kotsopoulos vd. [79], 12 g zeolit/L`den fazla konsantrasyonlarda zeolitin metan üretimini azalttığını belirtmişlerdir. RM₂`deki 20g/L zeolitin biyogaz üretimine herhangi bir etkisi olduğu gözlenmemiştir. Çünkü bu sette, zeolitli ve zeolitsiz sistemlerin her ikisinde bir önceki sete göre (% 3.2 UKM, OYO:2.62g UKM/L-gün) biyogaz dönüşüm oranları (359/403, 440/462) artmıştır. Hatta bu artış zeolitsiz sistemde daha çok olmuştur.



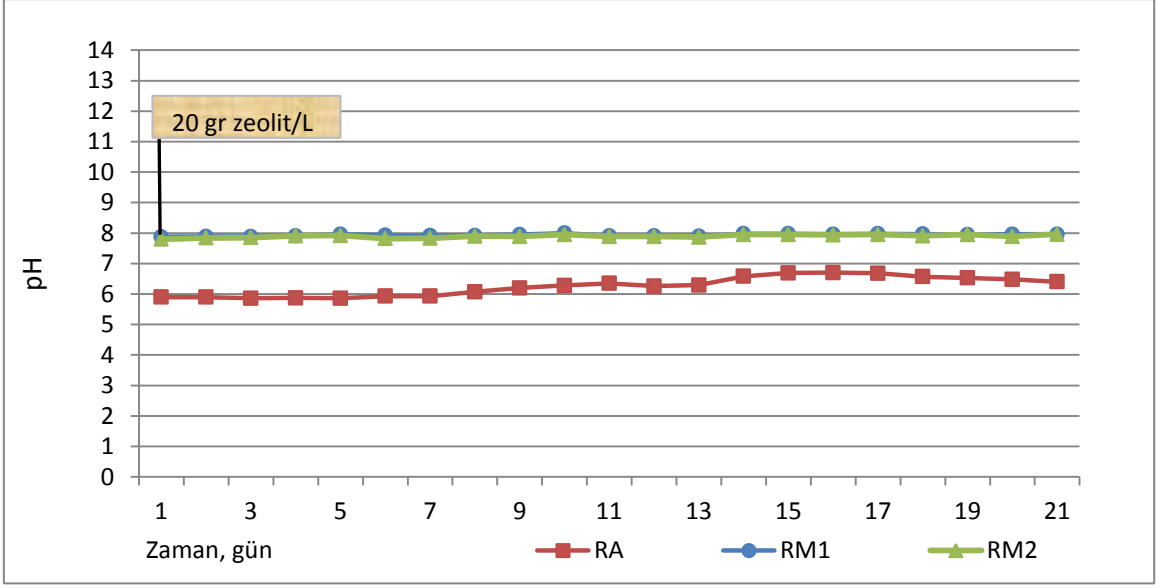
Şekil 6.22. İkinci bölüm 3. set RA-RM₁ ve RA-RM₂ iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları.

Bu sette RA, RM₁ ve RM₂ reaktörlerinin ürettikleri biyogazın metan içerikleri Şekil 6.23`de gösterilmektedir. RA`nın metan içeriği % 43±11, RM₁`in metan içeriği % 83±2 ve RM₂`nin metan içeriği % 79±3 olarak değişmiştir. RA`nın CH₄ içeriğinin standart sapmasının yüksek olmasının sebebini, karıştırıcının düzensiz olarak çalışması ve biyogaz üretimini etkilemesidir. RA-RM₁ iki aşamalı reaktör sisteminin ortalama metan içeriği % 77±2, RA-RM₂ reaktör sisteminin ortalama metan içeriği ise % 74±2 olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü üzere her iki sistemde üretilen biyogazın metan içeriği azalmıştır. Fakat bu değerler iki aşamalı termofilik sistemlerde elde edilen diğer sonuçlarla uyum göstermektedir [90, 91].



Şekil 6.23. İkinci bölüm 3. set RA, RM₁ ve RM₂ reaktörleri biyogaz CH₄ oranları.

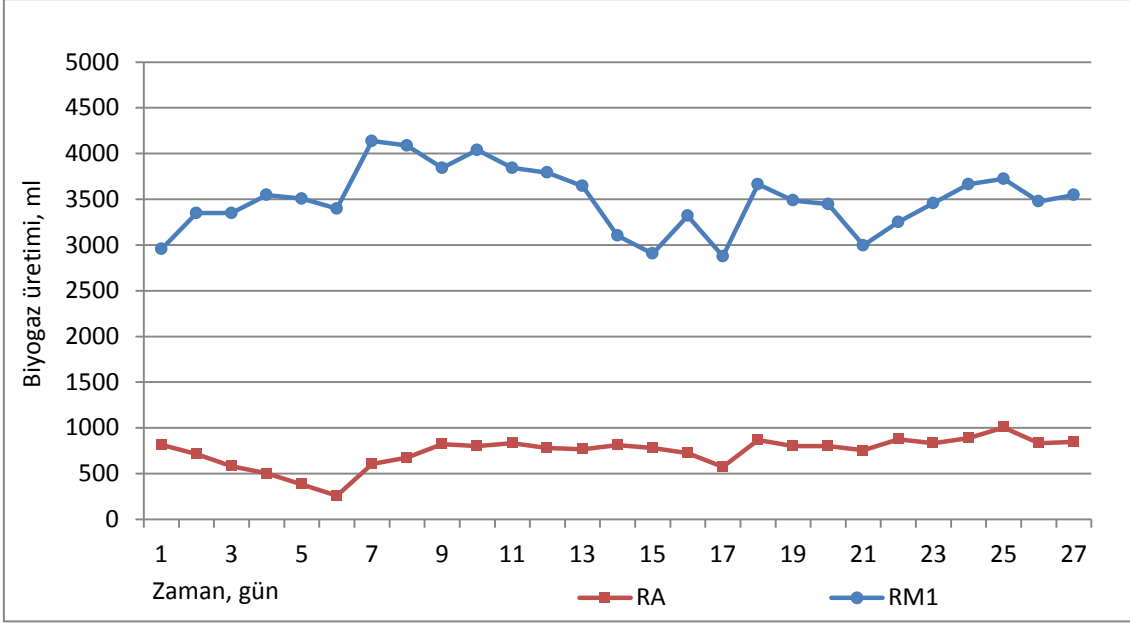
İkinci bölüm 3. sette RA, RM₁ ve RM₂`de meydana gelen pH değişimleri Şekil 6.24`de gösterilmektedir. Her iki metanojen reaktöründe de pH 7.8-8.0 arasında değişmiştir. Bu sette RA`da karıştırma mekanizması işlevini gerçekleştiremediği için, asitojen bakterileri ile substrat teması yeterli derecede sağlanamamıştır. Böylece, organik asit üretimi azalmış ve pH değerleri yedinci günden sonra artış göstermiştir (bkz Şekil 6.41, OYO:3.42 g UKM/L). pH 5.9 civarından 6.5 seviyelerine yükselmiş ve RA`da biyogaz oluşumu azalmıştır (bkz Şekil 6.20, 6.21). Fakat biyogazın metan içeriği de artmıştır (bkz. Şekil 6.23).



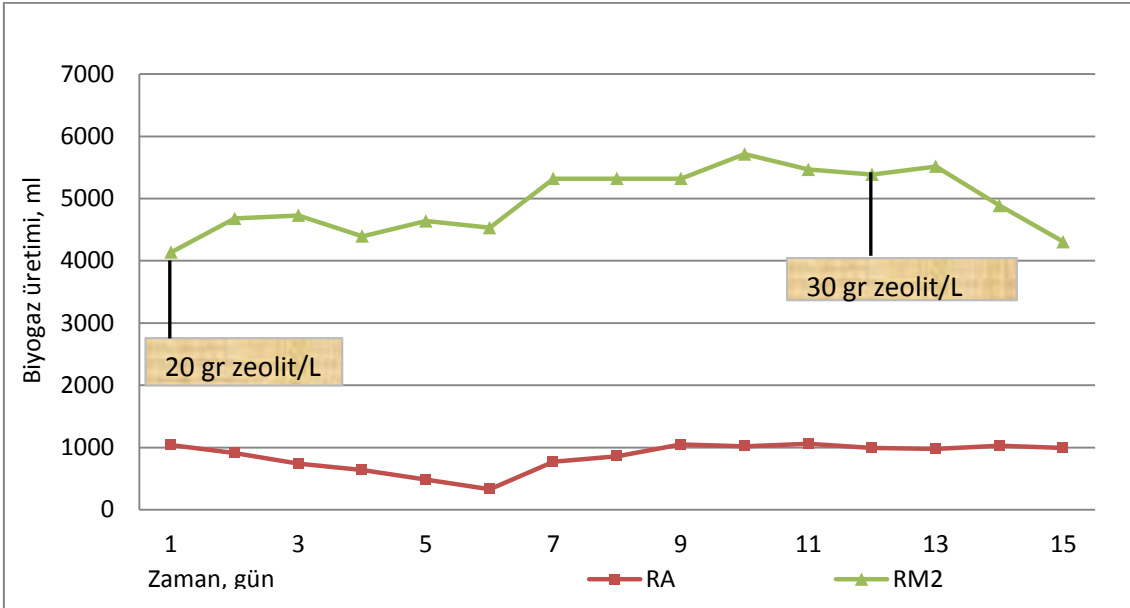
Şekil 6.24. İkinci bölüm 3. set RA, RM₁ ve RM₂ pH değişimleri.

6.2.4. İkinci Bölüm 4. set

İkinci bölüm 4. sette RA-RM₁ ve RA-RM₂ reaktör sistemlerine beslenen atık konsantrasyonu artırılarak % 5.85 UKM (% 8.25 TKM), 'ne çıkarılmıştır. Her iki sisteme de 4.67 g UKM/L-gün konsantrasyonunda organik yükleme yapılmıştır. İkinci bölüm 3. sette RA-RM₂ reaktör sisteminin RM₂ metanojen reaktöründe, 20 g zeolit/L konsantrasyonunda zeolit var iken, bu değer 12. günden itibaren 30 g zeolit/L'ye çıkarılmıştır. Daha sonra zeolit miktarı düzenli eklemelerle korunmaya çalışılmıştır. 30 g zeolit/L konsantrasyonunda, zeolit reaktörde tam karışımı engellemiştir. Bunun üzerine toz zeolit sistemden tamamen uzaklaştırılmış ve yerine partikül büyüklüğü 0.8-1.5 cm çaplarında 20 g zeolit/L eklenmiştir. Her iki sistemde üretilen biyogaz miktarları Şekil 6.25 ve 6.26`da gösterilmektedir.



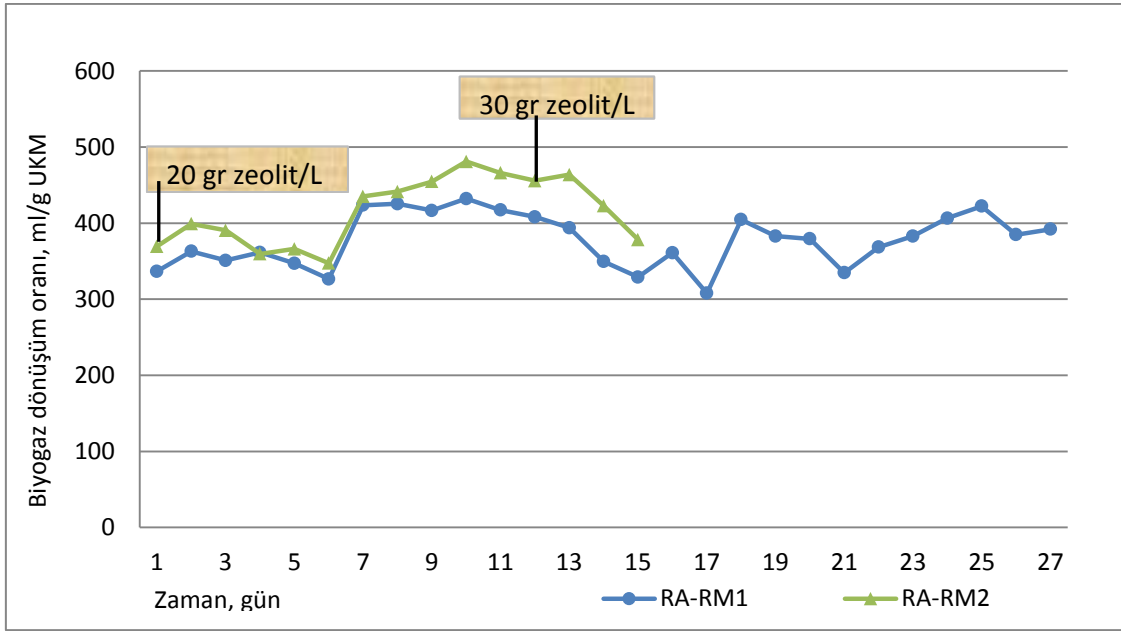
Şekil 6.25. İkinci bölüm 4. set RA-RM₁ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi.



Şekil 6.26. İkinci bölüm 4. set RA-RM₂ iki aşamalı sistem biyogaz üretimi.

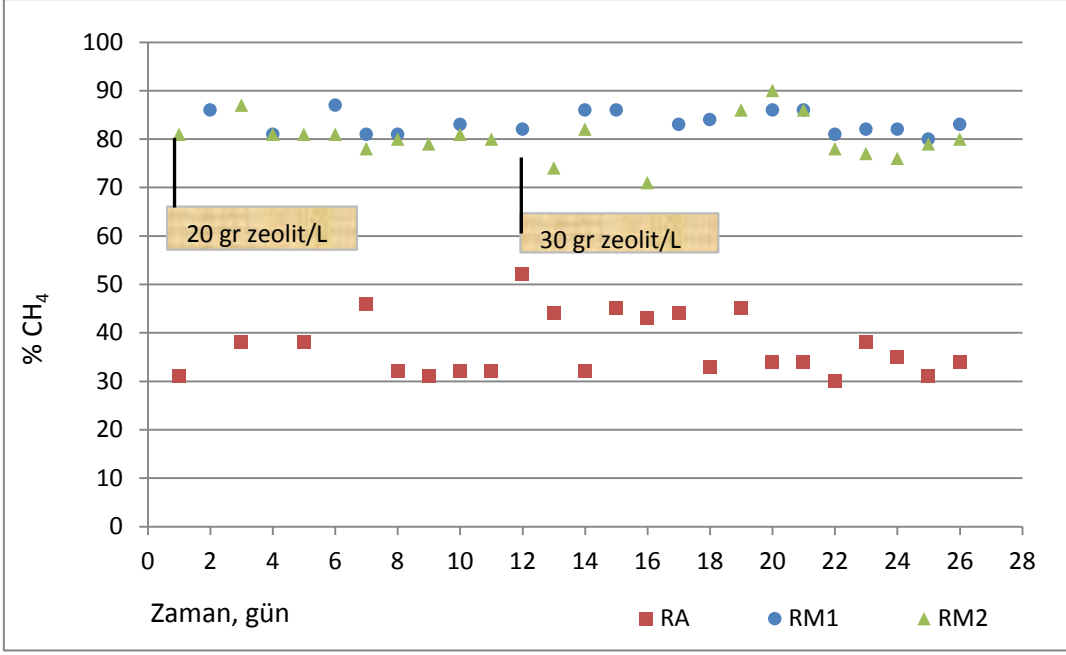
RA-RM₁ sisteminde RA'nın ortalama biyogaz üretim miktarı 738 ml/gün olurken, RM₁'in ortalama biyogaz üretim miktarı 3469 ml/gün olmuştur. RA'nın biyogaz üretimi toplam biyogaz üretiminin % 17'sini oluşturmuştur. Buna göre bu sette RA-RM₁ reaktör sisteminde, ortalama biyogaz oluşumu 4234 ml/gün, biyogaz dönüşüm oranı da 378 ml/g UKM_{bes} olarak hesaplanmıştır.

RA-RM₂ sisteminde, RA'nın ortalama biyogaz üretim miktarı 940 ml/gün olurken, RM₂'nin ortalama biyogaz üretimi miktarı 4956 ml/gün olmuştur. RA'nın biyogaz üretimi toplam biyogaz üretiminin % 16'sını oluşturmuştur. Buna göre bu sette RA-RM₂ reaktör sisteminde, ortalama biyogaz oluşumu 5896 ml/gün, biyogaz verimi de 423 ml/g UKM_{bes} olarak hesaplanmıştır. İkinci bölüm 4. sette RA-RM₁ ve RA-RM₂ iki aşamalı sistemlerinin biyogaz dönüşüm oranları Şekil 6.27'de karşılaştırılmaktadır. Bu setin onaltıncı gününden sonra, RM₂'deki zeolit (30 g/L) çökmesi sebebiyle manyetik karıştırıcı durmuştur.



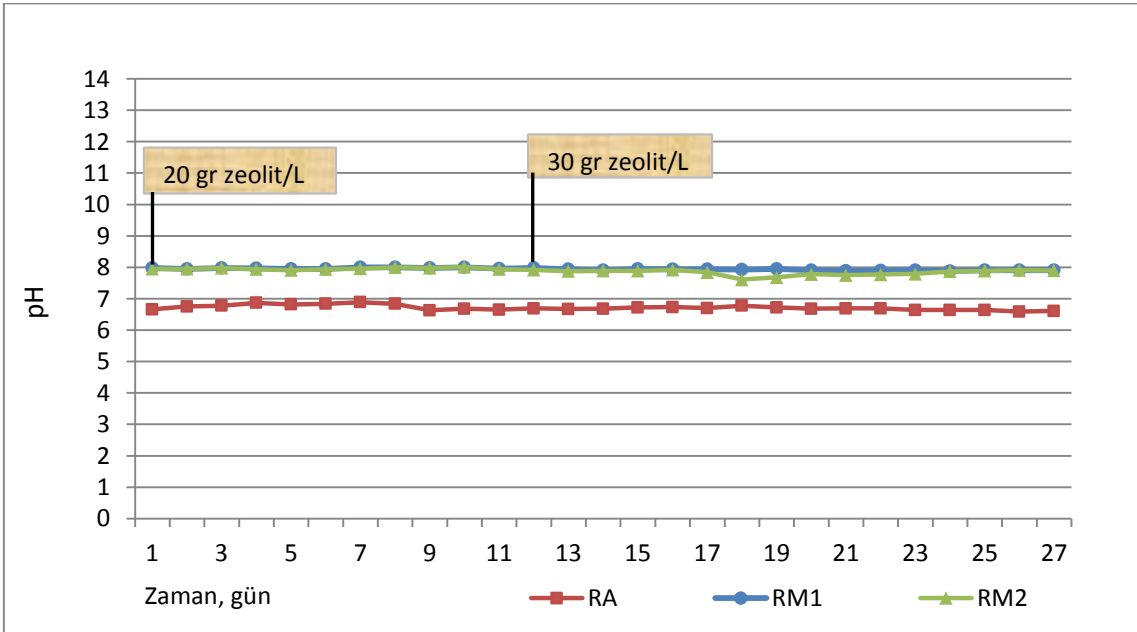
Şekil 6.27. İkinci bölüm 4. set RA-RM₁ ve RA-RM₂ iki aşamalı sistemlerin biyogaz dönüşüm oranları.

Reaktörlere beslenen UKM miktarının 2.17 g UKM/L-gün'den 4.67 g UKM/L-gün'e artması ile biyogaz ve metan dönüşüm oranlarında düşüşler olmuştur. Artan OYO ile üretilen biyogaz miktarı azalmıştır. Fakat her bir sette elde edilen biyogaz ve metan dönüşüm oranları, yaklaşık organik yoğunluğu % 5-6 UKM olan atıklar ile yapılan diğer çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir [90, 91]. Optimum beslenebilen/stabilize edilebilen UKM ve TKM oranları % 3.2 UKM (% 3.8 TKM) olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca, zeolit miktarının 30 g/L'ye çıkarılmasının biyogaz üretiminde önemli bir etkisi gözlenmemiş olup, L. Ho ve G. Ho [92] tarafından yapılan çalışmada reaktörde 20 g zeolit/L'nin üzerindeki zeolit konsantrasyonlarında biyogaz ve metan üretiminin azaldığı belirtilmektedir.



Şekil 6.28. İkinci bölüm 4. set RA, RM₁ ve RM₂ reaktörleri biyogaz CH₄ oranları.

Bu sette RA, RM₁ ve RM₂ reaktörlerinin ürettikleri biyogazın metan içerikleri Şekil 6.28`de gösterilmektedir. RA`nın metan içeriği % 37±6, RM₁`in metan içeriği % 83±2 ve RM₂`nin metan içeriği % 80±4 olarak değişmiştir. RA-RM₁ iki aşamalı reaktör sisteminin ortalama metan içeriği % 75±2, RA-RM₂ reaktör sisteminin ortalama metan içeriği ise % 73±5 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler iki aşamalı termofilik sistemlerde elde edilen diğer sonuçlarla uyum göstermektedir [90, 91].

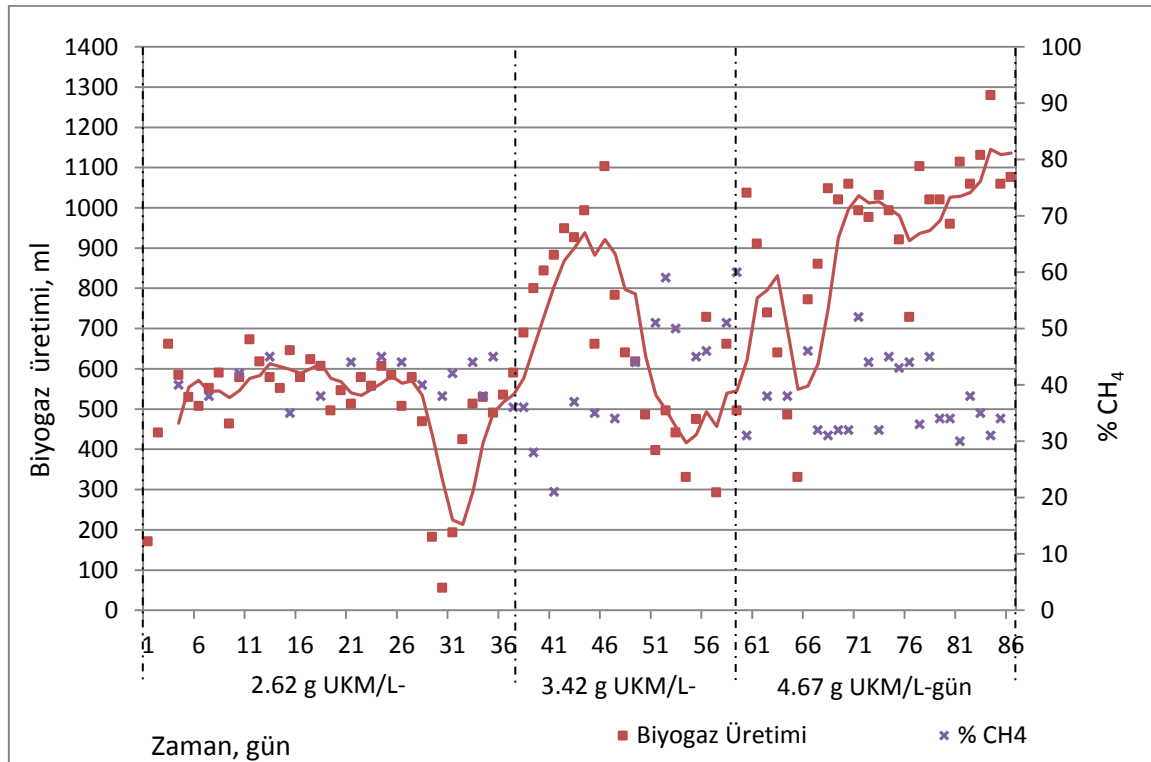


Şekil 6.29. İkinci bölüm 4. set RA, RM₁ ve RM₂ reaktörleri pH değişimleri.

İkinci bölüm 4. Sette RA, RM₁ ve RM₂ reaktörlerindeki pH değişimleri şekil 6.29`da gösterilmektedir. RM₁ reaktöründe pH 7.85-8.0 arasında değişim göstermiştir. RM₂ metanojen reaktöründeki toz zeolitin onaltıncı günden sonra çökmesinden dolayı karıştırma durmuş ve organik maddelerin biyokütle ile teması azalmıştır. Sonuç olarak ortamda organik asit birikimi olduğu düşünülerek, pH 7.9`dan 7.6`lara kadar düşmüştür. Ayrıca, RA asetojen reaktöründeki karıştırmada karşılaşılan problemler giderilince, yedinci günden itibaren pH 6.8 seviyelerinden 6.50 seviyelerine düşmüştür. RA-RM₁ ve RA-RM₂ reaktör sistemlerinin biyogaz üretim grafiklerinde bunun sonuçları görülmektedir (bkz. Şekil 6.25 ve 6.26).

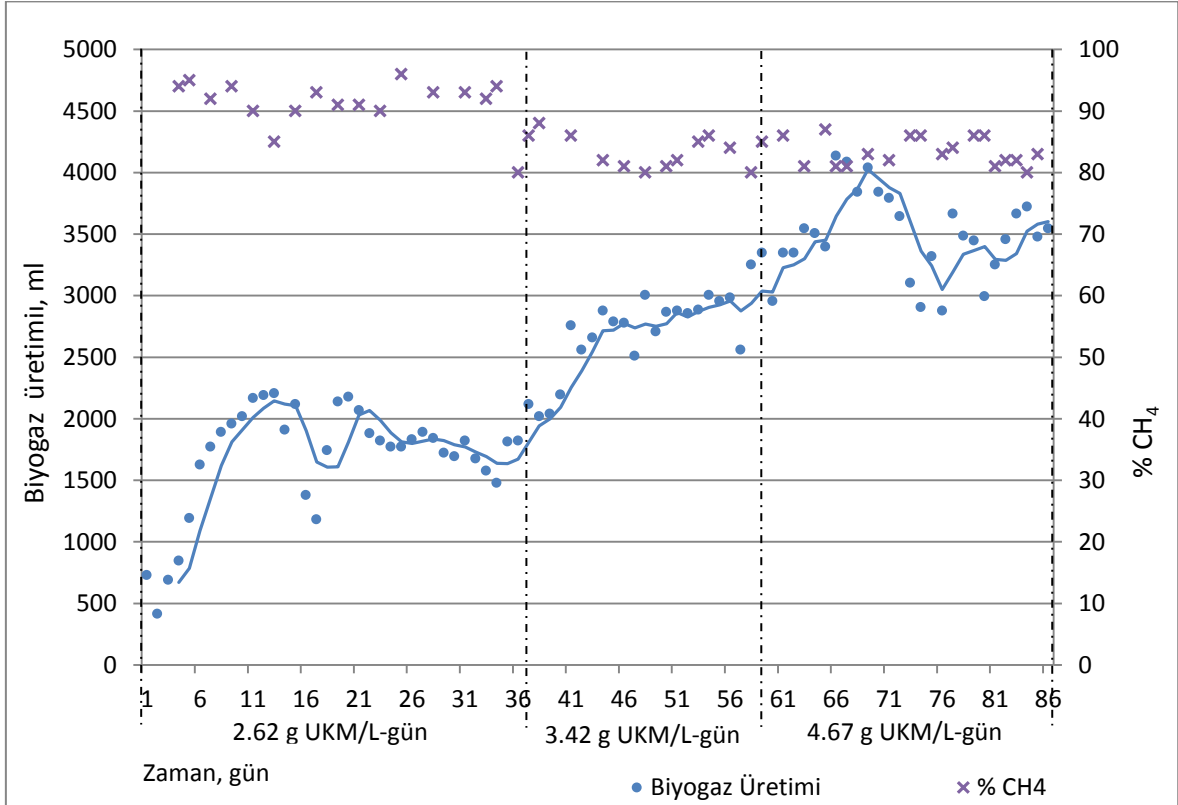
6.2.5. Reaktörlerin Metan Üretim Miktarlarının Belirlenmesi

İkinci bölüm 2., 3. ve 4. setlerde, RA, RM₁ ve RM₂ reaktörlerinde üretilen biyogazın ölçümü, yanında biyogazın metan içeriği de belirlenmiştir. Her sette farklı yoğunlukta (1. Set: % 2.3 UKM, 2. Set: % 3.25 UKM, 3. Set: % 4.1 UKM, 4. Set: % 5.85 UKM) atık beslenmesinden dolayı, setler arasında biyogaz üretim miktarları açısından farklılıklar olmuştur. Bu farklar özellikle bir setten diğerine geçiş yapıldığında belirginleşmiştir. Şekil 6.30`da RA`nın biyogaz üretimi ve biyogazın metan içeriği gösterilmektedir.



Şekil 6.30. RA ikinci bölüm 2., 3., 4. set biyogaz üretimi ve metan oranı.

Biyogaz üretiminin kararlı olduğu 2. sette metan oranı % 35-45 arasında kararlı değişimler göstermiştir. Üçüncü sette, OYO'nun artırılması ile biyogaz üretiminin arttığı fakat biyogazdaki metan oranının % 35'in altına düştüğü tespit edilmiştir. Benzer şekilde bu setin ikinci yarısından sonra karıştırma probleminden dolayı azalan biyogaz miktarı göze çarpmakta iken, biyogazdaki metan oranının % 45-60 arasında değiştiği ve pH'ın yükseldiği (bkz. Şekil 6.24) görülmektedir. Dördüncü sette RA'da karıştırma problemi çözüme kavuştuktan sonra kararlı bir şekilde artan biyogaz üretim miktarının yanı sıra, biyogazın metan içeriği % 30-40 arasında kararlı hale gelmesi göze çarpmaktadır. RA'da son üç set boyunca biyogazın ortalama metan oranları % 41 ± 3 , % 43 ± 11 ve % 37 ± 6 olarak değişmiştir. RA'da üretilen biyogazın ortalama metan oranı % 30-45 ile beklenen aralıklarda gerçekleşmiştir. Literatürde, iki aşamalı sistemler ile yapılan çalışmalarda, asitojen reaktöründe oluşan biyogazın metan içeriği % 20-40 arasında değişmektedir [36].

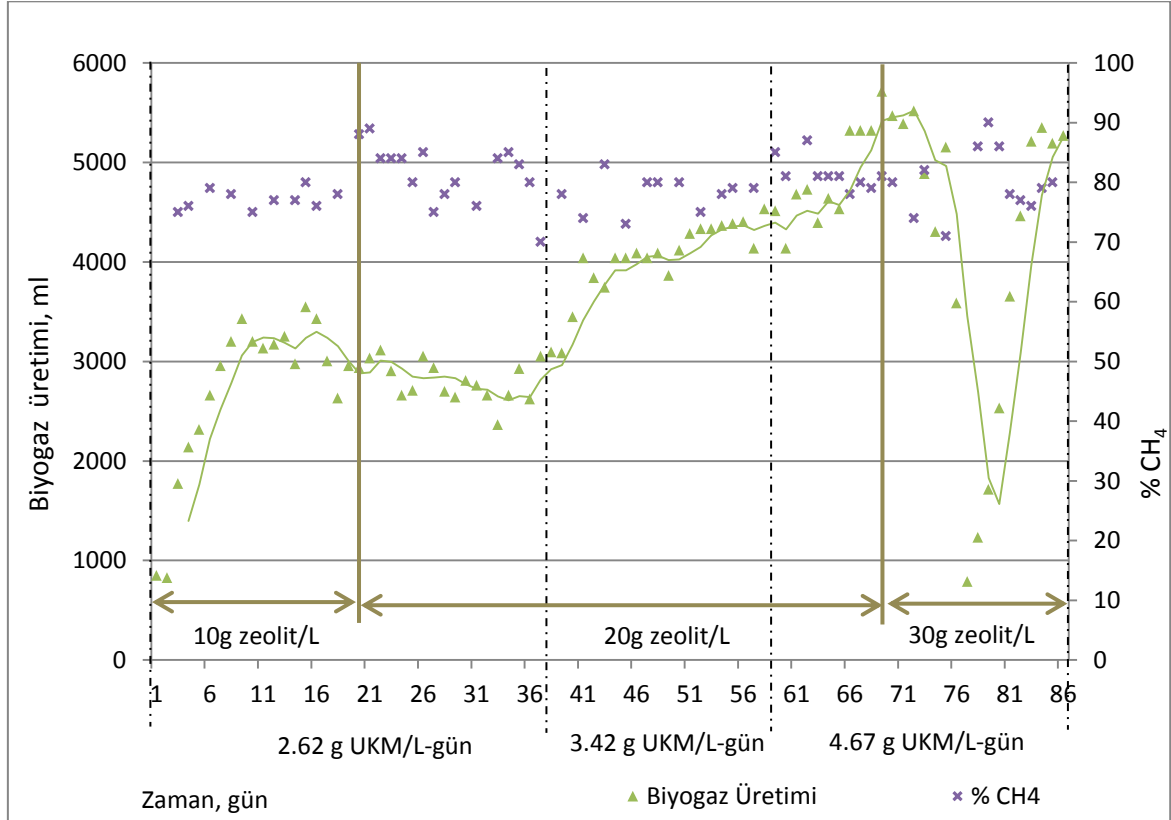


Şekil 6.31. RM₁ ikinci bölüm 2., 3., 4. set biyogaz üretimi ve metan oranı.

Şekil 6.31 ve 6.32`de, RM₁ ve RM₂ reaktörlerindeki biyogaz üretimi ve metan oranları gösterilmektedir.

Şekil 6.31`de RM₁`de üç set boyunca biyogaz üretiminin arttığı buna göre metan oranının da % 90`lardan % 80`lere düştüğü gözlemlenmektedir. RM₁`de son üç set boyunca ortalama biyogaz üretim miktarı sırasıyla birinci sette 1852±236, ikinci sette 2784±211 ve üçüncü sette 3496±328 ml/gün olurken, RM₁`de üretilen biyogazın metan oranları da % 91±4, % 83±2 ve % 83±2 olarak değişmiştir.

RA-RM₁ reaktör sisteminin ikinci bölüm 2., 3., ve 4. setlerinde ortalama biyogaz üretim miktarı sırasıyla 2261±278, 3308±234 ve 4235±383 ml/gün olurken, biyogazın metan oranları da % 82±4, % 76±4 ve % 75±3 olarak hesaplanmıştır.



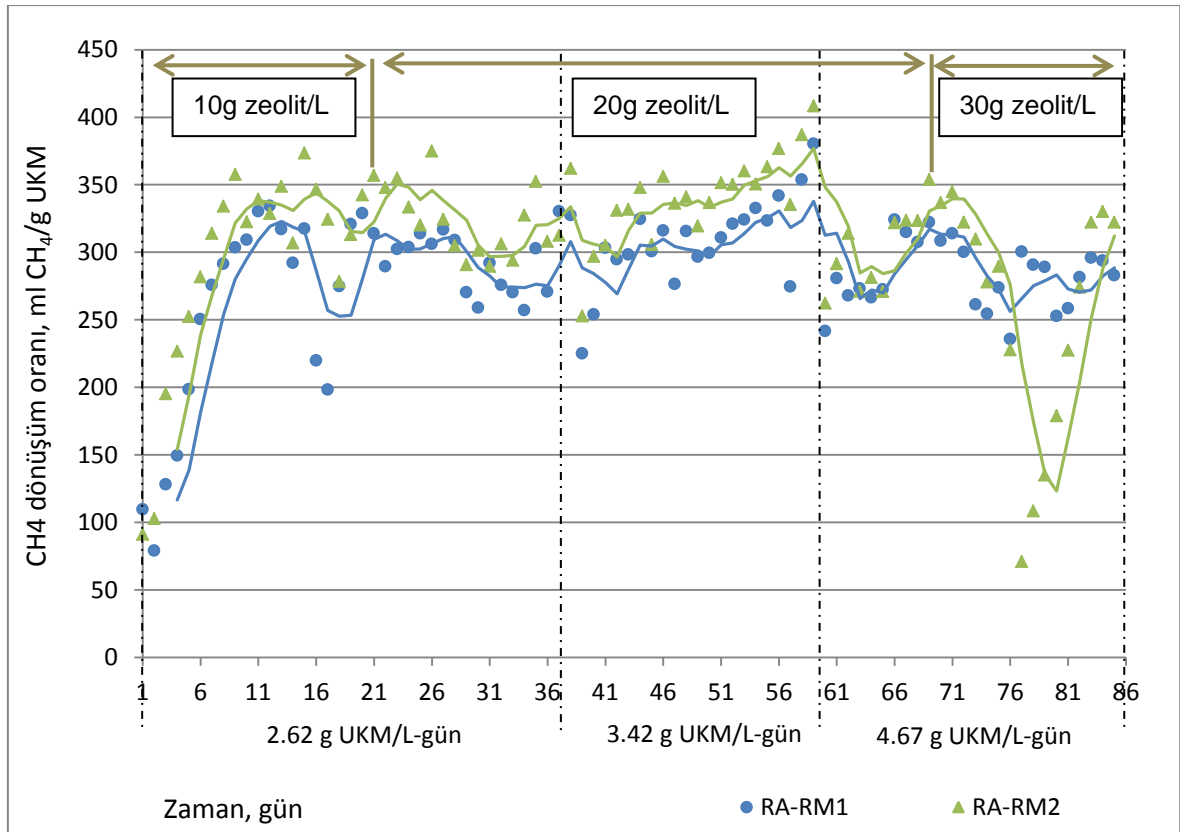
Şekil 6.32. RM₂ ikinci bölüm 2., 3., 4. set biyogaz üretimi ve metan oranı.

Şekil 6.32`de RM₂`ye beslenen atığın UKM`si % 3.25`ten % 5.85`e çıktıkça biyogaz miktarının arttığı gözlemlenmektedir. RM₂`nin üç set boyunca ortalama biyogaz üretim miktarı sırasıyla birinci sette 2944±267, ikinci sette 4081±220 ve üçüncü sette 4956±446 ml/gün olurken, üretilen biyogazın metan oranları da % 80±4, % 79±3 ve % 80±4 olarak değişmiştir. Bu sette RM₂`deki yüksek 30g zeolit/L konsantrasyonundan dolayı zeolit çökmüş ve karıştırmayı engellemiştir. Ayrıca,

5.85 g UKM/L-gün organik yükleme sonucunda reaktör biyogaz dönüşüm oranı azalmıştır.

RA-RM₂ reaktör sisteminin ikinci bölüm 2., 3., ve 4. setlerinde ortalama biyogaz üretim miktarı sırasıyla 3446±339, 4748±213 ve 5896±450 ml/gün olurken, biyogazın metan oranları da % 74±4, % 74±4 ve % 73±5 olarak hesaplanmıştır.

İki aşamalı sistemlerde metanojen reaktöründe üretilen biyogazın metan içeriğinin % 70-80 arasında olduğu birçok çalışmada belirtilmektedir [88, 90, 91, 93]. Bu çalışmada belirlenen metan içerikleri (% 73-82) bu çalışmalarla uyum göstermektedir.



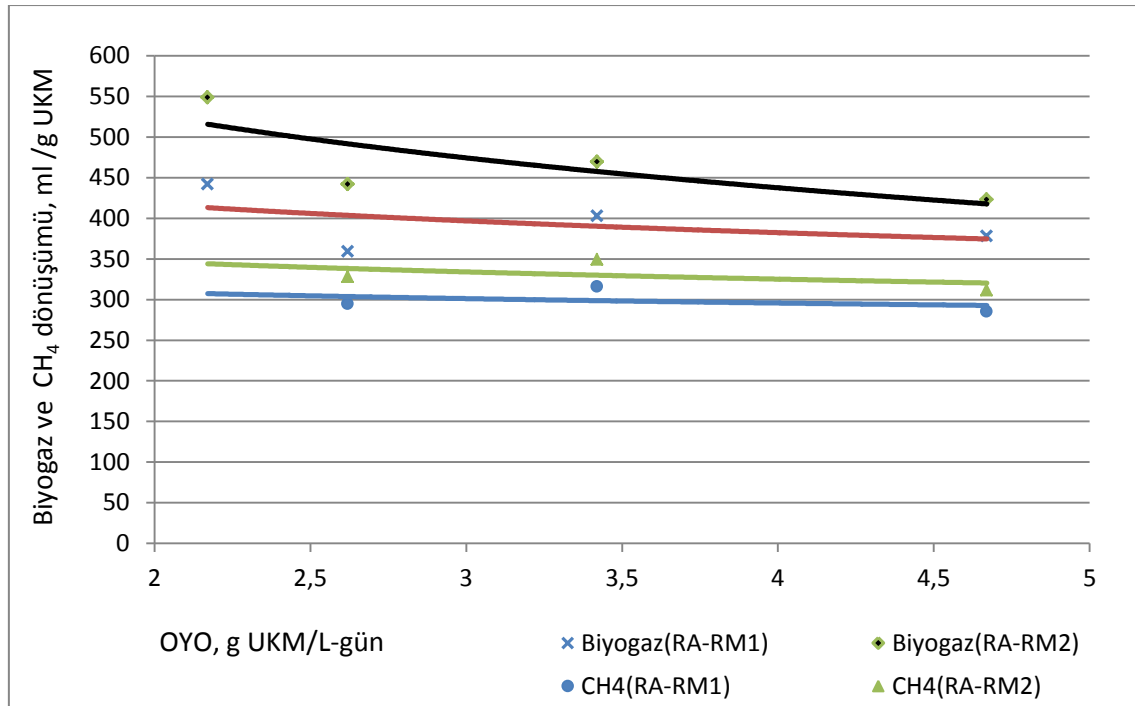
Şekil 6.33. RA-RM₁ ve RA-RM₂ sistemlerinin ikinci bölüm 2., 3. ve 4. sette metan dönüşüm oranları

Şekil 6.33`de RA-RM₁ ve RA-RM₂ sistemlerinin ikinci bölüm 2., 3. ve 4. sette metan dönüşüm oranları gösterilmektedir. Görüldüğü üzere RA-RM₂ sisteminin metan dönüşüm oranı ilk iki sette RA-RM₁ sistemine göre daha yüksek olmuştur. Buna göre RA-RM₁ reaktör sisteminin ikinci bölümün son üç setinde metan dönüşüm oranı sırasıyla ikinci sette (% 3.25 UKM) 294±31, üçüncü sette (% 4.1 UKM) 316±28 ve dördüncü sette (% 5.85 UKM) 285±23 ml CH₄/g UKM-gün olarak

hesaplanmıştır. RA-RM₂ sisteminin ikinci bölüm 2., 3. ve 4. sette metan dönüşüm oranları ise sırasıyla 327±26, 349±27, 311±74 ml CH₄/g UKM_{bes} olarak hesaplanmıştır. 285-349 ml/g UKM_{bes}, metan dönüşüm oranları literatürde iki aşamalı sistemlerde elde edilen metan dönüşüm oranları ile örtüşmektedir [37, 91, 94].

RA-RM₂ reaktör sisteminde, RM₂'ye eklenen 10, 20 ve 30 g/L zeolit konsantrasyonlarının biyogaz üretimi üzerinde veya metan oranı üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. L. Ho ve G. Ho. [92] 20g/L zeolit konsantrasyonundan sonra biyogaz ve metan oluşumunun olumsuz yönde etkilendiğini, Kotsopoulos vd. [79] zeolitin 8-12g/L zeolitin % 10 UKM'ne sahip atıkların beslenmesinde biyogaz üretimini ve UKM giderimini arttırdığı fakat, daha fazla zeolitin bir yararının olmadığını belirtmişlerdir.

İkinci bölümde organik yükleme oranına karşı biyogaz ve metan dönüşüm oranları Şekil 6.34`de gösterilmektedir. Burada, en yüksek ortalama biyogaz dönüşüm oranı 1. sette 2.17 g UKM/L-gün organik yüke sahip atık beslemesi esnasında 549 ml/g UKM olarak gerçekleşmiştir. Metan ölçümünün yapıldığı setlerde en yüksek ortalama metan dönüşüm oranı 2.62g UKM/L-gün beslemesinde yine RA-RM₂ reaktör sisteminde 349 ml CH₄/g UKM olarak bulunmuştur.



Şekil 6.34. Organik yükleme oranına karşılık biyogaz ve metan dönüşüm oranları.

Atık maddelerin C/N oranı, prosesin sürdürülebilirliği için önemlidir. C/N oranı 30-40`dan fazla ise sistemde uçucu yağ asidi birikmekte ve sistem inhibe olmaktadır. C/N oranı 15`in altında ise sistemde NH₃ birikimi söz konusudur, yüksek konsantrasyonlarda metanojenleri inhibe ederler. Pakarinen vd. [95] bahçe atıklarının 2 g UKM/L-gün`den daha fazla beslenmesinin sistemde asit birikimine ve metan veriminin düşmesine sebep olduğunu belirtmişlerdir. Lee vd. [88] ise gıda atıkları ile 4 g KOİ/L-gün organik beslemeden sonra termofilik ortamda metan dönüşümünün (287ml/g UKM) azaldığını belirtmiştir. Diğer taraftan tavuk atıklarının beslendiği bir CSTR`de % 5 TKM`ye sahip atıklardan daha yüksek konsantrasyonda beslenmesi durumunda metanojen aktivitesinin ve metan dönüşümünün azaldığı, reaktörde artan amonyak ile beraber metan veriminin düştüğü Bujoczek vd. [59] tarafından açıklanmıştır. Bu çalışmada 2.2 g UKM/L-gün organik yükleme üzerinde biyogaz veriminin azaldığı düşünülmektedir.

6.2.6. TKM ve UKM Konsantrasyonlarının Değişimi

RA, RM₁ ve RM₂ reaktörlerinin çıkışından alınan örneklerde ikinci bölüm 1. ve 4. setler arasında yapılan TKM ve UKM analizleri sırasıyla Şekil 6.35 ve 6.36`da gösterilmektedir. Çalışmada, 1., 2., 3. ve 4. setlerde sırasıyla 2.17 g UKM/L-gün (% 2.3 UKM - % 3.8 TKM), 2.62 g UKM/L-gün (% 3.25 UKM - % 4.2 TKM), 3.42 g UKM/L-gün (% 4.1 UKM - % 5.5 TKM), 4.67 g UKM/L-gün (% 5.85 UKM - % 8.25 TKM) yükleme yapılmıştır.

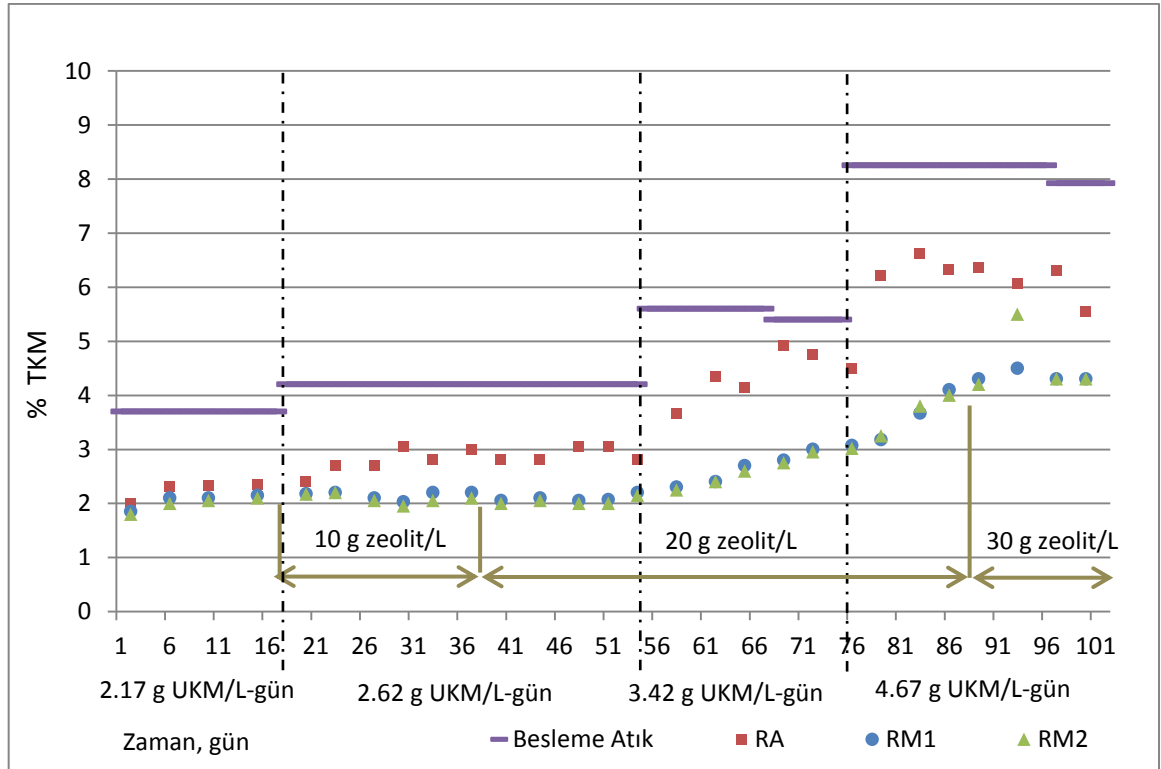
RM₂ reaktör çıkışında stabilize olmuş atıkla beraber bir miktar zeolitte çekilmektedir. (Zeolitin kullanıldığı setlerde RM₂ reaktörü TKM değerleri belirlenirken, atıkla beraber çekilen zeolit miktarı da göz önünde bulundurulmuştur.) Giriş TKM ve UKM miktarı arttırıldıkça, çıkış TKM ve UKM konsantrasyonları da artış göstermiştir. 4. sette RM₂ `deki 30g/L zeolit konsantrasyonundan dolayı karıştırma problemi olmuştur.

6.2.7. Reaktörlerde TKM ve UKM Giderim Performanslarının Belirlenmesi

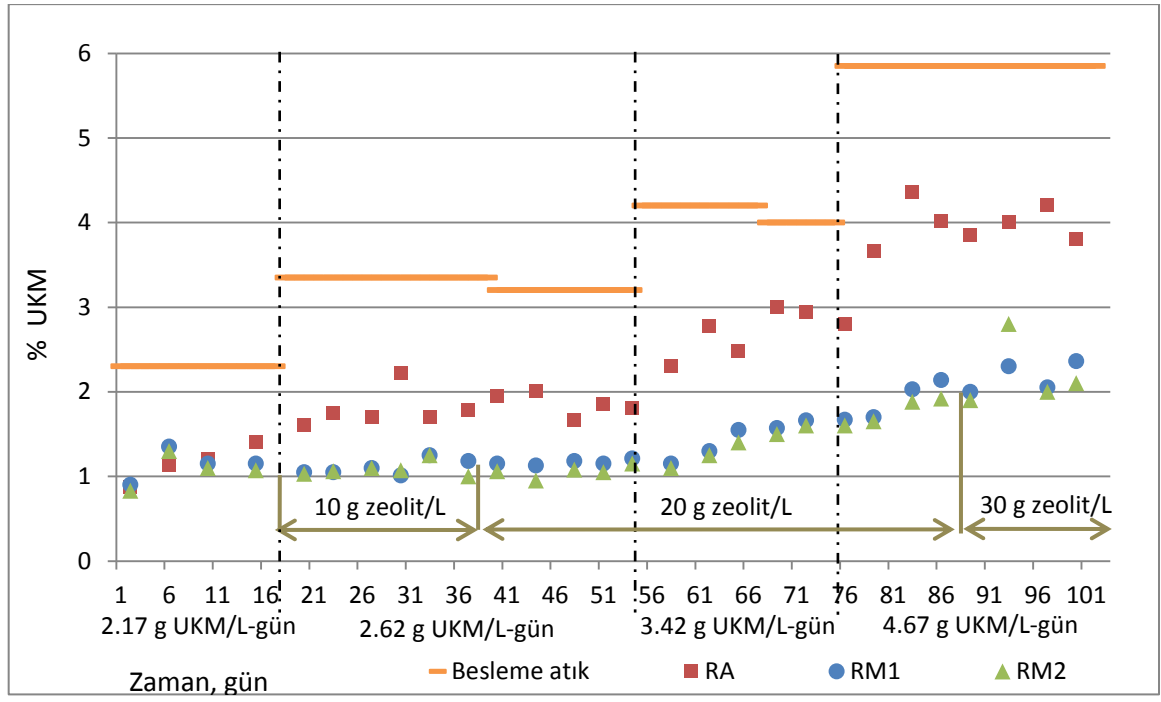
Reaktörlerin % TKM ve % UKM giderimleri Şekil 6.37 ve 6.38`de gösterilmiştir. RA-RM₁ sisteminin TKM giderimi RA`nden gelen atığa bağlı olarak değişmekle beraber, TKM giderim aralığı % 40 ile % 60 arasında değişmiştir. RA-RM₁ sisteminin birinci sette (% 3.8 TKM) alışma döneminden dolayı % 43 çıkan TKM

giderim yüzdesi, ikinci sette (% 4.2 TKM) % 49'a yükselmiştir. Üçüncü (% 5.5 TKM) ve dördüncü setlerde (% 8.25 TKM) TKM giderim oranları ortalama % 51 olarak gerçekleşmiştir. Sonuçta RA-RM₁'in ortalama TKM giderim oranı % 49 olarak bulunmuştur.

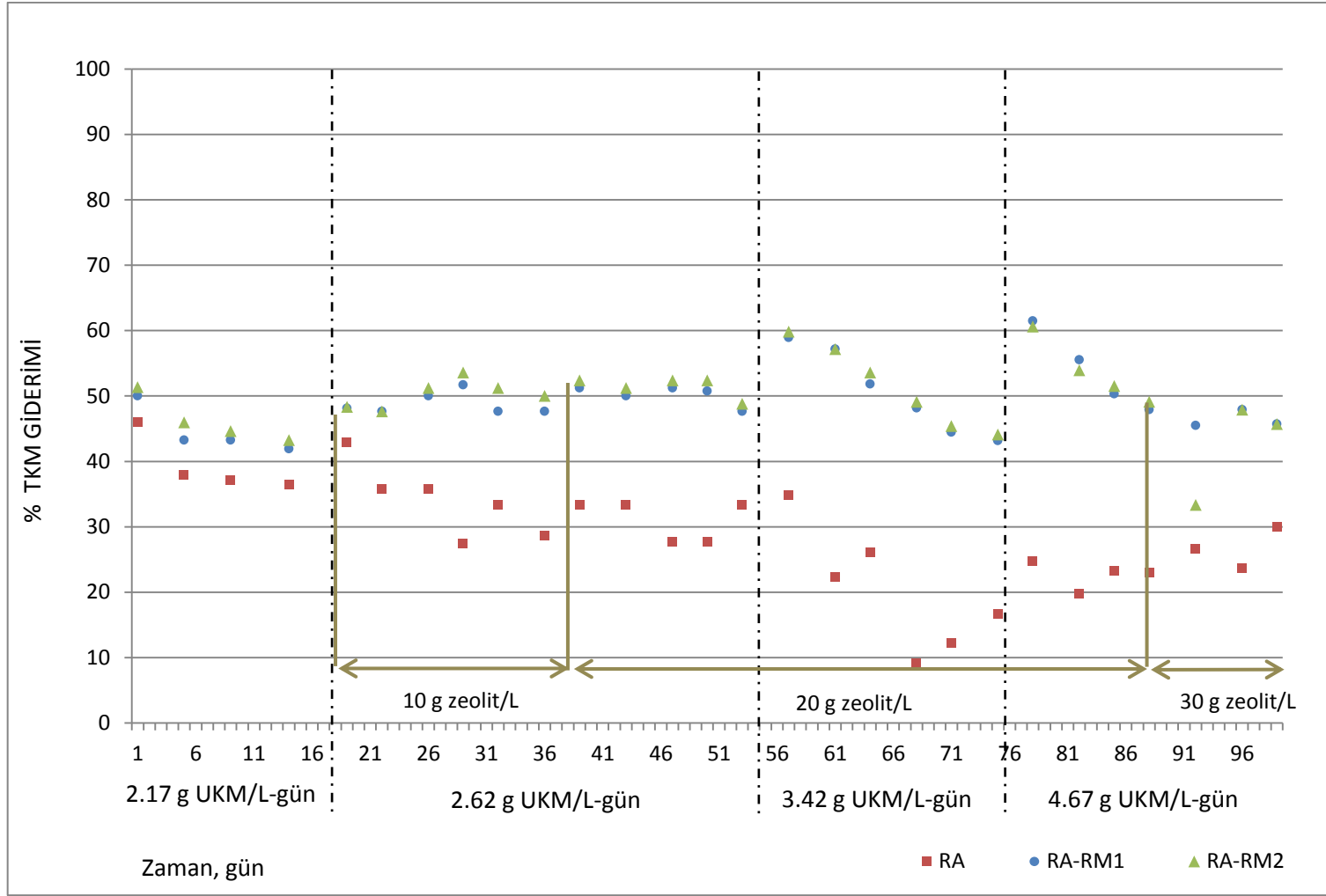
RA-RM₂ sisteminin de TKM giderimi RA'dan beslenen atığa bağlı olarak değişmekle beraber, TKM giderim aralığı % 40 ile % 60 arasında değişmiştir. RA-RM₂ sisteminin TKM giderim oranları ile RA-RM₁'in TKM giderim oranları birbirlerine yakın olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 6.35. RA, RM₁ ve RM₂ reaktörleri çıkışı % TKM değerleri.



Şekil 6.36. RA, RM₁ ve RM₂ reaktörleri çıkışı % UKM değerleri.



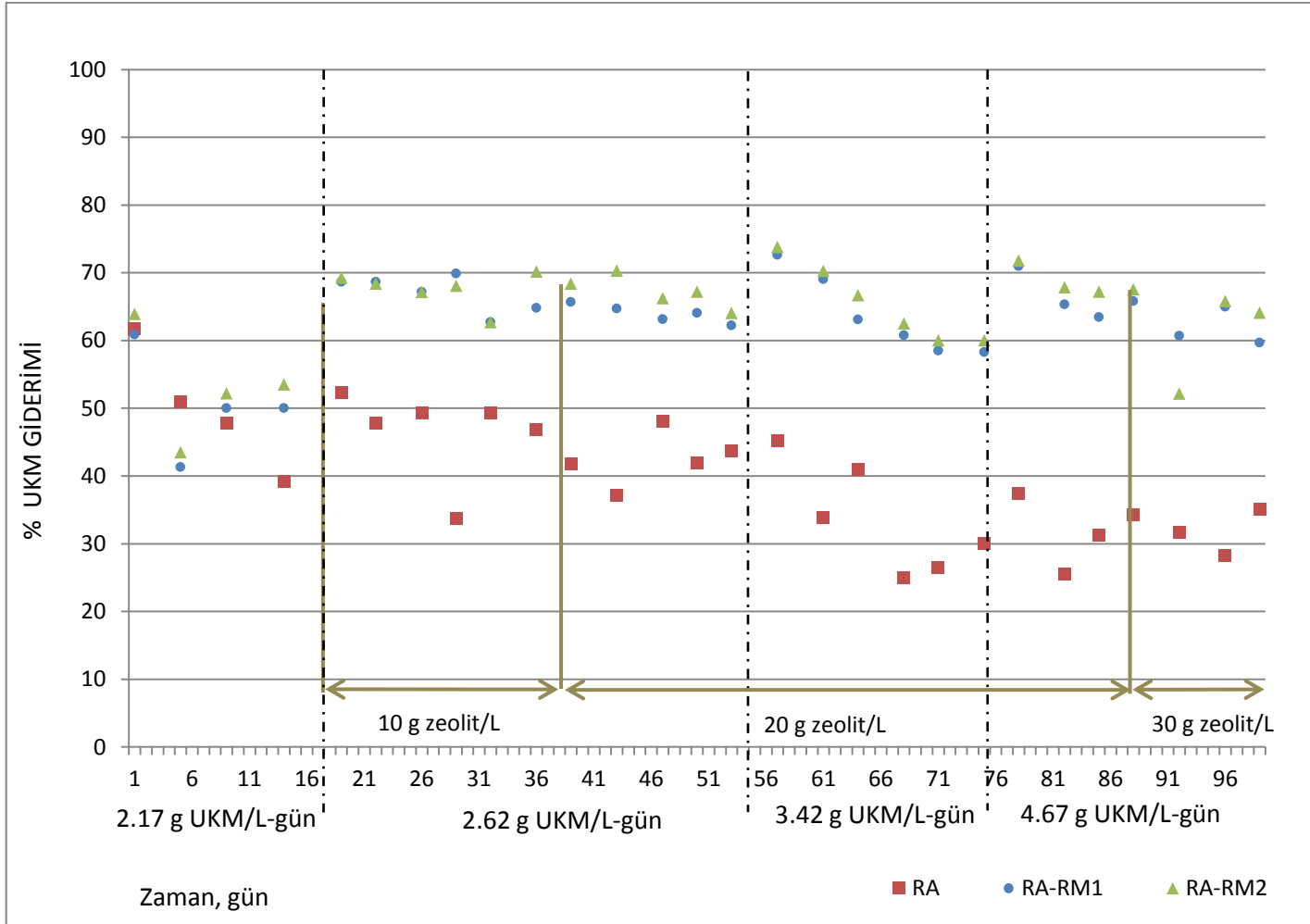
Şekil 6.37. İkinci bölüm RA, RA-RM₁ ve RA-RM₂ sistemleri TKM giderim değerleri.

RA-RM₂ sisteminin birinci sette (% 3.8 TKM) alışma döneminden dolayı % 45 çıkan TKM giderim yüzdesi, ikinci sette (% 4.2 TKM) % 51'e yükselmiştir. Üçüncü (% 5.5 TKM) ve dördüncü setlerde (% 8.25 TKM) TKM giderim oranları ortalama % 52 ve % 51 olarak gerçekleşmiştir. Sonuçta RA-RM₁'in ortalama TKM giderim oranı % 50 olarak bulunmuştur. Salminen ve Rintala [61] mezofilik anaerobik arıtmada 0.8 g UKM/L organik yükleme ile tavuk mezbahası atıklarından % 76 TKM giderim sağlandığını bildirmişlerdir. Diğer taraftan iki aşamalı termofilik-mezofilik sistemde büyükbaş hayvan atıklarının arıtımında 4 g UKM/L OYO'da % 35 TKM giderimi sağlandığı Dugba ve Zhang, [97] tarafından belirtilmiştir. Bu çalışmada iki aşamalı termofilik sisteme 3.42-4.67g UKM/L-gün organik yüklemelerde % 50-52 TKM giderimi sağlanmıştır. Bu sonuçlar diğer çalışmalar ile uyum göstermektedir.

Reaktörlerin dört set boyunca UKM giderim oranları Şekil 6.38'de gösterilmektedir. RA'nın UKM giderim değerlerinin, karıştırmaya ve giriş konsantrasyonuna bağlı olarak düştüğü tespit edilmiştir. En düşük giderim oranı % 25 ile üçüncü ve dördüncü setlerde, karıştırma problemlerinin yaşandığı setlerde gerçekleşmiştir. Bunun dışında, UKM giderimleri beslenen konsantrasyona bağlı olarak % 30 - % 50 arasında değişiklik göstermiş ve ortalama % 40 olmuştur.

RA-RM₁ ve RA-RM₂ sistemlerinin toplam UKM giderim verimleri, RA'nın kararlı çalışıp çalışmamasına bağlı olarak değişmekle beraber, % 60 - % 70 arasında değişiklik göstermiştir. Birinci sette reaktörler alışma sürecinde olduğu için UKM giderim oranları % 50 civarında olmuştur. Üçüncü setin sonlarında RA'da gerçekleşen karıştırma probleminden dolayı RA-RM₁ ve RA-RM₂ sistemlerinin UKM gideriminde % 60'ın altına düştüğü gözlenmiştir. RM₂'de ayrıca dördüncü sette fazla zeolitin çökmesi sonucunda meydana gelen karıştırma probleminden dolayı % 45'e kadar düşen bir UKM giderim oranı söz konusu olmuştur.

RA-RM₁ sisteminin UKM giderimi RA'dan gelen atığa bağlı olarak değişmekle beraber, UKM giderim aralığı % 60 ile % 70 arasında değişmiştir. RA-RM₁ sisteminin birinci sette (% 2.3 UKM) alışma döneminden dolayı % 51 çıkan UKM giderim yüzdesi, ikinci sette (% 3.25 UKM) % 66'ya yükselmiştir. Üçüncü (% 4.1 UKM) ve dördüncü setlerde (% 5.85 UKM) UKM giderim oranları ortalama % 64 olarak gerçekleşmiştir. RA-RM₁ sisteminin ortalama UKM giderimi % 63 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 6.38. İkinci bölüm RA, RA-RM₁ ve RA-RM₂ sistemleri UKM giderim değerleri.

RA-RM₂ sisteminin de UKM giderimi RA`dan beslenen atığa bağılı olarak değışmiştir. UKM giderim % 60 ile % 70 arasında olmuştur. RA-RM₂ sisteminin UKM giderim oranları ile RA-RM₁`in UKM giderim oranları birbirlerine yakın olarak gerçekleşmiştir. RA-RM₂ sisteminin birinci sette (%2.3 UKM) alışma döneminden dolayı % 53 olan TKM giderim yüzdesi, ikinci sette (% 3.25 UKM) % 67`ye yükselmiştir. Üçüncü (% 4.1 TKM) ve dördüncü setlerde (% 5.85 UKM) UKM giderim oranları ortalama % 65 ve % 64 olarak gerçekleşmiştir. Sonuçta RA-RM₂ sisteminin ortalama UKM giderim oranı % 64 olarak bulunmuştur.

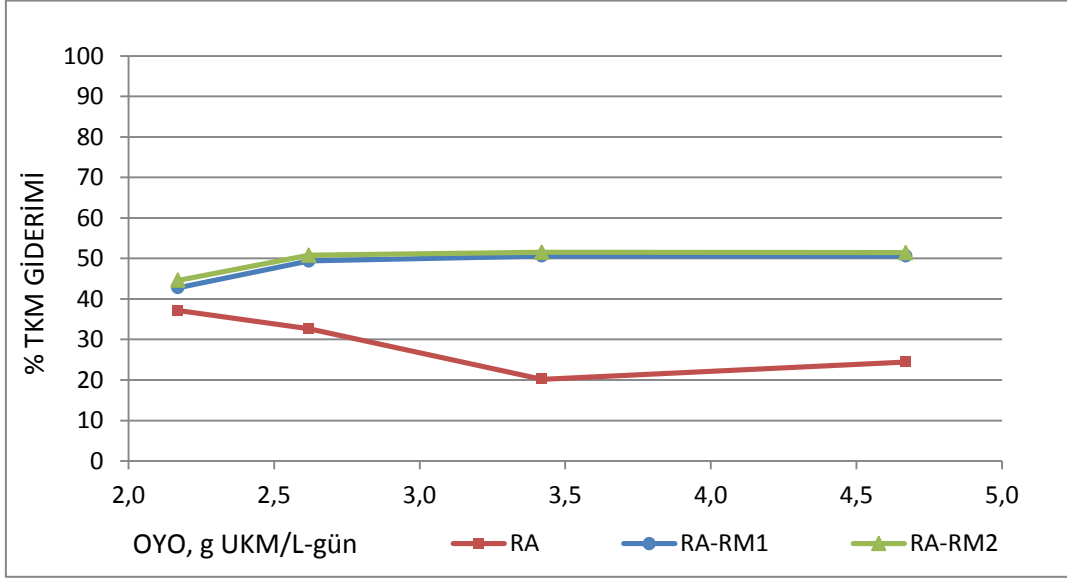
Salminen ve Rintala [61] mezofilik anaerobik arıtmada tavuk mezbahası atıkları ile 0.8 g UKM/L organik yükleme yaptığı yarı-sürekli sistemde % 64 UKM giderim sağlandığını bildirmişlerdir. İki aşamalı termofilik-mezofilik sistemde büyükbaş hayvan atıklarının arıtımında 4 g UKM/L OYO`da % 44 UKM giderimi sağlandığı Dugba ve Zhang, [97] tarafından belirtilmiştir. Bouallagui vd. [19] kesimhane atıkları ve sebze, meyve atıklarının termofilik ASBR`de beraber arıtımında 2.56 g UKM/L organik yüklemeye kadar % 73-86 UKM giderimi sağlamışlardır. Rubia vd., [98] termofilik CSTR`de çamur arıtımında, 0.4 g UKM/L-gün organik beslemede % 73 UKM giderimi, 2.2 g UKM/L-gün organik beslemede % 49 UKM giderimi olduğunu beyan etmişlerdir. Bu çalışmada iki aşamalı termofilik sisteme 3.42-4.67g UKM/L-gün organik yüklemelerde % 64-67 TKM giderimi sağlanmıştır. Bu sonuçlar diğerk çalışmaları ile uyum göstermektedir.

İkinci bölümde 1. setten 4. sete kadar reaktörlere beslenmiş olan organik yükleme oranına karşılık gelen % TKM ve % UKM giderim değıerleri Şekil 6.39 ve 6.40`da verilmektedir.

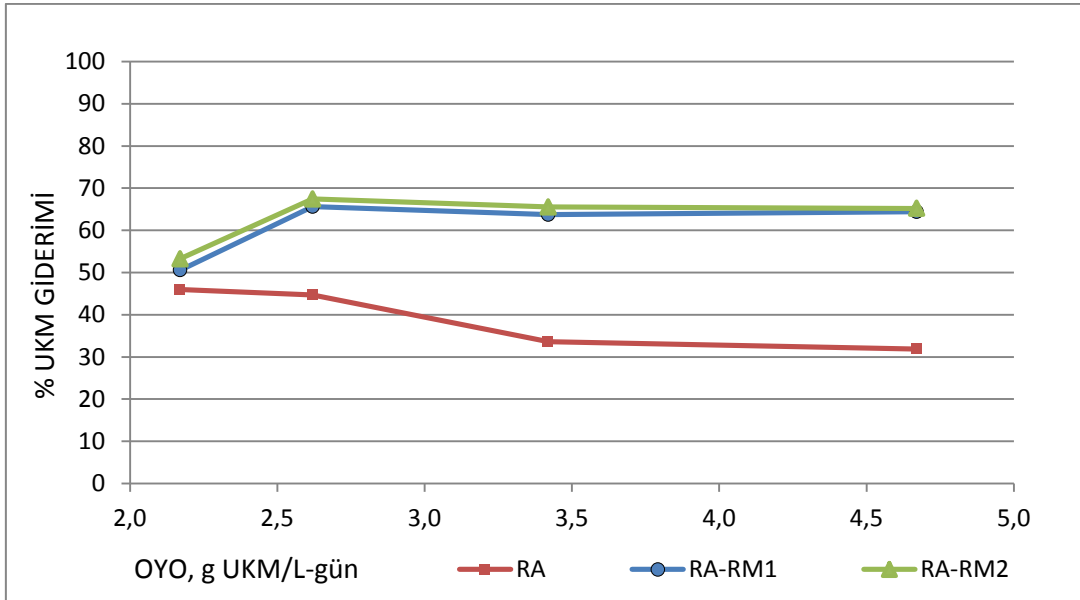
İkinci bölümde % 2.3-5.85 (% 3.8-8.25 TKM) atık konsantrasyonuna sahip tavuk atıkları 2.17-4.67 g UKM/L-gün organik yükleme ile reaktörlere beslenmiştir. Reaktörün başlangıç aşaması hariç, organik yüklemeye göre % UKM ve % TKM giderimlerinde önemli bir farklılık gözlenmemiştir.

Substratın metana optimum biyodönüşüm oranının, atığın % 4-6 TKM içerikte beslenmesi durumunda elde edildiğı Bujoczek vd. [59] tarafından belirtilmektedir. Nitekim Kelleher vd. [53], % 5 TKM atık yoğunluğundan daha yüksek yoğunluklarda metan veriminin azaldığı belirtmektedirler. Bu çalışmada % 8.25 TKM oranına sahip atıklar ile de yüksek metan verimi elde edilebileceğı

gösterilmiştir. Fakat metan verimi % 5-6 TKM'den daha yüksek yoğunlukta azalmaya başlamıştır.



Şekil 6.39. RA, RA-RM₁ ve RA-RM₂ sistemleri TKM giderim değerleri.



Şekil 6.40. RA, RA-RM₁ ve RA-RM₂ sistemleri UKM giderim değerleri.

İkinci bölümde yapılan çalışmaların kısa özeti Çizelge 5.3`de verilmektedir

Çizelge 6.2. İkinci bölüm deney setlerinde elde edilen ortalama değerler.

1. Set	RA	RA-RM ₁	RA-RM ₂
Atık besleme, (% 2.3 UKM, % 3.8 TKM; 2.17 g UKM/L-gün)	% 2.3 UKM		
% UKM giderimi	% 46	% 51	% 53
% TKM giderimi	% 37	% 43	% 45
Toplam biyogaz üretimi (ml/gün)	279-355	2297	3567
Biyogaz dön. (ml/g UKM)	53	442	549
Biyogazın metan içeriği, %			
CH ₄ dön. (ml/g UKM)			
pH	6.3-6.8	7.8-8.0	7.8-8.0
2. Set			
Atık besleme, (% 3.25 UKM, % 4.2 TKM; 2.62 g UKM/L-gün)	% 3.25 UKM		Zeolit (10-20 g/L)
UKM giderimi	% 45	% 66	% 67
TKM giderimi	% 33	% 49	% 51
Toplam biyogaz üretimi (ml/gün)	410-522	2262	3466
Biyogaz dön. (ml/g UKM)	72	359	442
Biyogazın metan içeriği, %	41	82	74
CH ₄ dön. (ml/g UKM)	24	294	327
pH	5.6-7.0	7.75-8.0	7.75-7.90
3. Set			
Atık besleme (% 4.1 UKM, % 5.5 TKM; 3.42 g UKM/L-gün)	% 4.1 UKM		Zeolit (20 g/L)
UKM giderimi	% 34	% 64	% 65
TKM giderimi	% 20	% 51	% 52
Toplam biyogaz üretimi (ml/gün)	524-667	3308	4748
Biyogaz dön. (ml/g UKM)	65	403	462
Biyogazın metan içeriği, %	43	77	74
CH ₄ dön. (ml/g UKM)	28	316	349
pH	5.6-6.7	7.8-8.0	7.75-7.95
4. Set			
Atık besleme, (% 5.85 UKM, % 8.25 TKM; 4.67 g UKM/L-gün)	% 5.85 UKM		Zeolit (20-30 g/L)
UKM giderimi	% 32	% 64	% 64
TKM giderimi	% 24	% 51	% 51
Toplam biyogaz Üretimi (ml/gün)	738-940	4234	5896
Biyogaz dön. (ml/g UKM)	67	378	423
Biyogazın metan içeriği, %	37	75	73
CH ₄ dön. (ml/g UKM)	24	285	311
pH	6.6-6.9	7.9-8.0	7.85-7.95

6.2.8. Reaktörlerde Organik Asit Konsantrasyonlarının İzlenmesi

Daha önceki bölümlerde, zeolitin biyogaz üretimi, metan üretimi, TKM ve UKM giderimi üzerindeki etkileri incelenmiş olup, bu bölümde organik asit (asetik asit) giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Organik yağ asitleri, yüksek konsantrasyonlarda metanojen aktivitesini engelleyerek, biyogaz verimini ve arıtma verimini düşürürler. Sistemde genel olarak asetik asit diğer organik asitlere göre daha yüksek konsantrasyonlarda (% 70) bulunur [26]. Fakat propiyonik ve bütirik asidin inhibisyon etkileri daha fazladır. Kısmen çözülmüş, kısmen de partiküler formda olan ve substratta doğal olarak bulunan organik asitler metanojenesis evresinde parçalanırlar. Özellikle çözünmemiş formdaki organik asitlerin, hücre içerisine penetre olarak hücrenin doğal yapısını bozabildikleri için, inhibisyon etkileri vardır. pH<7 durumlarında, asetik asit inhibisyon eşik değeri 1000 mg/L iken, propiyonik asit ise 5 mg/L değerlerinde çok güçlü bir inhibisyon etkisi gösterebilmektedir [5, 6].

Organik asit konsantrasyonlarının ve organik asit giderim oranlarının gösterildiği Şekil 6.41`de reaktörlere beslenen organik yükün artmasıyla beraber reaktörün çıkışında organik asit konsantrasyonunun arttığı da görülmektedir. RA reaktöründe asitojen mikroorganizmalar tarafından üretilen organik asitler, RM₁ ve RM₂ reaktörlerinde metanojen mikroorganizmalar tarafından kullanılarak metana dönüştürülmektedir.

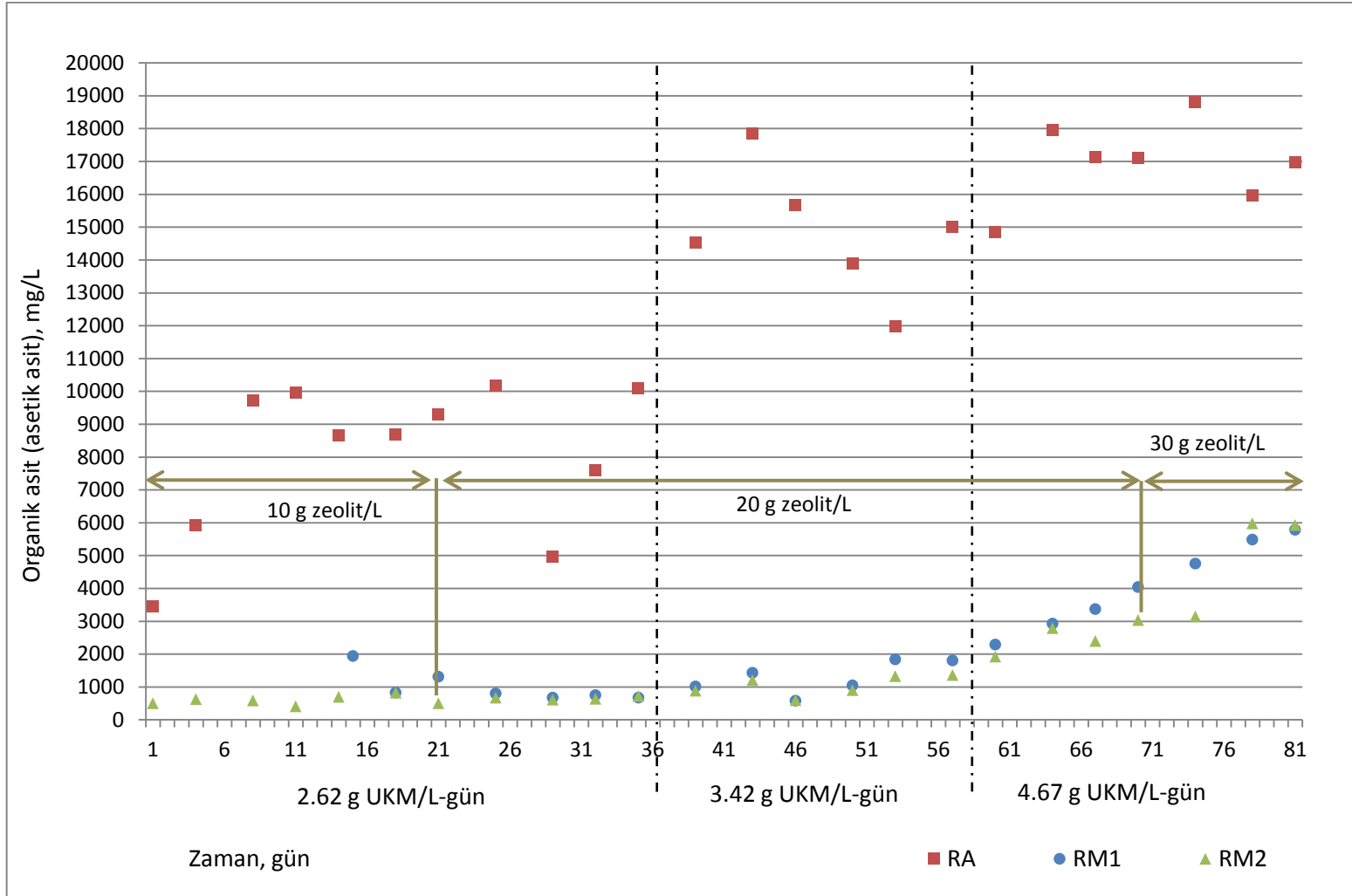
Organik asit konsantrasyonları ikinci bölümün 2., 3. ve 4. setlerinde izlenmiştir. RM₁ ve RM₂ reaktörlerinde 4. sete kadar % 90 seviyelerinde seyreden organik asit giderimi, bu sette (OYO 4.67 g UKM/L-gün) düşmeye başlamıştır. RM₁ ve RM₂ reaktörlerinin arasında organik asit giderimi açısından çok düşük bir fark olmuştur. Organik yükün yüksek olmasından dolayı, RM₁ ve RM₂`de asit giderimi üçüncü ve dördüncü setlerde azalmaya başlamıştır. RM₂`de dördüncü sette karıştırıcının yetersiz kalmasından dolayı organik asit giderimi azalmıştır. Organik asit giderimi açısından ikinci ve üçüncü setlerin en verimli setler olduğu söylenebilir. Son üç set boyunca RM₁`deki organik asit giderim ortalaması % 85 iken RM₂`de bu değer % 88 olarak bulunmuştur. Çizelge 6.3`de artan organik yüklemelerde reaktörlerin asit konsantrasyonları verilmektedir. RA asit konsantrasyonları, her üç sette de metanojen reaktörlerinin asit konsantrasyonlarına göre daha çok salınım

göstermiştir. Karıştırma ve sıcaklık problemlerinin bu salınımlarda etkili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 6.3. Reaktörlerin farklı OYO`da ortalama asit konsantrasyonları.

Atık Besleme Konsantrasyonu	OYO:2.62 g UKM/L-gün	OYO:3.42 g UKM/L-gün	OYO:4.67 g UKM/L-gün
Reaktörler	Ortalama Asit Konsantrasyonu, mg/L		
RA	8047	14822	16964
RM ₁	995	1285	4091
% Giderim (RM ₁)	88	91	76
RM ₂	618	1044	3601
% Giderim (RM ₂)	92	93	79

2.62-3.42 g UKM/L-gün organik yüklemelerde (% 3.25-% 4.1 UKM) organik asit giderimi % 90 seviyelerinde iken, OYO 4.67 g UKM/L-gün (% 5.85 UKM)`e yükseltiğinde organik asit giderimi RM₁`de % 15, RM₂`de % 10 kadar azalarak % 76 ve % 79 olmuştur. Organik yükleme arttıkça RA`da üretilen organik asit de artmıştır. Fakat RM₁ ve RM₂`nin organik asit giderimleri son sette (% 5.85 UKM) azalmıştır. Ward vd. [27], >4000 mg/L UYA konsantrasyonlarda veya 3000 mg/L propiyonik ve bütirik asit konsantrasyonlarında sistemin inhibe olduğunu belirtmektedir. Ayrıca pH<7`de organik asitlerin çözünmemiş halde metanojenlerin üzerinde inhibisyon etki gösterdiği belirtilmektedir. Fakat Wijekoon vd. [26] ise metanojenler için asetik asit inhibisyonunun 10 g/L`den sonra başladığını, bütirik asitin ise 1-2g/L civarında inhibisyon etkisi olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada, organik asit gideriminin azaldığı sette, her iki metanojen reaktörünün pH`ı 7.9-8.0 civarındadır. Organik asit gideriminin azalmasının, asit birikiminden dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.41. RA, RM₁ ve RM₂ reaktörleri çıkışı organik asit(asetik asit) konsantrasyonu.

6.2.9. Reaktörlerde Amonyum Azotu Konsantrasyonlarının İzlenmesi

Amonyak ve amonyum, azot bileşiklerinin biyolojik olarak parçalanması sonucu oluşur. İnorganik azot formunun en baskın türleridirler. Amonyak azotu ($\text{NH}_3\text{-N}$), yüksek pH ve sıcaklıklarda, üre ve protein içeren organik maddelerin anaerobik fermentasyonu esnasında, amonyum azotuna ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) göre ortamda daha çok birikmektedir. NH_3 , iyonize olmamış azot türü (serbest amonyak) olarak, iyonize olmuş NH_4^+ 'e göre metanojenler için daha toksiktir [92]. Amonyak ve amonyum arasındaki denge sıcaklık ve pH'a ve ortamdaki basınca (CO_2) bağlı olarak değişmektedir. Yüksek sıcaklık ve pH'da iyonize haldeki NH_4^+ konsantrasyonu, iyonize olmamış NH_3 konsantrasyonuna doğru kaymaktadır. Yüksek gaz basıncıyla düşen pH, amonyak inhibisyonunun azalmasını sağlamaktadır [30]. Amonyak, amonyuma göre hücre duvarından daha kolay geçerek proton dengesizliğine ve potasyum eksikliğine sebep olmaktadır [5, 16]. Abouelenien vd. [96] pH 7.4 üzerinde toplam amonyak azotunun 1.5-3 g/L konsantrasyon arasında, amonyak inhibisyonuna sebep olduğunu, 3g/L üzerinde ise pH'tan bağımsız olarak toksisiteye sebep olduğunu belirtmektedirler. Diğer yandan 0.7-1.1 g/L $\text{NH}_3\text{-N}$ konsantrasyonunun adapte olmuş biyokütle üzerinde inhibisyon etkisi gösterdiği belirtilmektedir [30]. Walker vd. [29] asetikolastik metanojenlerin, hidrojenetrofik metanojenlere göre serbest amonyak inhibisyonuna daha hassas olduklarını belirtmektedirler. Bir diğer çalışmada Strik vd. [31] 3 g/L ve üzeri amonyum konsantrasyonunda metanojenlerin % 25 düşen bir aktivite ile adapte olduğunu belirtilmektedir.

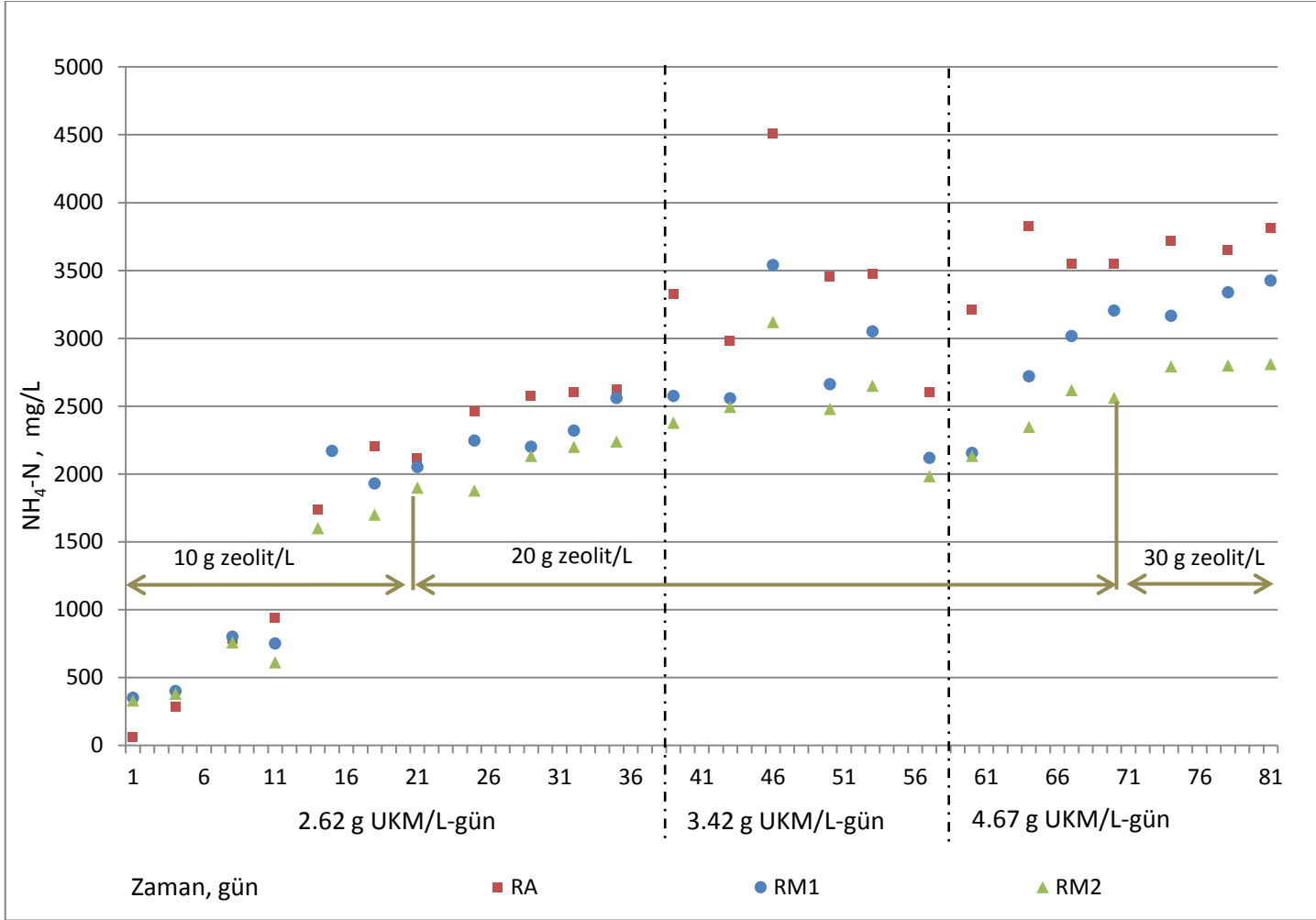
Serbest amonyak inhibisyonunu engellemek için kullanılan yöntemler, atığın seyreltilmesi (% 0-3 TKM), C/N oranının karbonca zengin atıklar kullanılarak yükseltilmesi, pH düşürücü kimyasalların kullanılması ve inorganik malzemelerin (zeolit, aktif karbon, kil) kullanılması olarak sıralanabilir [21, 92].

Bu çalışmada, C/N oranı düşük (5-15) tavuk atıklarının anaerobik olarak arıtılması esnasında oluşan yüksek amonyum ve amonyağın uzaklaştırılması için zeolit-klinoptolit kullanılmıştır. Şekil 6.42'de ikinci bölüm son üç sette RA, RM_1 ve RM_2 reaktörlerindeki $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonlarının değişimi gösterilmektedir. RM_1 reaktörü zeolitsiz, RM_2 reaktörü de zeolitli (10, 20, 30 g/L) çalıştırılarak, çıkış $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonları karşılaştırılmıştır. Zeolitin kullanıldığı bütün setlerde, RM_2 reaktöründeki $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu, zeolit kullanılmayan RM_1 reaktörüne göre

daha düşük çıkmıştır. Zeolit konsantrasyonunun artırılması ile amonyum giderimi % 24-26 arasında kalmıştır. Zeolit kullanılmayan reaktörde bu oran % 10-17 arasında değişmiştir. Zeolitin amonyum giderimini arttırdığı fakat biyogaz ve metan oluşumunu etkilemediği düşünülmektedir. Bu çalışmadaki amonyum konsantrasyonları (RM₁:3280 mg/L ve RM₂:2742 mg/L), önemli derecede inhibisyon etki yapacak konsantrasyonlara (3000-4000mg/L) kadar yükselmemiş, sınırda kalmıştır. Burada reaktörlerdeki teorik serbest amonyak azotu 150-250 mg/L olarak hesaplanmıştır. Bazı çalışmalarda amonyak inhibisyonunun 0.1-1.1 g NH₃-N/L konsantrasyonunda başladığı belirtilmektedir [61]. Buna göre bu çalışmada kullanılan reaktörlerin inhibisyona maruz kalma sınırında olduğunu söyleyebiliriz. Chen vd. [21] büyükbaş hayvan atıklarının termofilik anaerobik arıtılmasında 3000 mg/L üzerindeki toplam amonyak azotunun inhibisyon etki yaptığını belirtmektedirler. Fakat 4.67mg/L-gün organik yüklemde, organik asit gideriminin % 90 lardan % 75-80'lere düşmesi inhibisyonun başladığına bir gösterge olabilir. Böylece sistemin biyogaz ve metan üretim performansı azalmıştır.

Çizelge 6.4. Reaktörlerin farklı OYO`da ortalama NH₄-N konsantrasyonları.

Atık Besleme Konsantrasyonu	OYO:2.62 UKM/L-gün	g	OYO:3.42 g UKM/L-gün	OYO:4.67 g UKM/L-gün
Zeolit kons.	10g/L	20 g/L		30 g/L
Reaktörler	Ortalama NH ₄ ⁺ Konsantrasyonu, mg/L			
RA	1187	3092		3682
RM ₁	1067	2555		3283
% Giderim (RM ₁)	10	17		11
RM ₂	897	2326		2742
% Giderim (RM ₂)	24	25		26



Şekil 6.42. RA, RM₁ ve RM₂ reaktörleri çıkışı NH₄-N konsantrasyonları ve zeolitin etkisi.

6.3. Tartışma

İki aşamalı termofilik anaerobik sistemde tavuk atıklarından biyogaz üretilmesi ve zeolit etkisinin araştırılması çalışması kapsamında;

- % 1.8 UKM (% 3 TKM) içeriğe sahip tavuk atığının 16, 12, 8 günlük HBS beslemesinde tek ve iki aşamalı sistemlerin performansları karşılaştırılmıştır.
- % 2.3-5.85 UKM (% 3.8-8.25 TKM) aralığında farklı yoğunluktaki tavuk atıklarının iki aşamalı termofilik sistemde biyogaz ve metan üretim performansı ve zeolitin sistem üzerindeki etkisi incelenmiştir.

İki aşamalı sistemler çıkış atık kalitesinde, metan üretiminde, UKM gideriminde, proses stabilitesinde iyi performans gösteren, farklı mikroorganizmalara daha iyi koşullar sağlayan sistemlerdir [99]. İki aşamalı sistemlerin amacı, atıkları sadece daha ileri seviyede parçalamak değil, aynı zamanda sistemden daha fazla enerji elde etmektir. Tek aşamalı anaerobic proseslerde propyonik, bütirik, laktik asitler gibi alkol ve ketonlarda asitogenler tarafından organik maddenin parçalanması esnasında üretilirler. Fakat iyi bir sistemde bu ürünler asetik asit ve hidrojene dönüştürülür ve ardından da biyogaza dönüştürülür. İki aşamalı sistemler genel olarak yüksek organik yüklemelerde veya % 10 ve üzeri TKM oranına sahip katı atıklarda kullanılmaktadır [100]. Bu çalışmada % 3-% 8.25 TKM oranına sahip tavuk atıklarından, iki aşamalı sistem ile 341-549ml biyogaz/g UKM_{bes} elde edilmiştir. Tek aşamalı sistemde, özellikle yüksek organik yüklemelerde (% 4.1-5.85 UKM) organik asit birikiminden dolayı böyle performans elde edilemeyeceği düşünülmektedir. Çünkü aynı reaktörde metanojenler, asitogenlerin ürettiği propiyonik ve bütirik asitten 1g/L seviyelerinde ve $pH < 7$ durumlarında çok etkilenmektedirler.

Literatürde elde edilen biyogaz ve metan dönüşüm oranları, kullanılan atık yoğunluğuna (% UKM, % TKM), reaktör sıcaklığına, atığın C/N oranına, iki aşamalı veya tek aşamalı olup olmamasına, sistemi destekleyici kimyasalların olup olmamasına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kim vd. [101] arıtma çamurlarından giderilen UKM başına 424-468 ml CH_4/g UKM_{gid} elde ederlerken, Nasr vd. [100] biyoetanol üretiminde oluşan atıklardan iki aşamalı mezofilik sistemde 0.33 L CH_4/g $KOİ_{bes}$ elde etmişlerdir. Niu vd. [85] tavuk atıklarının mezofilik CSTR`de anaerobik arıtılmasında 350-400 ml/g UKM_{bes} biyogaz elde edildiğini, reaktördeki amonyumun 4000 mg/L`nin altına düşürülmesi sonrası

biyogaz dönüşüm oranının 500 ml/g UKM`ye yükseldiğini belirtmişlerdir. Diğer yandan Abouelenien vd. [96], 55°C`de ve başlangıç pH=8`de amonyağın kontrol altında tutulduğu kesikli bir reaktörde, arıtılmış ve ham tavuk atıklarından, 195-157 ml CH₄/g UKM_{bes} dönüşüm oranı elde etmişlerdir. Bu çalışmada ise elde edilen biyogaz dönüşüm oranları (341-549 ml biyogaz/g UKM) termofilik ve iki aşamalı sistem olmasına rağmen diğer çalışmalarda elde edilen değerlere yakın olmuştur. Fakat sistemin daha iyi performans göstermesi için kullanılan zeolitin bu orana bir katkısı olmamıştır.

TKM ve UKM giderim oranları, anaerobik sistemlerin verimliliğini ölçmek için kullanılan parametrelerden birisidir. Atıkların içerdiği organik maddelerin türüne, işletme şartlarına, HBS`ne göre bağlı olarak değişmektedir. Atığın selüloz ve lignin içeriği de organik madde gideriminde önem kazanmaktadır ve genellikle ön işlem gerektirmektedir [27]. Kim vd. [101], köpek besinini termofilik tek ve iki aşamalı anaerobik sistemlerde arıtarak sırasıyla % 66 ve % 77 UKM giderimi sağlamıştır. Salminen ve Rintala [61] yarı-sürekli mezofilik anaerobik arıtmada 0.8 g UKM/L organik yükleme ile tavuk mezbahası atıklarından % 76 TKM ve % 64 UKM giderim sağlandığını bildirmişlerdir. Ayrıca HBS:13 gün, 2.1g UKM/L-gün organik yüklemeli sistemde % 63 TKM ve % 55 UKM giderim sağlandığı, HBS:25 güne yükseltince TKM ve UKM gideriminin % 31 ve % 32`ye düştüğü belirtilmektedir. Diğer taraftan iki aşamalı termofilik-mezofilik sistemde büyükbaş hayvan atıklarının arıtımında 4 g UKM/L OYO`da % 35 TKM ve % 44 UKM giderimi sağlandığı Dugba ve Zhang, [97] tarafından belirtilmiştir. Bouallagui vd. [19] kesimhane atıkları ve sebze, meyve atıklarının termofilik ASBR`de beraber arıtımında 2.56 g UKM/L organik yüklemeye kadar % 73-86 UKM giderimi sağlamışlardır. Rubia vd., [98] termofilik CSTR`de çamur arıtımında, 0.4 g UKM/L-gün organik beslemede % 73 UKM giderimi, 2.2 g UKM/L-gün organik beslemede % 49 UKM giderimi olduğunu beyan etmişlerdir. Bu çalışmada iki aşamalı termofilik sisteme 3.42-4.67g UKM/L-gün organik yüklemelerde % 50-52 TKM ve % 64-67 UKM giderimi sağlanmıştır. Bu sonuçlar, yapılmış olan diğer çalışmalar ile uyum göstermektedir.

Asit reaktörünün pH değişimleri 5.6-7 arasında ve metan reaktörlerinin pH değişimleri 7.6-8.1 aralığında değişmiştir. Azot miktarı yüksek olan atıklarla ve tavuk gübresi ile yapılan çalışmalarda, stabil proses koşullarında pH değerlerinin 7.5-8.5 aralığında değiştiği belirtilmektedir [85, 87].

2.62-3.42 g UKM/L-gün organik yüklemelerde (% 3.25-% 4.1 UKM) organik asit giderimi % 90 seviyelerinde iken, OYO 4.67 g UKM/L-gün (% 5.85 UKM)`e yükseltiğinde organik asit giderimi RM₁`de % 15, RM₂`de % 10 kadar azalarak % 76 ve % 79 olmuştur. Ward vd. [27], >4000 mg/L UYA konsantrasyonlarda veya 3000 mg/L propiyonik ve bütirik asit konsantrasyonlarında sistemin inhibe olduğunu belirtmektedir. Ayrıca pH<7`de organik asitlerin çözünmemiş halde metanojenlerin üzerinde inhibisyon etki gösterdiği belirtilmektedir. Fakat Wijekoon vd. [26] ise metanojenler için asetik asit inhibisyonunun 10 g/L`den sonra başladığını, bütirik asitin ise 1-2 g/L civarında inhibisyon etkisi olduğu belirtilmektedir. Bujoczek vd. [59], toplam uçucu organik asit miktarının % 60-75`ini asetik asit, % 20`sini propiyonik asit ve % 6-15`ini de bütirik asitin oluşturduğunu belirtmişlerdir. Buna göre, bu çalışmada, propiyonik ve bütirik asit konsantrasyonlarının 1 g/L`nin altında kaldığı düşünülmektedir. Bu çalışmada, organik asit gideriminin azaldığı sette, metanojen reaktörlerinde organik asit miktarları 3500-4000 mg/L arasında ve pH 7.9-8.0 civarında olmuştur. Asit konsantrasyonu, asit inhibisyonu olması için düşük seviyededir. Ayrıca pH da yüksektir. Bu nedenle, asit gideriminin düşmesinin arkasında başka bir sebep olduğu, bu çalışmada amonyum ve amonyak konsantrasyonunun olduğu, düşünülmektedir.

Termofilik sıcaklıklarda serbest amonyak (SA) konsantrasyonu, mezofilik sıcaklıklara göre daha yüksek olmaktadır [60]. pH yükseldikçe serbest amonyak/amonyum oranı yükselmekte ve SA toksik etki göstermektedir [62]. Bu çalışmada, C/N oranı düşük olan tavuk atıklarının termofilik anaerobik arıtılması esnasında oluşan yüksek amonyum/amonyak konsantrasyonunun uzaklaştırılması için zeolit-klinoptolit (çap <0.5 mm) kullanılmıştır. Literatürde zeolitin amonyum değişim kapasitesinin 5-14 mg NH₄⁺/g zeolit aralığında olduğu belirtilmektedir [102].

Zeolitli (RM₂) ve zeolitsiz (RM₁) olarak çalıştırılan iki adet metanojen reaktörün NH₄-N konsantrasyonları karşılaştırılarak, zeolitin amonyum giderimindeki etkisi incelenmiştir. Zeolit konsantrasyonunun (10, 20, 30 g/L) arttırılmasının, amonyum giderimi (% 24, % 25, % 26) üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Fakat zeolit kullanılan reaktördeki amonyum giderimi (adsorpsiyon), zeolitsiz reaktöre göre daha çok olmuştur. Bu çalışmada, zeolitin amonyum giderimini arttırdığı fakat

biyogaz ve metan oluşumunu etkilemediği düşünülmektedir. Nitekim, Taka vd. [77]'nin çalışmasında, birçok zeolit çeşidinin (vermikulit, mordenit, klinoptilolit, zeolit 3A ve 4A, hollandit) amonyumca zengin (4500mg/L) atıkların anaerobik arıtımında, birbirine yaklaşık sonuçlarla amonyum giderimi (% 70-85) yapabildiği fakat sadece mordenitin metan üretimini arttırdığı belirtilmektedir. Mordenit miktarının burada kütlece % 5-10 arasında olması gerektiği ve mordenit içerisindeki Ca^{+} 'nın sinerjik bir etkisinin olduğu, metan üretimini etkilediği belirtilmektedir.

Bu çalışmada kullanılan zeolit (klinoptilolit), toz halinde sisteme verilmiş olup, partikül büyüklüğü <0.5 mm idi. Montalvo vd. [102] 0.5 mm'den daha küçük boyuttaki zeolitin, amonyum gideriminde tutunum yüzeyi oluşturmak ve katyon değiştirmek konusunda, daha büyük partiküllere göre yetersiz kaldığını belirtmektedir. Bu çalışmadaki amonyum konsantrasyonları (RM_1 :3280 mg/L ve RM_2 :2742 mg/L), önemli derecede inhibisyon etki yapacak konsantrasyonlara (3000-4000mg/L) kadar yükselmemiş, sınırdan kalmıştır. Burada reaktörlerdeki teorik serbest amonyak azotu 150-200 mg/L olarak hesaplanmıştır. Bazı çalışmalarda amonyak inhibisyonunun 0.1-1.1 g NH_3 -N/L konsantrasyonunda başladığı belirtilmektedir [61]. Buna göre bu çalışmada kullanılan reaktörlerin inhibisyona maruz kalma sınırında olduğunu söyleyebiliriz. Chen vd. [21] büyükbaş hayvan atıklarının termofilik anaerobik arıtılmasında 3000 mg/L üzerindeki toplam amonyak azotunun inhibisyon etki yaptığını belirtmektedirler. 4.67mg/L-gün organik yüklemde, organik asit gideriminin % 90'lardan % 75-80'lere düşmesi inhibisyonun başladığına bir gösterge olabilir. Böylece sistemin biyogaz ve metan üretim performansı azalmıştır. Dolayısıyla biyokütlenin adapte olmaya çalıştığı söylenebilir.

L. Ho ve G. Ho. [92] domuz atıksularının anaerobik arıtımında 10-20g/L zeolit konsantrasyonlarında metan üretiminin arttığını, daha yüksek konsantrasyonlarda metan oluşumunun olumsuz yönde etkilendiğini belirtmektedirler. Aynı çalışmada, zeolitin amonyak gideriminde % 15-20 arasında etkili olurken, amonyum gideriminde etkili olamadığı da bildirilmiştir. Tavuk atıkları ile yapılan bu çalışmada ise 10-30 g zeolit/L arasında amonyum giderimi % 25 civarında gerçekleşirken, zeolitin biyogaz üretiminde herhangi bir etkisi olmamıştır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İki bölüm halinde yapılan bu çalışmada, birinci bölüm çalışmaları, % 1.8 UKM (% 3 TKM) içeriğe sahip tavuk atıklarından, farklı hidrolik bekleme sürelerinde (16, 12, 8 gün) tek ve iki aşamalı termofilik reaktörlerde biyogaz üretilmesini ve reaktörlerin performanslarının karşılaştırılmasını kapsamaktadır. İkinci bölüm çalışmaları, aynı asitojen reaktörüyle beslenen iki tane metanojen reaktörünün % 2.3-% 5.85 UKM (% 3.8-% 8.25 TKM) aralığında farklı organik yükleme oranlarındaki performanslarının karşılaştırılmasını, ayrıca metanojen reaktörlerinden birine eklenen (10, 20, 30 g/L) zeolitin reaktör performansı üzerindeki etkisinin incelenmesini kapsamaktadır.

7.1. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- Tavuk atıklarından, C/N oranı düşük olan diğer atıklara göre, ko-fermentasyona ihtiyaç duyulmadan tek veya iki aşamalı termofilik sistemde önemli miktarda biyogaz üretilmektedir.
- Bu çalışmada % 1.8-% 5.85 UKM (% 3-% 8.25 TKM) arasında çalışılmış ve % 67 UKM ve % 52 TKM giderim değerlerine ulaşılmıştır (iki aşamalı sistem).
- Çalışmada uygulanan koşullarda (% 1.8-% 5.85 UKM, % 3-% 8.25 TKM), 341-549 ml biyogaz/g UKM arasında biyogaz üretimi olmuştur.
- İki aşamalı sistemlerde üretilen biyogazın metan içeriği % 70-82 arasında değişmiştir.
- % 2 UKM`den daha düşük organik yüklemelerde tek aşamalı sistemler daha avantajlı görünmektedir. Düşük yoğunluklu atıklarda amonyak inhibisyonu ve organik asit birikimi olmadan, mikroorganizmaların simbiyotik bir ilişki içerisinde daha aktif çalıştıkları düşünülmektedir.
- Tek aşamalı sistemin en yüksek biyogaz verimi 12 günlük HBS`nde (% 1.8 UKM, % 3 TKM) 498 ml biyogaz/g UKM-gün olarak bulunmuştur.
- % 1.8 UKM (% 3 TKM) atık yoğunluğu ile tek aşamalı sistemde en yüksek TKM ve UKM giderim ortalaması 12 günlük HBS`nde sırasıyla % 49 ve % 57 olmuştur.
- Çalışma boyunca pH düzenleyici kullanılmamıştır ve ihtiyaç duyulmamıştır.

- Tavuk atıklarından iki aşamalı termofilik sistemde biyogaz üretiminde, pH değerleri asetojen reaktöründe 5.6-6.9 aralığında, metanojen reaktöründe ise pH değerleri 7.6-8.1 civarına kadar yükselmiştir.
- Tavuk atıklarından en yüksek biyogaz üretme miktarı 549 ml/g UKM olarak, % 2.3 UKM (% 3.8 TKM) atık yoğunluğunda iki aşamalı sistemde elde edilmiştir.
- % 4 UKM (% 6 TKM) atık yoğunluğundan daha yüksek yoğunluklu atıklarda, biyogaz dönüşüm oranının azaldığı tespit edilmiştir.
- Toz zeolitin, 10, 20 ve 30 g/L konsantrasyonlarında reaktörlerin biyogaz üretimine veya metan miktarına önemli bir etkisi tespit edilememiştir.
- Toz zeolitin pH'nın düşürülmesi ve NH₄-N giderimi konusunda bir etkisinin olduğu düşünülmektedir. Zeolitsiz reaktörün NH₄-N giderimi % 10-17 arasında değişirken, zeolitli reaktörün NH₄-N gideriminin % 24-26 arasında olduğu tespit edilmiştir.
- Zeolitin kullanıldığı setlerde (20 g zeolit/L) en yüksek biyogaz üretim verimi 462 ml biyogaz/g UKM-gün ile ikinci sette RA-RM₂ reaktör sisteminde, en yüksek metan miktarı da 349 ml CH₄/g UKM-gün olarak gerçekleşmiştir. Bu oran literatürde 150-500 arasında değişmektedir [27, 85, 86]. En yüksek organik asit giderimi de aynı şekilde bu sette ve RA-RM₂ reaktör sisteminde % 93 olarak bulunmuştur.
- Asit reaktöründe üretilen organik asitlerin metanojen reaktörlerinde giderim oranı % 76-93 arasında değişmiştir. % 5.85 UKM (% 8.25 TKM) içerikli atık beslenmesi sırasında organik asit giderimi % 90'lardan % 75-80 arasına düşmüştür.
- % 5.85 UKM (% 8.25 TKM) içerikli atıkların beslenmesi ile birlikte reaktörlerde amonyak inhibisyonunun başladığı düşünülmektedir. Amonyum konsantrasyonu 3500 mg/L'ye yaklaşmış ve ikinci bölümde en düşük biyogaz ve metan dönüşüm oranı (311 ml biyogaz/g UKM, 285 ml CH₄/g UKM) gerçekleşmiştir.

Çizelge 7.1. Setlerde elde edilen ortalama deneysel sonuçlar.

SETLER	1. Bölüm						2. Bölüm							
	1.Set		2.Set		3.Set		1.Set		2.Set		3.Set		4.Set	
	R	RA-RM	R	RA-RM	R	RA-RM	RA-RM ₁	RA-RM ₂	RA-RM ₁	RA-RM ₂	RA-RM ₁	RA-RM ₂	RA-RM ₁	RA-RM ₂
Reaktörler														
TKM giderimi, %	46	42	49	44	46	45	43	45	49	51	49	50	52	53
UKM giderimi, %	55	52	57	52	54	54	51	53	66	67	64	64	64	64
Ort. biyogaz dönüşümü, ml/gUKM-gün	439	341	498	351	442	376	442	549	359	442	403	462	378	423
Biyogaz üretimi, L/L-gün	0.48	0.38	0.78	0.52	0.93	0.81	0.96	1.19	0.94	1.16	1.38	1.58	1.76	1.97
Metan Oranı, %									82	74	77	74	75	73
Ort. metan dönüşümü, ml/gUKM-gün									294	327	316	349	285	311
NH ₄ -N giderimi, %									10	24	17	25	11	26
Organik asit giderimi, %									88	92	91	93	76	79

7.2. Öneriler

Tam karışımli sistemlerde toz zeolit yerine, daha büyük çapa (0.25-1 cm) ve hacme sahip partikül zeolitin kullanılmasının amonyum giderimi açısından daha verimli olacağı düşünölmektedir. Çünkü bu çalışmada kullanılan zeolit (klinoptolit), toz halinde sisteme verilmiş olup, partikül büyüklüğü <0.5 mm idi. Montalvo vd. [102] 0.5 mm`den daha küçük boyuttaki zeolitin, amonyum gideriminde tutunum yüzeyi oluşturmak ve katyon değiştirmek konusunda, daha büyük partiküllere göre yetersiz kaldığını belirtmektedir. Daha büyük çaplı zeolit ile, % 10 ve üzeri TKM içeriğe sahip atıklardan biyogaz üretimi çalışmalarında muhtemel pH ve amonyumun olumsuz etkilerinin önüne geçilebilir. Ayrıca biyogaz veriminin artırılması için tavuk atıkları, karbonca zengin farklı bir atık ile ko-fermentasyona tabi tutulabilir. Düşük yoğunluklu atık beslemesinde (< % 3 TKM) tek aşamalı, daha yüksek yoğunluklu atıklarda ise iki aşamalı sistemleri tercih edilmelidir. Son olarak termofilik sistemler ile mezofilik sistemler, enerji üretme/harcama konusunda karşılaştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.un.org/apps/news/story.asp?NewsID=40257>, (Kasım, **2012**)
- [2] <http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages>, (Eylül, **2012**)
- [3] TÜİK, *Haber Bülteni* Sayı:10820 04/05/2012; <http://www.tuik.gov.tr>, (Ekim, 2012)
- [4] <http://www.biogas.psu.edu/pdfs/ShortHistoryAD.pdf>, (Aralık, **2012**)
- [5] Deublein, D., Steinhauser, A., *Biogas:From Waste And Renewable Energy Resources*, Wiley-Vch Verlag GmbH Co. & KGaA, Weinheim, ISBN 978-3-527-31841-4, **2008**.
- [6] Weiland, P., Biogas production: current state and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85:849–860, **2010**.
- [7] Angelidaki, I., Karakashev, D., J. Batstone, D., M. Plugge, C., J. M. Stams, A., Biomethanation and its potential, *Methods in Enzymology*, volume 494, ISSN 0076-6879, DOI: 10.1016/B978-0-12-385112-3.00016-0, **2011**.
- [8] Bond, T., Templeton, M.R., History and future of domestic biogas plants in the developing world, *Energy for Sustainable Development* 15 : 347–354, **2011**.
- [9] Soyhan, H. S., Sustainable energy production and consumption in Turkey: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13:1350-1360, **2009**.
- [10] Eryaşar, A., *Kırsal Kesime Yönelik Bir Biyogaz Sisteminin Tasarımı, Kurulumu, Testi Ve Performansına Etki Eden Parametrelerin Araştırılması*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, **2007**.
- [11] Avcıoğlu ,O. A., Türker, U., Status and potential of biogas energy from animal wastes in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16:1557– 1561, **2012**.
- [12] Yadvika, Santosh, Sreekrishnan T., Kohli, S., Rana, V., Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques, *Bioresource Technology* 95 : 1–10, **2004**.
- [13] Buğutekin, A., *Atıklardan Biyogaz Üretiminin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2007**.
- [14] Sabuncu, Ö. C., *Biyogaz Üretiminin Teknik, Ekonomik Ve Çevresel Analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2010**.
- [15] Welte, C., Deppenmeier, U., Proton Translocation in Methanogens, *Methods in Enzymology*, volume 494, ISSN 0076-6879, DOI: 10.1016/B978-0-12-385112-3.00016-0, **2011**.
- [16] Appels L., Baeyens J., Degreve J., Dewil, R., Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Progress in Energy and Combustion Science* 34 : 755–781, **2008**.

- [17] Chae K. J., Jang A., Yim S. K., Kim S., The effects of digestion temperature and temperatureshock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure, *Bioresource Technology* 99 :1–6, **2008**.
- [18] Kim, J. K., Rock, B., Chun, Y.N., Kim S. W., Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste, *Journal Of Bioscience And Bioengineering* Vol. 102, No. 4, 328–332, **2006**.
- [19] Bouallagui, H., Rachdi, B., Gannoun H., Hamdi, M., Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors, *Biodegradation* 20:401–409, DOI 10.1007/s10532-008-9231-1, **2009**.
- [20] Zarkadas I. S., Pilidis, G. A., Anaerobic co-digestion of table olive debittering & washing effluent, cattle manure and pig manure in batch and high volume laboratory anaerobic digesters: effect of temperature, *Bioresource Technology* 102 : 4995–5003, **2011**.
- [21] Chen, Y., Cheng, J. J., Creamer, K. S., Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology* 99 : 4044-4064, **2008**.
- [22] Yetilmezsoy, K., *Tavuk Çiftliği Atıklarının Havasız Çamur Yataklı Reaktörde Arıtılabilirliği*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2008**.
- [23] Kaparaju P., Buendia I., Ellegaard L., Angelidakia, I., Effects of mixing on methane production during thermophilic anaerobic digestion of manure: Lab-scale and pilot-scale studies, *Bioresource Technology* 99 : 4919-4928, **2008**.
- [24] Boe, K., Angelidaki, I, Serial CSTR digester configuration for improving biogas production from manure, *Water Research* 43 : 166 – 172, **2009**.
- [25] Damasceno, L.H.S., Rodrigues, J.A.D., Ratusznei, S.M., Zaiat, M., Foresti, E., Effects of feeding time and organic loading in an anaerobic sequencingbatch biofilm reactor (ASBBR) treating diluted whey, *Journal of Environmental Management* 85 : 927–935, **2007**.
- [26] Wijekoon, K.C., Visvanathan, C, Abeynayaka, A., Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor, *Bioresource Technology* 102 : 5353–5360, **2011**.
- [27] Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources, *Bioresource Technology* 99 - 7928–7940, **2008**.
- [28] Alvarez, M. A., Mace, S., Llabres, P., Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives, *Bioresource Technology* 74 : 3-16, **2000**.
- [29] Walker, M., Iyer, K., Heaven, S., Banks, C.J., Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings, *Chemical Engineering Journal* 178 : 138– 145, **2011**.

- [30] Nielsen, H.B., Angelidaki, I., Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition, *Bioresource Technology* 99, 7995–8001, **2008**.
- [31] Strik, D.P.B.T.B., Domnanovich, A.M., Holubar, P., A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage, *Process Biochemistry* 41 : 1235–1238, **2006**.
- [32] Rubia, M.A., Walker, M., Heaven, S., Banks, C.J., Borja, R., Preliminary trials of in situ ammonia stripping from source segregated domestic food waste digestate using biogas: Effect of temperature and flow rate, *Bioresource Technology* 101 : 9486–9492, **2010**.
- [33] Guo, X.M., Trably, E., Latrille, E., Carre`re, H., Steyer, J.P., Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review, *International journal of hydrogen energy*, 35:10660-10673, **2010**.
- [34] Glatz, P., Miao, Z., Rodda, B., Handling and Treatment of Poultry Hatchery Waste: A Review, *Sustainability* 3: 216-237; doi:10.3390/su3010216, **2011**.
- [35] Koutrouli, E.C., Kalfas, H., Gavala, H.N., Ioannis V. Skiada, I.V., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp, *Bioresource Technology* 100 : 3718–3723, **2009**.
- [36] Liu, G., Z., R., El-Mashad, H.M., Dong, R. Liu, X., Biogasification of Green and Food Wastes Using Anaerobic-Phased Solids Digester System, *Appl Biochem Biotechnol* DOI 10.1007/s12010-011-9322-z., **2011**.
- [37] Kongjan, P., O-Thong S., Angelidaki, I., Performance and microbial community analysis of two-stage process with extreme thermophilic hydrogen and thermophilic methane production from hydrolysate in UASB reactors, *Bioresource Technology* 102 : 4028–4035, **2011**.
- [38] Parawira, W., Read, J.S., Mattiasson, B., Björnssona, L., Energy production from agricultural residues: High methane yields in pilot-scale two-stage anaerobic digestion, *Biomass and Bioenergy*, 32 : 44–50, **2008**.
- [39] Kaparaju, P., Ellegaard, L., Angelidaki, I., Optimisation of biogas production from manure through serial digestion: Lab-scale and pilot-scale studies, *Bioresource Technology* 100 : 701–709, **2009**.
- [40] Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D.J., Delgenès, J.P., Steyer, J.P., Ferrer, I., Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review, *Journal of Hazardous Materials* 183 : 1–15, **2010**.
- [41] Luo, G., Xie, L., Zou, Z., Wang, W., Zhou, Q., Shim, Z., Anaerobic treatment of cassava stillage for hydrogen and methane production in continuously stirred tank reactor (CSTR) under high organic loading rate (OLR), *International journal of hydrogen energy* 35 : 11733 -11737, **2010**.
- [42] Chan, Y.J., Chong, M.F., Law, C.L., Hassell, D.G., “A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater”, *Chemical Engineering Journal* 155 : 1–18, **2009**.

- [43] Ardiç, İ., *İnek Gübresinden Biyogaz Üretim Verimine Termal, Kimyasal Ve Termokimyasal Önışlemlerin Etkilerinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, **2009**.
- [44] Bozkurt, S., *Evsel Nitelikli Katı Atıkların Geri Dönüşüm Olasılıkları ve Bertaraf Yöntemlerinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, **2012**.
- [45] Rasi, S., Veijanen, A., Rintala, J., Trace compounds of biogas from different biogas production plants, *Energy* 32 : 1375–1380, **2007**.
- [46] Sarkar, N., Ghosh, S.K., Bannerjee, S., Aikat, K., Bioethanol production from agricultural wastes: An overview, *Renewable Energy* 37 : 19-27, **2012**.
- [47] Abdel-Hadi, M. A., A simple apparatus for biogas quality determination, *Misr J. Ag. Eng., Biological engineering* 25 (3): 1055- 1066, **2008**.
- [48] Tippayawong, N., Thanompongchart, P., Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor, *Energy* 35 : 4531-4535, **2010**.
- [49] Osorio, F., Torres, J.C., Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production, *Renewable Energy* 34 : 2164–2171, **2009**.
- [50] Rasi, S.,Läntelä, J., Rintala, J., Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review, *Energy Conversion and Management* 52 : 3369–3375, **2011**.
- [51] Deng, L., Chen, H., Chen, Z., Liu, Y., Pu, X., Song, L., Process of simultaneous hydrogen sulfide removal from biogas and nitrogen removal from swine wastewater, *Bioresource Technology* : 5600–5608, **2009**.
- [52] Başpınar, A.B., Türker, M., Hocalar, A., Öztürk, İ., Biogas desulphurization at technical scale by lithotrophic denitrification: Integration of sulphide and nitrogen removal, *Process Biochemistry* 46 : 916-922, **2011**.
- [53] Kelleher, B.P., Leahy, J.J., Henihan, A.M., O'Dwyer, T.F., Sutton, D., Leahy, M.J., Advances in poultry litter disposal technology – a review, *Bioresource technology*, 83: 27-36, **2002**.
- [54] Font-Palma, C., Characterisation, kinetics and modelling of gasification of poultry manure and litter: An overview, *Energy Conversion and Management* 53 : 92–98, **2012**.
- [55] Quiroga, G., Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Marañón, E., Physico-chemical analysis and calorific values of poultry manure, *Waste Management* 30 (2010) 880–884, **2010**.
- [56] Lasekan, A., Abu Bakar, F., Hashim, D., Potential of chicken by-products as sources of useful biological resources, *Waste management*, **2012**.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.08.001>,
- [57] Jiang, X., Sommer, S.G., Christensen, K.V., A review of the biogas industry in China, *Energy Policy* 39 : 6073–6081, **2011**.

- [58] Cantrell, K.B., Ducey, T., Ro, K.S., Hunt, P.G., Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities, *Bioresource Technology* 99: 7941–7953, **2008**.
- [59] Bujoczek, G., Oleszkiewicz, J.; Sparling, R., Cenkowski, S., High Solid Anaerobic Digestion of Chicken Manure, *Journal of Agricultural Engineering Resources*, 76, 51-60, doi.10.1006/jaer.2000.0529, **2000**, <http://www.idealibrary.com>.
- [60] Abouelenien, F., Nakashimada, Y., Nishio, N., Dry mesophilic fermentation of chicken manure for production of methane by repeated batch culture, *Journal of Bioscience and Bioengineering* : 107 No. 3, 293–295, **2009**.
- [61] Salminen, E.A., Rintala, J.A., 2002, Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: effect of hydraulic retention time and loading, *Water Research* 36 :3175–3182, **2010**.
- [62] Liu, Z. G., Zhou, X.F., Zhang, Y.L., Zhu, H.G., Enhanced anaerobic treatment of CSTR-digested effluent from chicken manure: The effect of ammonia inhibition, *Waste Management* 32 : 137–143, **2012**.
- [63] Krylova, N.I., Khabiboulline, R.E., Naumova, R.P., Nagel, M.A., The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 70 : 99-105, **1997**.
- [64] Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Mavris, V., Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure, *Renewable Energy* 32 : 2147–2160, **2007**.
- [65] Gelegenis, J., Georgakakis, D., Angelidaki, I., Christopoulou, N., Goumenaki, M., Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by co-digesting with diluted poultry-manure, *Applied Energy* 84 : 646–663, **2007**.
- [66] Wang, X., Yang, G., Feng, Y., Ren, G., Han, X., Optimizing feeding composition and carbon–nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw, *Bioresource Technology* 120 : 78–83, **2012**.
- [67] Montalvo S., Guerrero, L., Borja, R., Sanchez, E., Milan, Z., Cortes, I., Rubia, M.A., Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review, *Applied Clay Science* 58 : 125–133, **2012**.
- [68] Fernandez, N., Montalvo, S., Borja, R., Guerrero, L., Sanchez, E., I. Cortes, I., Colmenarejo, M.F., Travieso, L., Raposo, F., Performance evaluation of an anaerobic fluidized bed reactor with natural zeolite as support material when treating high-strength distillery wastewater, *Renewable Energy* 33 : 2458-2466, **2008**.
- [69] Pınar, A., Uğurlu, A., “Doğal Zeolitlerin Atıksu Arıtımında Kullanımı”, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi* 28 (2) : 13-20, **2004**.
- [70] Sarıoğlu, M., Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite, *Separation and Purification Technology* 41 : 1–11, **2005**.

- [71] Karadag, D., Koç, Y., Turan, M., Armagan, B., Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite, *Journal of Hazardous Materials B136* : 604–609, **2006**.
- [72] Leung, S., Barrington, S., Zhao, X., El-Husseini, B., Effect of particle size on physio-chemical properties of clinoptilolite as feed additive, *Microporous and Mesoporous Materials* 95 : 48-56, **2006**.
- [73] Erdoğan, B.C., Ülkü, S., Ammonium sorption by Gördes clinoptilolite rich mineral specimen, *Applied Clay Science* 54 : 217–225, **2011**.
- [74] Arcoya, A., Gonzalez, J.A., Llabre, G., Seona, X.L., Travieso, N., Role of the counteranions on the molecular sieve properties of a clinoptilolite, *Microporous Materials*, 7 : 1-13, **1996**.
- [75] Tomazovic, B., Tatjana, C., Sijaric, G., The properties of the NH₄-Clinoptilolite Part-1, *Zeolites*, 16 : 301-308, **1996**.
- [76] Kurudirek, M., Özdemir, Y., Türkmen, İ., Levet, A., A study of chemical composition and radiation attenuation properties in clinoptilolite-rich natural zeolite from Turkey, *Radiation Physics and Chemistry* 79 : 1120–1126, **2010**.
- [77] Taka, C., Yingnan, Y., Hanaoka, T., Sonoda, A., Ooi, K., Sawayama, S., Effect of natural zeolite on methane production for anaerobic digestion of ammonium rich organic sludge, *Bioresource Technology* 96 : 459–464, **2005**.
- [78] Milan, Z., Sanchez, E., Borja, R., Weiland, P., Martin, A., Ilangovan, K., Influence of different natural zeolite concentrations on the anaerobic digestion of piggery waste, *Bioresource Technology* 80:37-43, **2001**.
- [79] Kotsopoulos, T.A., Karamanlis, X., Dotas, D., Martzopoulos, G.G., The impact of different natural zeolite concentrations on the methane production in thermophilic anaerobic digestion of pig waste, *Biosystem Engineering* 99 : 105 – 111, **2008**.
- [80] Wang, Q., Yang, Y., Yu, C., Huang, H., Kim, M., Feng, C., Zhang, Z., Study on a fixed zeolite bioreactor for anaerobic digestion of ammonium-rich swine wastes, *Bioresource Technology* 102 : 7064–7068, **2011**.
- [81] EPA, *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, Compendium Method 10-2.4, Calculations for standard volume*, U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, OH, **1999**.
- [82] <http://intro.chem.okstate.edu/1515sp01/database/vpwater.html> (Ocak, **2013**)
- [83] Ergüder, T.H., Güven, E., Demirer, G.N., Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors, *Process Biochemistry* 36 : 243–248, **2000**.
- [84] APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, Seventeenth Edition, Washington, DC, **2005**.

- [85] Niu, Q. Qiao, W., Qiang, H, Hojo, T, Li, Y., Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: Stability, inhibition and recovery, *Bioresource Technology* 137, 358–367, **2013**.
- [86] Liu, K., Tang, Y.Q., Matsui, T., Morimura, S., Wu, X.L., Kida, K., Thermophilic anaerobic co-digestion of garbage, screened swine and dairy cattle manure, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, VOL. 107 No. 1, 54–60, **2009**.
- [87] Cavinato, C., Fatone, F., Bolzonella, D., Pavan, P., Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences, *Bioresource Technology* 101 : 545–550, **2010**.
- [88] Lee, D.Y., Ebie, Y., Xu, K., Li, Y.Y., Inamori, Y., Continuous H₂ and CH₄ production from high-solid food waste in the two-stage thermophilic fermentation process with the recirculation of digester sludge, *Bioresource Technology* 101 : S42–S47, **2010**.
- [89] Fernandez, N., Montalvo, S., Fernandez-Polanco, F., Guerrero, L., Cortes, I., Borja, R., Sanchez, E., Travieso, L., Real evidence about zeolite as microorganisms immobilizer in anaerobic fluidized bed reactors, *Process Biochemistry* 42 : 721–728, **2007**.
- [90] Chun, C.F., Lib, Y., Xuc, K., Ebiec, Y., Inamorie, Y., Kong, H., A pH- and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste, *International journal of hydrogen energy* 33 : 4 739 – 4746, **2008**.
- [91] Converti, A., Oliveira, R.P.S., Torres, B.R., Lodi, A., Zilli, M., Biogas production and valorization by means of a two-step biological process, *Bioresource Technology* 100 : 5771–5776, **2009**.
- [92] Ho, L., Ho, G., Mitigating ammonia inhibition of thermophilic anaerobic treatment of digested piggery wastewater: Use of pH reduction, zeolite, biomass and humic acid, *Water Research*, 46: 4339-4350, **2012**.
- [93] Goel, B., Pand, D.C., Kishore, V.V.N., Two-phase anaerobic digestion of spent tea leaves for biogas and manure generation, *Bioresource Technology*, 80:153-156, **2001**.
- [94] Dareioti, M.A., Dokianakis, S.N., Stamatelatou, K., Zafiri, C., Kornaros, M., Biogas production from anaerobic co-digestion of agroindustrial wastewaters under mesophilic conditions in a two-stage process, *Desalination* 248:891–906, **2009**.
- [95] Pakarinen, O., Kaparaju, P., Rintala, J., The effect of organic loading rate and retention time on hydrogen production from a methanogenic CSTR, *Bioresource Technology* 102 ; 8952–8957, **2011**.
- [96] Abouelenien, F., Fujiwara, W., Namba, Y., Namba, Y., Kosseva, M., Nishio, N., Nakashimada, Y., Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia by biogas recycle, *Bioresource Technology*, 101; 6368-6373, **2010**.

- [97] Dugba, P.N., Zhang, R., Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems-thermophilic versus mesophilic operations, *Bioresource Technology*, 68; 225-233, **1999**.
- [98] Rubia, M.A., Perez, M., Romero, L.I., Sales, D., Effects of solids retention time (SRT) on pilot scale anaerobic thermophilic sludge digestion, *Process Biochemistry*, 41; 79-86, **2006**.
- [99] Song, Y.C., Kwon, S., WooJ., Mesophilic and thermophilic temperature co-phase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge, *Water Research* 38 : 1653–1662, **2004**.
- [100] Nasr, N., Elbeshbishy, E., Hafez, H., Nakhla, G., Nagggar, M.H., Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for the treatment of thin stillage, *Bioresource Technology* 111 : 122–126, **2012**.
- [101] Kim, M., Ahn, Y., Speece, R.E., Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic, *Water Research* 36 : 4369–4385, **2002**.
- [102] Montalvo, S., Diaz, F., Guerrero, L., Sanchez, E., Borja, R., Effect of particle size and doses of zeolite addition on anaerobic digestion processes of synthetic and piggery wastes, *Process Biochemistry* 40,1475–1481, **2005**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Kenan DALKILIÇ

Doğum Yeri : Bayburt

Medeni Hali : Evli

E-posta : kenan.dalkili@gmail.com

Adresi : Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü,
Beytepe/ANKARA

Eğitim

Lise : Darüşşafaka Lisesi, 2001

Lisans : Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2005

Yüksek Lisans: : Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2013

Doktora: :

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce, ileri seviyede.

İş Deneyimi

2007-2009 Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009-2013 DHMİ Genel Müdürlüğü

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar