



**BİYOGAZ ÜRETİMİNDE FARKLI KATKI
MADDELERİNİN BİYOGAZ VERİMİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Ahmet CANAN

**2021
DOKTORA TEZİ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Mehmet ÖZKAYMAK**

**BIYOGAZ ÜRETİMİNDE FARKLI KATKI MADDELERİNİN BIYOGAZ
VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Ahmet CANAN

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Mehmet ÖZKAYMAK**

**KARABÜK
Kasım 2021**

Ahmet CANAN tarafından hazırlanan “BİYOGAZ ÜRETİMİNDE FARKLI KATKI MADDELERİNİN BİYOGAZ VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet ÖZKAYMAK
Tez Danışmanı, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 30/11/2021

<u>Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u>	<u>İmzası</u>
Başkan : Prof. Dr. Kurtuluş BORAN (GÜ)
Üye : Prof. Dr. Mehmet ÖZKAYMAK (KBÜ)
Üye : Prof. Dr. Tayfun MENLİK (GÜ)
Üye : Doç. Dr. Engin GEDİK (KBÜ)
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Volkan AKSAY (KBÜ)

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Ahmet CANAN

ÖZET

Doktora Tezi

BİYOĞAZ ÜRETİMİNDE FARKLI KATKI MADDELERİNİN BİYOĞAZ VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Ahmet CANAN

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Mehmet ÖZKAYMAK

Kasım 2021, 90 sayfa

Anaerobik sindirim (AD) sisteminde mikroorganizma faaliyetlerini hızlandırarak biyogaz ve metan üretimini artırmak için farklı katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada, demir çelik endüstrisinde ortaya çıkan farklı türden cürufların biyogaz üretimine ve metan verimine etkisi incelenmiştir. Çalışma iki bölüm halinde gerçekleştirilmiştir. İlk bölümde bir entegre demir çelik tesisinden temin edilen yüksek fırın cürufu (YFC), çelikhane konverter cürufu (ÇKC) ve çelikhane pota cürufu (ÇPC) substrat olarak büyükbaş gübresinin bulunduğu reaktörlere farklı konsantrasyonlarda (%1, %1,5, %2, %2,5, %3) eklenmiştir. Kesikli beslemeli olarak gerçekleştirilen deneylerde en yüksek biyogaz verimi %1 oranında YFC eklenen reaktörde 399,5 mL/gUKM ve metan (CH₄) verimi 238,2 mLCH₄/gUKM olarak gerçekleşmiştir. En yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimleri ise sırasıyla %65,36, %63,88, %54,08 ve %54,96 olarak S1-1, S1-2, S1-5 ve S2-2’de gözlenmiştir. Cüruf eklenen reaktörlerin biyogaz üretim miktarlarının ve metan verimlerinin kontrol reaktörüne

göre daha fazla olması cürufun biyogaz üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, ilk kısımda en iyi verimin elde edildiği YFC'nin farklı karışım oranları, farklı pH ve farklı toplam katı madde (%TKM) miktarları seçilerek deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçların cevap yüzey yöntemi (CYY) ile optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla giriş parametreleri olarak YFC oranı (%0,5-3), pH (5-9) ve TKM (%6-10) seçilmiş ve kümülatif biyogaz üretimi (mL), biyogaz verimi (mL/gUKM), CH₄ (%) içeriği, uçucu katı madde (%UKM) ve KOİ (%) giderimlerinin optimizasyonu için CYY'de Box-Behnken (BB) tasarımında bir model geliştirilmiştir. Varyans analizinden (ANOVA) R² değerleri kümülatif biyogaz üretimi, biyogaz verimi, CH₄ içeriği, UKM ve KOİ giderimleri için sırasıyla 0,94, 0,95, 0,96, 0,94 ve 0,94 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında, istatistiksel ve matematiksel bir araç olan CYY'nin YFC katkı maddesinin anaerobik sindiriminin optimizasyonu ve modellenmesinde başarılı bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür. CYY sonuçlarına göre optimum koşullar YFC oranı, pH ve TKM için sırasıyla %2,01, 9 ve %10 şeklinde gerçekleşmiş ve bu şartlarda kümülatif biyogaz üretimi, biyogaz verimi, CH₄ içeriği, UKM ve KOİ giderimleri sırasıyla 15420 mL, 543,23 mL/gUKM, %76,3, %61,12 ve %70,85 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler : Biyogaz, yenilenebilir enerji, atık, cüruf, optimizasyon, cevap yüzey yöntemi.

Bilim Kodu : 92801

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DIFFERENT ADDITIVES ON BIOGAS YIELD IN BIOGAS PRODUCTION

Ahmet CANAN

Karabuk University

Institute of Graduate Programs

Department of Energy Systems Engineering

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Mehmet ÖZKAYMAK

November 2021, 90 pages

Different additives are used to increase biogas production and methane yield by accelerating microorganism activities in the anaerobic digestion (AD) system. In this study, the effects of different types of slags in the iron and steel industry on biogas production and methane yield were investigated. The study was carried out in two parts. In the first part, blast furnace slag (BFS), steelmaking converter slag (SCS), and steelmaking ladle slag (SLS) obtained from an integrated iron and steel plant were added to the reactors in which cattle manure was used as substrate at different concentrations (1%, 1.5%, 2%, 2.5%, and 3%). In the fed-batch experiments, the highest cumulative biogas yield was 399.5 mL/gVS and the methane yield was 238.2 mL CH₄/gVS in the reactor to which 1% BFS was added. The highest chemical oxygen demand (COD) removals were observed at S1-1, S1-2, S1-5, and S2-2 by 65.36%, 63.88%, 54.08%, and 54.96%, respectively. The biogas production and methane yields were found to be higher in the slag added reactors than in the control reactor which indicates that slag can be used as an additive in biogas production.

In the second part of the study, experiments were carried out by choosing different BFC mixing ratios, in which the best efficiency was obtained in the first part, different pH and different total solids (TS), and the results obtained were optimized by the response surface methodology (RSM). For this purpose, BFC ratio (0.5-3%), pH (5-9) and TS (6-10%) were selected as input parameters and for optimization of cumulative biogas production (mL), biogas yield (mL/gVS), CH₄ (%) content, volatile solids (%VS) and COD (%) removal rates, a model in BB design was developed in RSM. R² values from analysis of variance (ANOVA) were obtained as 0.94, 0.95, 0.96, 0.94 and 0.94 for cumulative biogas production, biogas yield, CH₄ content, VS and COD removal rates, respectively. Considering these results, it has been seen that the RSM, which is a statistical and mathematical programme, can be used successfully in the optimization and modelling of the anaerobic digestion of the BFC additive. According to the RSM results, the optimum conditions were 2.01%, 9, and 10%, respectively for BFC ratio, pH and TS and under these conditions cumulative biogas production, biogas yield, CH₄ content, VS and COD removal rates were obtained as 15420 mL, 543.23 mL/gVS, 76.3%, 61.12% and 70.85%.

Key Word : Biogas, renewable energy, waste, slag, optimization, response surface methodology.

Science Code : 92801

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Mehmet ÖZKAYMAK'a ve tez izleme komitesinde bulunan değerli Prof. Dr. Kurtuluş BORAN ve Doç. Dr. Engin GEDİK hocalarıma sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Deneylerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen, Dr. Öğr. Üyesi Rahman ÇALHAN'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Başta sevgili ailem ve eőim olmak üzere bu süreçte manevi hiçbir yardımı esirgemedен yanımda olan arkadaşlarıma ve hayatımıza girdiği günden itibaren dünyamızı deęiőtiren sevgili kızım ZEHRA'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
BİYOĞAZ.....	4
2.1. BİYOĞAZ ÜRETİMİNDEKİ MİKROBİYOLOJİK SÜREÇLER	7
2.1.1. Hidroliz	8
2.1.2. Asidojenez	8
2.1.3. Asetojenez.....	10
2.1.4. Metanojenez.....	11
2.2. BİYOĞAZ ÜRETİMİNDE KULLANILAN SİSTEMLER	12
2.2.1. Kesikli Beslemeli (Batch) Fermantasyon Sistemi	12
2.2.2. Beslemeli-Kesikli Fermantasyon Sistemi	12
2.2.3. Sürekli Beslemeli Fermantasyon Sistemi	13
2.3. BİYOĞAZ ÜRETİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	13
2.3.1. Sıcaklık	14
2.3.2. C/N Oranı.....	17
2.3.3. pH.....	18
2.3.4. Hidrolik Bekletme Süresi (HRT)	20
2.3.5. Uçucu Yağ Asitleri (UYA)	20
2.3.6. Organik Yükleme Hızı (OLR)	21

	<u>Sayfa</u>
2.3.7. Karıştırma	21
2.3.8. Oksidasyon- Redüksiyon Potansiyeli	22
2.3.9. Kofermantasyon.....	22
2.3.10. Eser Elementler	23
2.3.11. Toplam Katı Madde (TKM) ve Uçucu Katı Maddeler (UKM)	23
2.3.12. İnhibisyon Maddeler	25
2.3.12.1. NH ₃ ve NH ₄ ⁺	25
2.3.12.2. Kükürt Bileşenleri	25
2.3.12.3. Ağır Metaller	26
2.4. BİYOGAZ ÜRETİM VERİMİNİ ARTIRMADA UYGULANAN ÖN İŞLEMLER	26
2.4.1. Fiziksel Ön İşlemler.....	27
2.4.2. Kimyasal Ön İşlemler	27
2.4.3. Biyolojik Ön İşlemler	27
2.5. BİYOGAZ ÜRETİMİNDE KATKI MADDELERİ	29
2.6. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ	30
BÖLÜM 3	33
LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	33
BÖLÜM 4	43
MATERYAL VE METOT	43
4.1. MATERYAL.....	43
4.1.1. Büyükbaş Gübresinin Özellikleri.....	43
4.1.2. Cürufların Karakterizasyonu.....	44
4.1.3. Sızdırma Testi	44
4.2. DENEY DÜZENEĞİ	45
4.3. ANALİTİK METOTLAR	47
4.4. İSTATİSTİKSEL MODEL	47
BÖLÜM 5	49
SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	49

	<u>Sayfa</u>
5.1. CÜRUFLLARIN YAPISAL KARAKTERİSTİKLERİ.....	49
5.2. SIZDIRMA TESTİ SONUÇLARI.....	52
5.3. CÜRUFLLARIN ANAEROBİK SİNDİRİM ÜZERİNDEKİ PERFORMANSLARI.....	54
5.3.1. Anaerobik Sindirimde Cüruflların Biyogaz Üretimi ve Metan Verimine Etkisi.....	54
5.3.2. Anaerobik Sindirimde Cüruf Konsantrasyonlarının Biyogaz Üretimi ve Metana Etkileri.....	56
5.3.3. TKM, UKM ve KOİ Giderimleri.....	62
5.4. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ SONUÇLARI.....	64
5.4.1. Deneylerden Elde Edilen Günlük ve Kümülatif Biyogaz/Metan Üretimi	66
5.4.2. YFC Oranı, TKM Oranı ve pH'ın Eşzamanlı Etkisi.....	68
5.4.3. Optimizasyon Çalışmaları.....	78
BÖLÜM 6.....	79
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Anaerobik fermantasyonun aşamaları ve ürünler.....	10
Şekil 2.2.	Anaerobik fermantasyon prosesleri için sıcaklık aralıkları.....	14
Şekil 2.3.	Metan üreten bakterilerin çalışma sıcaklıkları	15
Şekil 4.1.	Deney düzeneğinin şematik gösterimi, 1. su banyosu, 2. reaktör, 3. gaz çıkışı, 4. gaz borusu 5. kontrol paneli, 6. gaz örnek alma vanası, 7. gaz girişi, 8. su çıkışı, 9. su borusu, 10. su girişi, 11.hava borusu, 12. gaz toplama şişesi, 13. su toplama şişesi.	45
Şekil 4.2.	Deney düzeneği.	46
Şekil 4.3.	Model akış diyagramı.....	48
Şekil 5.1.	a) YFC ‘nin SEM görüntüsü, b) YFC’nin EDX sonucu, c) ÇKC’nin SEM görüntüsü, d) ÇKC’nin EDX sonucu, e) ÇPC’nin SEM görüntüsü, f) ÇPC’nin EDX sonucu.	52
Şekil 5.2.	Farklı konsantrasyonlarda YFC eklenen reaktörlerin kümülatif biyogaz üretimleri.	57
Şekil 5.3.	Farklı konsantrasyonlarda YFC eklenen reaktörlerin günlük metan oranları.	57
Şekil 5.4.	Farklı konsantrasyonlarda YFC eklenen reaktörlerin biyogaz ve metan verimleri.	58
Şekil 5.5.	Farklı konsantrasyonlarda ÇKC eklenen reaktörlerin kümülatif biyogaz üretimleri.	59
Şekil 5.6.	Farklı konsantrasyonlarda ÇKC eklenen reaktörlerin günlük metan oranları.	59
Şekil 5.7.	Farklı konsantrasyonlarda ÇKC eklenen reaktörlerin biyogaz ve metan verimleri.	60
Şekil 5.8.	Farklı konsantrasyonlarda ÇPC eklenen reaktörlerin kümülatif biyogaz üretimleri.	61
Şekil 5.9.	Farklı konsantrasyonlarda ÇPC eklenen reaktörlerin günlük metan oranları.	61
Şekil 5.10.	Farklı konsantrasyonlarda ÇPC eklenen reaktörlerin biyogaz ve metan verimleri.	62
Şekil 5.11.	İlk ve son KOİ ile KOİ giderimleri	64
Şekil 5.12.	Kümülatif biyogaz üretimi (mL).	67
Şekil 5.13.	Günlük biyogaz üretimi (mL).	67

Şekil 5.14. Deneysel olarak elde edilen kümülatif biyogaz üretimi ve tahmin edilen kümülatif biyogaz üretimi değerlerinin grafiği.	70
Şekil 5.15. Deneysel olarak elde edilen biyogaz verimi ve tahmin edilen biyogaz verimi değerlerinin grafiği.	71
Şekil 5.16. Deneysel olarak elde edilen CH ₄ oranları ve tahmin edilen CH ₄ oranlarının grafiği.....	71
Şekil 5.17. Deneysel olarak elde edilen UKM giderimi ve tahmin edilen UKM giderimi değerlerinin grafiği.	72
Şekil 5.18. Deneysel olarak elde edilen UKM giderimi ve tahmin edilen UKM giderimi değerlerinin grafiği.	72
Şekil 5.19. YFC oranı, pH ve TKM oranlarındaki değişimin kümülatif biyogaz üzerindeki etkisi.	74
Şekil 5.20. YFC oranı, pH ve TKM oranlarındaki değişimin biyogaz verimi üzerindeki etkisi.	75
Şekil 5.21. YFC oranı, pH ve TKM oranlarındaki değişimin CH ₄ oranı üzerindeki etkisi.	76
Şekil 5.22. YFC oranı, pH ve TKM oranlarındaki değişimin UKM giderimi üzerindeki etkisi.	77
Şekil 5.23. YFC oranı, pH ve TKM oranlarındaki değişimin KOİ giderimi üzerindeki etkisi.	77
Şekil 5.24. CYY'nin optimizasyon ilkeleri.	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Biyogaz bileşenleri ve oranları	4
Çizelge 2.2. Biyogazın kimyasal bileşenleri ve negatif etkileri.....	5
Çizelge 2.3. Anaerobik fermantasyon aşamaları ve tanımları	7
Çizelge 2.4. Yaygın uçucu organik asitler ve kimyasal formülleri.....	9
Çizelge 2.5. AD prosesinde bazı parametrelerin optimum seviyeleri.....	14
Çizelge 2.6. Mezofilik ve termofilik anaerobik sindirim proseslerinin avantajları ve dezavantajları	16
Çizelge 2.7. Bazı organik maddelerin C/N oranı.	18
Çizelge 2.8. Bazı atıkların TKM, UKM ve biyogaz verimleri	24
Çizelge 2.9. Lignoselülozik biyokütle için ön arıtma yöntemleri.....	28
Çizelge 4.1. Büyükbaş hayvan gübresi ve aşımın karakteristik özellikleri.....	44
Çizelge 4.2. Reaktörlere eklenen cüruf konsantrasyonları.	46
Çizelge 5.1. Yüksek fırın ve çelikhane cüruflarının kimyasal bileşimi.....	50
Çizelge 5.2. Sızdırma testi sonuçları.....	53
Çizelge 5.3. Farklı cüruflara ait biyogaz verimleri, kümülatif biyogaz üretimleri ve metan verimleri.	56
Çizelge 5.4. İlk ve son TKM, UKM, KOİ değerleri ve giderim oranları	63
Çizelge 5.5. Optimizasyon için giriş parametreleri ve seviyeleri.	64
Çizelge 5.6. Box-Behnken tasarımı ve deneysel sonuçlar.	65
Çizelge 5.7. Kümülatif biyogaz, biyogaz verimi ve CH ₄ için ANOVA sonuçları....	69
Çizelge 5.8. UKM ve KOİ giderimleri için ANOVA sonuçları.	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C : santigrat derece sıcaklığı

g : gram

kg : kilogram

NH₃ : amonyak

N₂ : azot

CO : karbon monoksit

O₂ : oksijen

H₂ : hidrojen

H₂S : hidrojen sülfür

CO₂ : karbondioksit

mL : mililitre

mg : miligram

CH₄ : metan

C : karbon

H₂O : su

Fe : demir

R² : regresyon katsayısı

C/N : karbon/azot oranı

KISALTMALAR

AD	: Anaerobic Digestion (Anaerobik Sindirim)
ANOVA	: Analysis of Variance (Varyans Analizi)
BB	: Box-Behnken
BFS	: Blast Furnace Slag
CYY	: Cevap Yüzey Yöntemi
COD	: Chemical Oxygen Demand
ÇKC	: Çelikhane Konverter Cürufu
ÇPC	: Çelikhane Pota Cürufu
DIET	: Direct Interspecies Electron Transfer (Doğrudan Türler Arası Elektron Transferi)
HRT	: Hydraulic Retention Time (Hidrolik Bekletme Süresi)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
OLR	: Organic Loading Rate (Organik Yükleme Hızı)
RSM	: Response Surface Methodology
S1	: Yüksek Fırın Cürufu Eklenen Reaktörler
S2	: Çelikhane Konvertör Cürufu Eklenen Reaktörler
S3	: Çelikhane Pota Cürufu Eklenen Reaktörler
SCS	: Steelmaking Converter Slag
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SLS	: Steelmaking Ladle Slag
TKM	: Toplam Katı Madde
TS	: Total Solid
UKM	: Uçucu Katı Madde
UYA	: Uçucu Yağ Asitleri
VS	: Volatile Solid
YFC	: Yüksek Fırın Cürufu

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Ülkelerin kalkınmasında ve ekonomik sürdürülebilirliği üzerinde önemli etkiye sahip enerji ve enerji maliyetleri, sanayileşme ve teknolojinin hızla gelişmesiyle günümüzde daha da önemli hale gelmekte ve enerji kaynağı olarak fosil yakıtlara olan talep de büyük ölçüde artış göstermektedir. Ancak fosil yakıtlara dayalı konvansiyonel enerji kaynakları gün geçtikçe tükenmektedir [1,2]. Bunun yanında artan dünya nüfusuyla eş zamanlı olarak enerji üretiminde fosil yakıt kullanımının artış göstermesi sonucunda karbondioksit (CO₂) ve metan (CH₄) gibi sera gazlarının salınımı, insan yaşamını olumsuz etkileyen hava kirliliği ve küresel ısınma gibi sorunlara yol açmaktadır [2]. Çevreye verdiği zararlar da düşünüldüğünde tükenmekte olan fosil kaynaklara alternatif olarak rüzgar, güneş, hidroelektrik ve biyogaz gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı yaygınlaşmaktadır [3]. Günümüzde en yaygın kullanılmakta olan alternatif enerji kaynaklarından biyogaz; hayvansal, bitkisel, evsel ve endüstriyel atıkların anaerobik (oksijensiz) ortamda mikroorganizmalar tarafından parçalanması sonucunda ortaya çıkan, yapısında büyük oranda CH₄ (%55-75) ve CO₂ (%25-45) bulunan, daha az miktarlarda ise amonyak (NH₃), hidrojen sülfür (H₂S), hidrojen (H₂), oksijen (O₂), azot (N₂) ve karbon monoksit (CO) bulunduran yanıcı bir gazdır [2,4,5]. Dünya nüfusundaki artış ve sanayileşme, enerjiye olan talebin yanı sıra gıda ihtiyacının artmasını da beraberinde getirmektedir. Buna paralel olarak büyüyen tarım ve hayvancılık sektöründe ortaya çıkan ve kontrol edilmediği takdirde çevre ve insan sağlığını olumsuz etkileyen hayvansal ve tarımsal atıkların yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılması çevresel kirliliğin önlenmesi açısından önemli hale gelmektedir [6].

Anaerobik parçalanma prosesi, mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilen ve pH, sıcaklık, hidrolik bekletme süresi (HRT) ve C/N oranı gibi faktörlere bağlı olan yavaş bir süreçtir. Biyogaz üretim stabilitesinin düşük olması, beslenen substratın biyolojik

olarak parçalanabilirliğinin düşük olması ve biyogaz üretim süresinin kısmen uzun sürmesi gibi etkenler biyogazdan enerji üretiminin yaygın olarak kullanılmasını kısıtlamaktadır [7,8]. Bununla birlikte birim atıktan daha fazla biyogaz üretimi gerçekleştirilebilmesi, biyogaz tesislerinin daha ekonomik olarak işletilebilmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle aynı hacimde biyogaz üretim veriminin ve metan oranının artırılabilmesi için öğütme, ufalama, parçalama gibi fiziksel; asit ve baz ilavesi gibi kimyasal; enzim ve mantar ilavesi gibi biyolojik ön işlemler uygulanmaktadır. Bunların yanına mikroorganizmaların çalışma performansını olumlu yönde etkileyecek organik ve inorganik katkı maddeleri de biyogaz sistemine ilave edilmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda yoğun olarak katkı maddelerinin biyogaz üzerine etkileri araştırılmaktadır [9,10]. Biyogaz sistemine ilave edilen katkı maddeleri, bölgesel yüzey alanını artırarak mikroorganizmaların substrata adsorplanabilmesi için istenen şartları sağlamaktadır. Böylece enzim ve mikroorganizmaların aktivitesi hızlandırılarak substratın parçalanma süresi kısaltılmış olmakta ve uygun parçalanma şartları sonucunda daha fazla organik madde bozunması gerçekleşerek biyogaz üretim potansiyeli ve metan verimi arttırılabilmektedir [8,11].

Demir çelik üretim sektöründe farklı türden malzemeler kullanılırken üretim sonucunda da çok farklı atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların düzgün şekilde bertaraf edilmemesi ciddi çevresel problemlere yol açabilmektedir. Demir çelik sektöründe miktarsal olarak en fazla ortaya çıkan atıklardan bir tanesi de cüruf atıklarıdır. Cüruflar, pirometalurjik işlemler sonucunda çok fazla miktarlarda üretildiği için uygun şekillerde geri dönüştürülüp kullanılmadığı takdirde büyük atık kaynakları olmaktadır. Endüstrileşmenin hızla artması sonucunda oluşan bu metalürjik cürufların muhafazası için gerekli olan depolama sahası gereksinimi hızlı bir şekilde artmakta ve bu da maliyetleri arttırmaktadır. Ayrıca atık malzemelerin depolandığı bu sahalar insan hayatında önemli bir yere sahip olan hava, su ve toprağın kirlenmesine sebep olmaktadır [12].

Günümüzde cüruf atıklarının farklı değerlendirme imkanları bulunmaktadır. Ortaya çıktığı kaynağa göre cüruflar, tesis içerisinde malzeme üretiminde, yol yapımında, çimento ve beton üretiminde, gübre üretiminde ve toprak ıslahında kullanılabilmektedir [13]. Ayrıca cüruf içerisinde barındırdığı FeO, CaO, SiO₂, MgO,

Al_2O_3 , MnO bileşikleri sayesinde anaerobik parçalanma sırasında mikroorganizmalar için gerekli olan mikro elementleri sağlayabilmesi nedeniyle anaerobik biyogaz üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir [14].

Literatürde, cüruf atıklarının biyogaz üretimine ve metan verimine etkisini inceleyen çalışma sayısı oldukça kısıtlıdır. Biyogaz üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilme potansiyeli bulunan cüruf atıkları üzerine daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Bu nedenle gerçekleştirilen çalışmada farklı üretim proseslerinden ortaya çıkan cüruf atıklarının biyogaz sistemindeki davranışları ve biyogaz üretimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda yapılan bu çalışmada, YFC ve çelikhane cürufları biyogaz üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmış ve biyogaz üretim verimi ile metan verimini artırmak amaçlanmıştır. Anaerobik fermantasyon sisteminin stabilitesini korumak ve uçucu yağ asitlerinin (UYA) birikmesini önlemek için AD sisteminin performansını etkileyen substrat, sıcaklık ve pH gibi faktörlerin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir [15,16]. Bu amaçla daha iyi kütle transferi elde etmek için katı madde miktarının optimizasyonu, bakteriler için optimum pH'ı sağlamak için reaktöre tamponlayıcı maddeler ilave edilmesi ve bakterilerin çalışma performansını etkileyen katkı maddelerinin ilavesi gibi işlemler uygulanmaktadır [17,18]. Ancak biyogaz üretimini etkileyen bu parametrelerin optimum değerlerinin belirlenerek maksimum verim elde edilmesi, deney sayısının fazla olması nedeniyle çok fazla maliyet ve ekstra süreyi de beraberinde getirdiğinden geleneksel yöntemler yerine istatistiksel programlar kullanılmaya başlanmıştır [19]. Günümüzde test sayısını azaltmak için çıktı faktörlerinin test değişkenleri ile optimize edildiği CYY yaygın olarak kullanılan bir tekniktir [20]. Bu kapsamda çalışmanın ikinci bölümünde, ilk kısımda en iyi verimin elde edildiği YFC'nin farklı karışım oranları ile farklı pH değerlerinde ve farklı TKM oranlarında deneyler yapılarak elde edilen sonuçların CYY ile optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2

BİYOĞAZ

Anaerobik fermantasyon prosesi; enerji bitkileri, tarım ve orman kalıntıları, kanalizasyon çamuru, hayvan ve gıda atıkları, belediye katı atıkları vb. gibi biyokütle kaynaklarının mikroorganizmalar tarafından oksijensiz ortamda parçalanması sonucu iki önemli ana ürün olan enerji açısından zengin biyogaz ve besin açısından zengin sindirilmiş kalıntıların üretildiği mikrobiyal bir süreçtir. Bu süreç sonucunda elde edilen ve ana bileşenleri CH₄ ve CO₂ olan ve daha az miktarlarda H₂, N₂, O₂ ve H₂S içeren yenilenebilir enerji kaynağı biyogaz, doğrudan ısı kaynağı olarak kullanılabilmesi gibi kombine bir ısı ve güç sistemi aracılığıyla elektrik üretiminde de kullanılabilir [21]. Çizelge 2.1’de anaerobik fermantasyon sonucunda elde edilen biyogazın bileşenleri ve oranları Çizelge 2.2’de ise bu bileşenlerin negatif etkileri gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyogaz bileşenleri ve oranları [22].

Bileşen	Oran
Metan (CH ₄)	%45–65
Karbon dioksit (CO ₂)	%30–40
Hidrojen sülfür (H ₂ S)	%0,3–3
Azot (N ₂)	%0–5
Hidrojen (H ₂)	%0–1
Oksijen (O ₂)	%0-2

Çizelge 2.2. Biyogazın kimyasal bileşenleri ve negatif etkileri [23].

Bileşen	Negatif Etkisi
CO ₂ , N ₂ ve H ₂	Biyogazın enerji içeriği/kalorifik değerini azaltır.
H ₂ O _{buhar} ve O ₂	Diğer bileşiklerle reaksiyonlarda (örn. siloksanlar) yanma sürecinde oluşan sülfürik asit ve hidroklorik asit korozyona neden olur, H ₂ O borularda birikebilir, O ₂ aşındırıcıdır ve >%6 konsantrasyonlarda patlayıcı olabilir.
NH ₃	Aşındırıcıdır, Aerosoller ve azot oksitler (NO _x) gibi biyogaz yanmasından sonra solunumla ilgili toksik bileşiklerin oluşumuna yol açabilir.
H ₂ S ve diğer kükürt bileşikleri	Isı ve güç üniteleri için son derece aşındırıcıdır, Çevreye zararlı aşındırıcı ve toksik formlara dönüştürülebilir (SO ₂ , SO ₃ ve H ₂ SO ₄), Yakıt hücrelerinin nikel bölgelerinde kükürt bileşikleri zehirlenmesi yaratır.
CO	İnsanlar ve sindiricide bulunan bazı mikroorganizmalar için toksiktir.

Tarihsel kanıtlar anaerobik fermantasyon prosesinin en eski teknolojilerden biri olduğunu göstermektedir. Milattan önce 10. yüzyılda Asur'da banyo suyunu ısıtmak için kullanılan biyogaz 16. yüzyılda İranlılar tarafından aynı amaçla kullanılmıştır. Yapılan bilimsel araştırmalar anaerobik teknolojinin geliştirilmesinde etkili olmuş ve 17. yüzyılda Jan Baptista Van Helmont yanıcı gazların çürüyen organik maddelerden kaynaklandığını ortaya koymuştur. 1776'da Alessandro Volta da çürüyen organik madde miktarı ile üretilen yanıcı gaz arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir. 1800'lü yıllara gelindiğinde Sir Humphry Davy ilk defa sıgır gübresinin anaerobik sindirimi ile metan üretimini gerçekleştirmiştir. Anaerobik fermantasyonun sanayileşmesi 1859 yılında Hindistan'ın Bombay kentinde ilk sindirim tesisinin kurulması ile başlamıştır. 1895'te iyi tasarlanmış bir kanalizasyon arıtma tesisinde arıtma çamurunun anaerobik fermantasyonu ile elde edilen biyogaz İngiltere'nin Exeter eyaletinde sokak lambalarını aydınlatmada kullanılmıştır. Mikrobiyolojinin gelişmesi anaerobik fermantasyon teknolojisinin de ilerleme kaydetmesine sebep olmuş ve 1930'larda

Buswell ve arkadaşları tarafından yürütülen araştırmalar sonucunda anaerobik bakteriler ve metan üretimini destekleyen koşullar belirlenmiştir [24]. Bundan sonraki süreçte anaerobik fermantasyon üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmış ve yeni teknolojiler ışığında fermantasyon koşullarının iyileştirilmesi ile metan veriminin arttırılması üzerine çalışmalar devam etmiştir. AD'nin pastörizasyon etkisi sayesinde çok çeşitli patojenik ve fekal mikroorganizmalar ortadan kaldırılmaktadır. Bunun yanında AD nispeten karmaşık bir süreçtir ve tesisleri işletmek için iyi eğitimli personele ihtiyaç duymaktadır. Kısaca AD sisteminin avantajları ve dezavantajları aşağıda verilmiştir [25].

AD Sisteminin Avantajları

- Metan ve hidrojen sülfür giderimi sağlayarak atık maddelerin yaydığı kokuyu azaltır,
- Atıkları işleyerek bazı çevresel kirleticilerin konsantrasyonunu düşürür,
- Gübre ve diğer atık maddelerdeki bitki besinleri azot, potasyum ve fosfat formunda konsantre edilerek toprak için daha kolay erişebilir hale getirilir,
- Net enerji üreten bir süreçtir. Biyogaz, elektrik ve ısı üretmek için kullanılırken küçük bir kısmı tesis ihtiyaçı için kullanılırken geriye kalan fazla enerji diğer binalarda kullanılabilir veya satılabilir,
- Biyogaz, yenilenebilir enerjinin çok yönlü biçimlerinden biridir ve doğrudan pişirme, ısıtma, ulaşıma güç sağlama veya elektrik üretmek için kullanılabilir,
- AD sisteminde elde edilen biyogaz, küresel ısınma üzerindeki etkiyi azaltır. Depolanan veya araziye uygulanan ham gübreden kaynaklı metan emisyonlarını azaltır.

AD Sisteminin Dezavantajları

- Sistemi kurmak oldukça maliyetlidir ve uzman bilgisi gerektirir,
- Sistemden tam olarak fayda sağlamak için sabit ve tutarlı hammadde kaynağına ihtiyaç vardır,
- Atık maddenin hacminde herhangi bir azalma yoktur ve sindirim işlemi sonunda kalan ürünün bir şekilde bertarafı gerekmektedir,
- Nitrojen içeriğinde azalma yoktur.

2.1. BİYOGAZ ÜRETİMİNDEKİ MİKROBİYOLOJİK SÜREÇLER

Anaerobik fermantasyon prosesi, her bir aşaması farklı mikroorganizmalar kümesi tarafından gerçekleştirilen hidroliz, asidojenez, asetojenez ve metanojenez olmak üzere dört evreden oluşmaktadır. Bu aşamalar ve proses tanımları Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Anaerobik fermantasyon aşamaları ve tanımları [26].

Aşama	Proses tanımı
Hidroliz	Karbonhidratlar, yağlar ve proteinler gibi karmaşık organik polimerler amino asitler, şekerler ve uzun zincirli yağ asitleri gibi çözülmüş monomerlere dönüştürülür.
Asidojenez	Monomerler, asidojenik mikroorganizmalar tarafından uçucu yağ asitlerine ve alkollere dönüştürülür. Bu aşamada Ayrıca hidrojen ve karbondioksit de oluşur.
Asetojenez	Organik asitler asetojenik mikroorganizmalar tarafından asetat, karbondioksit ve hidrojene dönüştürülür.
Metanojenez	Metanojenik mikroorganizmalar asetat, hidrojen ve karbondioksiti metan ve karbondioksite dönüştürür.

2.1.1. Hidroliz

Hidroliz aşamasında karbonhidratlar, yağlar ve proteinler gibi çözünemeyen makromoleküler bileşikler hücre zarlarından geçemezler. Bu nedenle hidrolitik bakteriler tarafından salgılanan hücre dışı enzimlerin (proteaz, selüloz, hemiselüloz, amilaz ve lipaz gibi) katalizi ile suda çözünebilir şeker, yağ asidi, gliserin ve amino asit gibi bileşiklere hidrolize edilmeleri gerekir. Bu reaksiyonda, makromoleküler maddenin kovalent bağları kırılır. Genel olarak reaksiyon Denklem 2.1 ile ifade edilebilir:



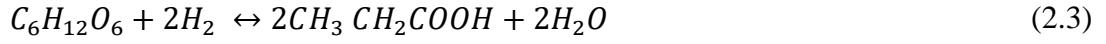
Hidroliz aşamasının gerçekleştiği süre farklı hammaddelere göre değişkenlik göstermektedir. Karbonhidratların hidrolizi birkaç dakika içinde tamamlanabilirken, proteinlerin ve yağların hidrolizi birkaç gün sürebilmektedir. Bu süreçte fakültatif anaerobik mikroorganizmalar, suda çözünmüş oksijeni tüketip anaerobik reaktörlerde oksidasyon-redüksiyon potansiyelini azaltarak zorunlu anaerobik mikroorganizmalar için uygun büyüme koşullarını sağlamaktadırlar [27].

2.1.2. Asidojenez

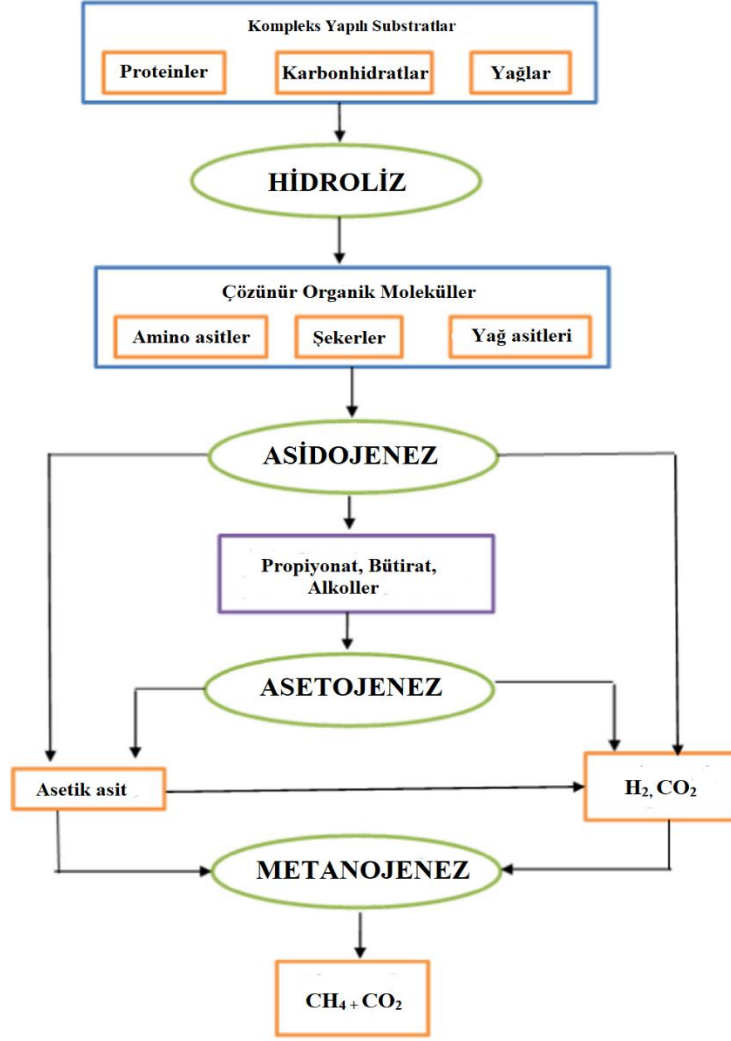
Hidrolitik ve asidojenik mikroorganizmalar metanojenlerden on kat daha hızlı büyürler. Asidojenez aşaması genellikle karmaşık organiklerin anaerobik dönüşümünde en hızlı gerçekleşen adımdır. Hidroliz aşamasında oluşan aminoasit, yağ asitleri ve şekerlerin asitleştirilmesi sırasında bu bileşikler fermentatif mikroorganizmalar (streptococcus, lactobacillus, bacillus, escherichiacoli, salmonella) tarafından substrat olarak kullanılır ve fermantasyon sonucunda asetik, propiyonik, bütirik ve diğer kısa zincirli organik asitler, alkoller, hidrojen ve karbondioksit ortaya çıkar. Yaygın uçucu organik asitler ve kimyasal formülleri Çizelge 2.4'te sunulmuştur.

Çizelge 2.4. Yaygın uçucu organik asitler ve kimyasal formülleri [28].

Asit	Kimyasal formül
Asetik asit	CH_3COOH
Propiyonik asit	CH_3CH_2COOH
Bütirik asit	$CH_3CH_2CH_2COOH$
Valerik asit	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$
Kaproik asit	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$



Denklem (2.2)-(2.4) üç tipik asidojeniz reaksiyonunu göstermektedir. Denklem 2.2’de glikoz etanole dönüştürülür. Denklem 2.3 ise glikozun propiyonata dönüşmesini göstermektedir. Denklem 2.4’te glikozun asetik asite dönüşümü yer almaktadır. Organik maddeden organik asitlere geçiş sırasında sistemin pH’ının düşmesi, 4,5 ile 5,5 pH arasındaki hafif asidik ortama ihtiyaç duyan asidojenik ve asetojenik bakteriler için yararlı olmaktadır [29]. Anaerobik fermantasyonun aşamaları ve oluşan ürünler Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

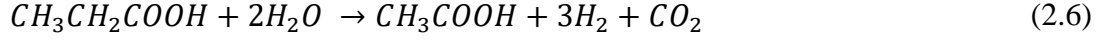
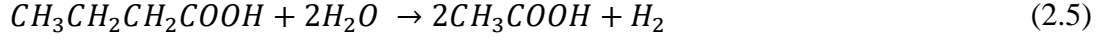


Şekil 2.1. Anaerobik fermantasyonun aşamaları ve ürünler [30].

2.1.3. Asetojenez

Bu aşamada hidrojen üreten asetojenik bakteriler, asetik asit üretmek için asidojenez aşamasındaki ürünleri substrat olarak kullanır. Propiyonik asit ve bütirik asit gibi kısa zincirli yağ asitleri, etanol ile birlikte hidrojen üreten asetojenik bakterilerin katalizi ile asetik asit, H₂ ve CO₂'ye dönüştürülür. Metajenler daha sonra bu bileşikleri metan üretmek için kullanırlar. Yağ asitleri anaerobik fermantasyonun bir sonraki adımında metanojenler tarafından orijinal formlarında tüketilemediği için asetojenlerin aktivitesi çok önemli hale gelmektedir. Asetojenez aşamasında reaksiyonun ilerleyebilmesi için hidrojen kısmi basıncının çok düşük bir seviyede tutulması gerekir. Bütirik (Denklemler)

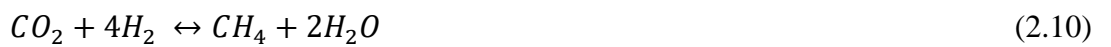
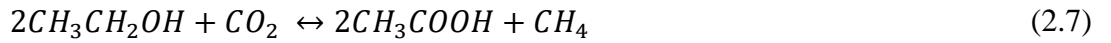
2.5) ve propiyonik (Denklem 2.6) asitlerden asetik asit oluşumu aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşir:



Asetojenez sırasında CO_2 ile birlikte üretilen hidrojen, hidrojen tüketen bakteriler tarafından metan oluşturmak için kullanılır. Bu nedenle hidrojeni sistemden uzaklaştırmak için asetojenler ve metanojenler arasında karşılıklı bir ilişki gerekli olmaktadır [27,31].

2.1.4. Metanojenez

Son aşamaya gelindiğinde metanojen bakterileri tarafından önceki fazlarda üretilen asetik asit, karbondioksit ve hidrojen gazından metan üretimi gerçekleştirilir. Metanojenler, hidrojenotrofik ve asetoklastik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Asetoklastik metanojenler asetatı metan ve karbondioksite dönüştürürken, hidrojenotrofik metanojenler ise hidrojen ve karbondioksitten metan üretiminde görev alırlar. Metanojenlerin büyüme süresi oldukça yavaştır ve elde edilen metanın yaklaşık %70'i asetat yolu ile üretilir. Metanojenez reaksiyonları Denklem 2.7-2.10'da gösterildiği gibi yazılabilir [32]:



2.2. BİYOGAZ ÜRETİMİNDE KULLANILAN SİSTEMLER

Beslenecek olan substratın karakterizasyonuna, yatırım sermayesine, hedeflenen çıktı gücüne bağlı olarak projenin ihtiyacına en uygun anaerobik fermantasyon sistemini seçmek mümkündür. Buna göre anaerobik fermantasyonda kesikli beslemeli (batch), beslemeli-kesikli ve sürekli beslemeli sistemler biyogaz üretiminde kullanılmaktadır [33].

2.2.1. Kesikli Beslemeli (Batch) Fermantasyon Sistemi

Kesikli beslemeli fermantasyon sisteminde reaktör aşu ve taze gübreye yüklenir ve hidroluk bekletme süresi boyunca bekletilir. Bu da biyogaz üretimi hızu izlenerek kurulabilen reaktör içerisinde biyokimyasal reaksiyonların tamamlanmasını sağlar. Kesikli beslemeli reaktör açıldığı zaman sindirilmiş kalıntılar boşaltılır ve reaktör tekrar beslenir. Kesikli reaktörler tipik depolama alanlarından çok daha yüksek biyogaz üretimi hızu göstermelerine rağmen genellikle hızlandırılmış çöp depoları olarak kabul edilir. Geleneksel kesikli reaktörlerde sıvı fazın geri devrettirilmesi, bakım ve yatırım maliyetlerinin düşürülmesini sağlarken AD verimini de arttırır. Bu proses liçing kesikli reaktör olarak adlandırılır. Sızıntı suyu, mikroorganizmaların ve beslenen substratın daha iyi dağılımını sağlamakla kalmayıp aynı zamanda daha iyi karıştırma koşullarını sağladığı için biyogaz üretimi hızu üzerinde önemli bir role sahiptir. Bu nedenle liçing kesikli reaktörleri (aynı zamanda liçing yataklı reaktörler olarak da bilinir) karmaşık karıştırma ve çalkalama ekipmanı veya pahalı yüksek basınçlı kaplar gerektirmez [34].

2.2.2. Beslemeli-Kesikli Fermantasyon Sistemi

İlk olarak 90 yıl önce tasarlanmış olmasına rağmen beslemeli-kesikli fermantasyon sistemi işletmenin kolay olması, atık suyun etkin kalite kontrolü, kullanım esnekliği ve daha iyi proses kontrol avantajları nedeniyle son zamanlarda literatürde çokça kullanılmaya başlanmıştır. Bu sistem besleme, reaksiyon, çökeltme ve boşaltma aşamalarını içeren bir doldur-boşalt döngüsü altında çalışır. Reaktör doldurulduktan sonra belirli bir süre kesikli reaktör olarak çalışır ve istenilen arıtma seviyesine

ulaştıktan sonra çökmesi sağlanarak berraklaşan süzüntü reaktörden alınır. Biyokütle çökmesi sistem performansını belirlediğinden dolayı iyi bir karıştırma gereksinimi duyar. Bu karıştırma, reaksiyon süresi boyunca yeterli kütle transferini sağlamak için bir karıştırıcı veya bir geri dönüşüm akımı ile gerçekleştirilebilir [34].

2.2.3. Sürekli Beslemeli Fermantasyon Sistemi

1950'ler anaerobik reaktörler için yoğun mekanik karıştırmanın ortaya çıktığı yıllar olmuştur. Bu da birinci nesil yüksek hızlı anaerobik fermantasyon olarak kabul edilmiştir. Bu sistemde reaktörde gaz çıkışı gerçekleştiği andan itibaren sisteme günlük besleme yapılır. Ayrıca sisteme ne kadar besleme yapıldıysa o kadar çökelti sistemden boşaltılır. Yapılan günlük beslemeler sayesinde sürekli olarak biyogaz üretilmiş olmaktadır. Hidrolik bekletme süresi bu sistemlerde karıştırma veya ısıtma yoluyla azaltılabilir [34,35].

2.3. BİYOGAZ ÜRETİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

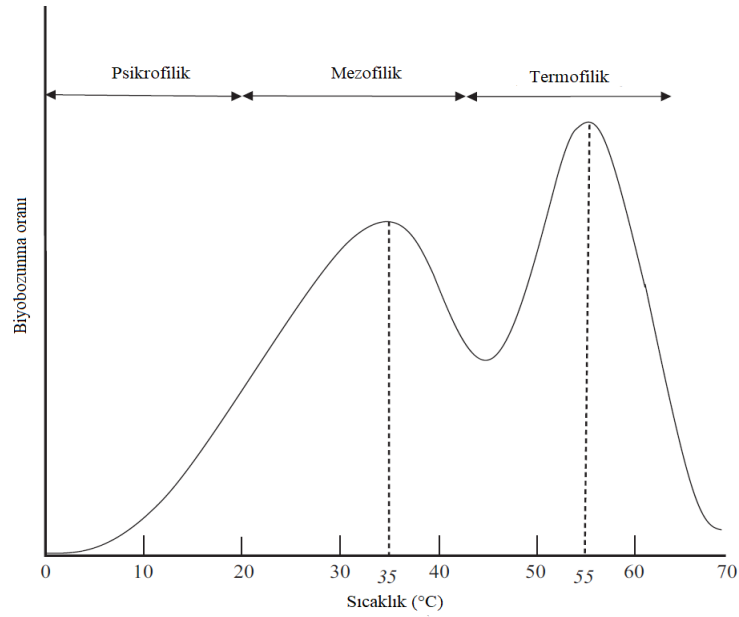
Anaerobik fermantasyon ile organik atıklardan biyogaz üretmek oldukça karmaşık bir süreçtir. Bu süreç henüz açıklığa kavuşturulamamış birçok biyotik (mikrobiyal topluluk) ve abiyotik (reaktör parametreleri) faktörlerin etkileşimi ile ilerlemektedir. Anaerobik fermantasyonu tam olarak kullanmak ve bu teknolojiye maksimum verimliliği sağlamak için temel proses parametreleri hakkında çok daha fazla şey öğrenilmelidir. İşletme şartlarını etkileyen bazı parametrelerin optimum seviyelerinden herhangi bir sapma tüm süreci durdurabileceğinden dolayı bu parametrelerin hassas şekilde kontrol edilmesi çok önemlidir. Sıcaklık, pH, C/N oranı, organik yükleme hızı (OLR), HRT, karıştırma ve uçucu yağ asitlerin konsantrasyonu anaerobik fermantasyon sisteminin performansını etkileyen en önemli parametreler arasında sayılabilir [36]. Hidroliz, asidojeniz ve metan oluşumu aşamaları için bazı parametrelerin optimum seviyeleri Çizelge 2.5'te yer almaktadır.

Çizelge 2.5. AD prosesinde bazı parametrelerin optimum seviyeleri [37].

Parametre	Hidroliz/asidojenez	Metan oluşumu
Sıcaklık (°C)	25–35	Mezofilik: 32-42 Termofilik: 50-58
pH	5.2-6.3	6.7-7.5
C/N oranı	10-45	20-30
Kuru madde içeriği (%)	< 40	< 30
Redoks potansiyeli (mV)	+400 ile -300 arası	< -250
Eser elementler	Özel gereksinim yok	Gerekli: Ni, Co, Mo, Se

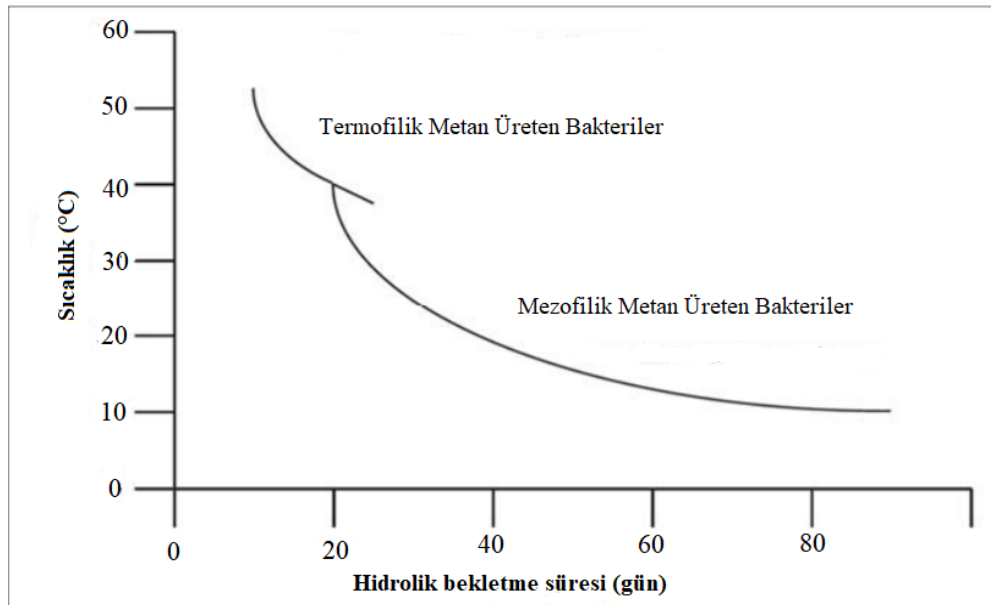
2.3.1. Sıcaklık

Sıcaklık anaerobik fermantasyon sırasında mikroorganizmaların hayatta kalması için gerekli olan ana faktörlerden biridir. Sıcaklık aralığı ise farklı sindirim süreçlerini ayırt etmek için kullanılan ana tekniktir. Anaerobik fermantasyon prosesinin gerçekleştiği üç çalışma sıcaklığı vardır: Psikrofilik (<25 °C), mezofilik (25-45 °C) ve termofilik (45-70 °C). Şekil 2.2’de anaerobik fermantasyon prosesleri için çalışma sıcaklık aralıkları gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Anaerobik fermantasyon prosesleri için sıcaklık aralıkları [38].

Mikroorganizmalar en iyi mezofilik ve termofilik sıcaklık aralıklarında büyürler. Termofilik şartlar, organik maddelerin çözünürlüğünün artması, kimyasal ve biyokimyasal reaksiyon hızlarının artması, gazların sıvı içerisindeki çözünürlüğünün düşmesi, sıvı viskozitesinin düşmesi, yüksek patojen giderimi ve daha az koku oluşumu gibi faydalar sağladığı için anaerobik parçalanma prosesinin verimini arttırabilmektedir. Genel olarak artan sıcaklık mikroorganizmaların metabolik hızı üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir ve sindirim işlemlerini hızlandırır ancak termofilik işlemin kontrol edilmesi daha zordur ve reaktörün sabit sıcaklığını korumak için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyar. Çizelge 2.6’da mezofilik ve termofilik anaerobik sindirim prosesinin avantajları ve dezavantajları yer almaktadır. Yüksek konsantrasyonda amonyak içeren fermantasyon işlemi termofilik sıcaklık aralığında kararsız olmaktadır. Mezofilik bakteriler termofilik sıcaklık aralıklarında hayatta kalamazken termofilik bakteriler mezofilik sıcaklık aralıklarında büyüme hızları yavaşlamasına rağmen yaşamlarını sürdürebilirler [36,39]. Anaerobik fermantasyon sürecinde reaktörün çalışma sıcaklığındaki birkaç derecelik değişimler özellikle metan üreten bakteriler olmak üzere bazı bakterilerin inhibisyon dahil hemen hemen tüm biyolojik aktivitelerini etkiler [40]. Şekil 2.3’te metan üreten bakterilerin çalışma sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 2.3. Metan üreten bakterilerin çalışma sıcaklıkları [40].

Çizelge 2.6. Mezofilik ve termofilik anaerobik sindirim proseslerinin avantajları ve dezavantajları [41].

Mezofilik Koşullar	Termofilik Koşullar
Avantajlar	Avantajlar
<ul style="list-style-type: none"> • Mezofilik mikroflora, ± 3 °C içindeki sıcaklık dalgalanmalarını tolere edebilir, • Isıtma için daha az enerji girişi gerekir, • Proteinlerin mineralizasyonu sırasında salınan ve amonyak inhibisyonuna neden olan faktörlerden daha az etkilenir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek metabolizma hızı, • Yüksek özgül büyüme oranları, • Daha hızlı ve verimli süreç, • Yüksek toplam biyogaz üretimi, • Stabilize edilmiş sindirim kalıntılarında düşük uçucu katı içeriği, • Düşük hidrolik bekletme sürelerinde daha yüksek organik yükleme oranları ile besleme yeteneği, • Atıkta bulunan patojenlerin daha verimli ortadan kaldırılması (%90).
Dezavantajlar	Dezavantajlar
<ul style="list-style-type: none"> • Tek başına kullanıldığında mezofilik sindirim için patojenlerin etkin şekilde ortadan kaldırıldığı söylenemez. Atıksu toprak gübresi olarak kullanılabilirdiğinden bu durum hayvan atıklarının arıtılması için önemli bir kriterdir. 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek ölüm oranları, • Sıcaklık dalgalanmalarına karşı daha hassas, • Düşük mikrobiyal çeşitlilik, • Toksik maddelere veya inhibitörlere karşı daha hassas, • Sistem dengesizliğine yol açar ve arızaya vermeye yatkındır, • Ek enerji gereksinimleri (net enerji üretiminde azalma), • pH, karbondioksitin çözünürlüğünün azalmasıyla artar bu da daha yüksek oranda serbest amonyak oluşturur.

2.3.2. C/N Oranı

Organik bir maddede bulunan karbon ve azot nispi oranları karbon/azot (C/N) oranı olarak ifade edilmektedir. Karbonun yanı sıra atıkta bulunan azot miktarı da biyogaz üretiminde çok önemli bir faktördür. Tüm canlı organizmalar biyolojik açıdan hücre proteinlerini oluşturmak için azota ihtiyaç duyarlar. Karbon ve azot elementleri anaerobik bakterilerin besinleridir. Karbon enerji için kullanılırken azot ise hücre yapısını oluşturmada kullanılır. 20-30 aralığındaki C/N oranı anaerobik fermantasyon için optimum kabul edilir. Eğer C/N oranı çok yüksek olursa, nitrojen metanojenler tarafından protein gereksinimlerini karşılamak için hızla tüketilir ve organik maddede yetersiz olan azot sebebiyle karbon kaynaklarının kullanımı yetersiz kalarak biyogaz üretimini baskılayabilir. Bunun aksine eğer C/N oranı çok düşük olursa azot açığa çıkar ve amonyak şeklinde birikerek ortamın pH'ını artırır. pH değeri 8.5'in üzerine çıktığında metanojenik bakteriler üzerinde toksik etki göstermeye başlar. Düşük oranlı anaerobik fermantasyon sistemlerinde en çok tercih edilen hayvansal atık ortalama C/N oranı 24 olan inek gübresi olmaktadır. Bitki materyalleri yüksek oranda karbon içerdiği için C/N oranları oldukça yüksektir. Örneğin pirinç samanı ve talaş tozunun C/N oranları sırasıyla 70 ve 7200'dür (Çizelge 2.7). Anaerobik fermantasyonda organik maddenin C/N seviyesini optimum seviyelerde tutmak için yüksek C/N oranına sahip maddeler düşük C/N oranına sahip maddelerle karıştırılabilir [42,43].

Çizelge 2.7. Bazı organik maddelerin C/N oranı [42].

Organik madde	C/N oranı
Ördek gübresi	8
İnsan dışkısı	8
Tavuk gübresi	10
Keçi gübresi	12
Domuz gübresi	18
Koyun gübresi	19
İnek gübresi	24
Su sümbülü	25
Belediye katı atığı	40
Fil gübresi	43
Mısır samanı	60
Pirinç samanı	70
Buğday samanı	90
Talaş tozu	>200

2.3.3. pH

Anaerobik fermantasyon sürecini büyük ölçüde etkileyen ana operasyonel faktörlerden biri de pH'dır. Bazı bakterilerin dışında çoğu bakteri nötr bir pH aralığının tercih etmektedir. Biyogaz üretimi sürecinde farklı optimal pH büyümesi gerektiren çoklu organizmalar bulunmaktadır. Anaerobik sindirimde maksimum biyogaz üretimi elde etmek için en uygun pH aralığı 6,8-7,2'dir. AD sürecinde metanojenez mikroorganizmaları pH değişimlerine karşı oldukça hassastırlar ve 7,0 civarında bir pH'ı tercih ederler. Asidojenez bakterileri ise pH'a nispeten daha az duyarlıdır ve 4,0-8,5 aralığında tolere edilebilir. Ancak hidroliz ve asidojenez aşamalarında optimal pH 5,5 ile 6,5 arasındadır. Optimum pH değeri bazı çürütücüleri asidojenik faz ve metanojenez faz olarak iki faza ayırmanın ana nedenlerinden biridir. pH değeri ayrıca iyonize ve iyonize olmayan formların oranını etkilediği için önemli bir faktördür. Aşırı hidrojen sülfür, uçucu yağ asitleri ve amonyak iyonize olmayan formlarında toksiktir ve anaerobik fermantasyon sürecini olumsuz etkilemektedir. Anaerobik kofermantasyon sürecinde karıştırılan hammaddelerin pH değerinin, tek substratlı

sindirme kıyasla optimum aralıkta tutulması daha kararlı ve kolaydır [39]. Karbonhidratlar tarafından üretilen organik asit karıştırıldığı sıvının pH'ını düşürür. Karbonhidratlar asitlenmeye daha yatkındır ve ara ürünlerin üretimi ile hidrojen kısmi basıncının arttırılması daha kolaydır. Ayrıca anaerobik fermantasyon sırasında oluşan CO₂'nin bir kısmı biyogazın bir parçası olarak boşaltılır ve geri kalanı sıvı içinde çözülerek H⁺ konsantrasyonunu arttırır ve bu da ortamın pH'ının düşmesine neden olur.



Ancak azot içeren bileşiklerin bozunması sırasında pH artacaktır. Örneğin proteinin parçalanmasında amonyak üretilecektir.



Yukarıdaki iki tampon sistemi temel olarak pH'ı optimal değerde tutabilir ve aşırı asitleşmeyi veya alkalileşmeyi önleyebilir. Ancak bu hammaddenin özellikleri ile ilgilidir. Genel olarak herhangi bir pH düşüşüne dikkat edilmelidir. Asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit ve çözünmüş asit gibi uçucu yağ asitleri pH'ı düşürebilir. Reaktörde pH'ın düşmesi veya CO₂ konsantrasyonunun artması anaerobik fermantasyonun asitleşmesini gösterir. Asitleşme yükleme hızının düşürülmesi, alkali eklenmesi veya beslemenin durdurulması ile çözülebilir [27].

2.3.4. Hidrolik Bekletme Süresi (HRT)

HRT hem atık ve atık suların arıtılmasında hem de mikroorganizmalar tarafından değerli yan ürünlerin üretilmesinde önemli bir rol oynar. HRT mikrobiyal büyüme hızı ile ilişkilidir ve proses sıcaklığına, OLR ve substrat bileşimine bağlıdır. Herhangi bir biyoproseste, mikroorganizmanın substratı tüketmek ve ürünü sentezlemek için belirli bir zamana ihtiyacı olduğundan uygun hidrolik bekletme süresinin dikkatli bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Mezofilik koşullar altında gerçekleşen anaerobik fermantasyonda ortalama 15-30 günlük bir tutma süresi gereklidir. Prosesin optimum HRT’de sürdürülememesi mikroorganizmaların metabolik aktivitesini olumsuz etkiler ve istenmeyen ürünler ortaya çıkar. Uzun HRT’ler besin eksikliği nedeniyle mikroorganizmaların ölümüne yol açarken bunun tam aksine kısa HRT’ler hücre zehirlenmesine veya düşük metan verimine neden olabilir. Ayrıca ortamda UYA birikmesi kısa HRT’lerden kaynaklanabilir. HRT şu şekilde tanımlanır [36,44]:

$$\text{HRT} = \frac{V}{Q} \quad (2.16)$$

burada V biyoreaktörün hacmi (m³) ve Q ise reaktördeki günlük substrat besleme hızıdır (m³/gün).

2.3.5. Uçucu Yağ Asitleri (UYA)

Anaerobik fermantasyonda asidojenik mikroorganizmalar tarafından kompleks organik maddelerden üretilen UYA’ların konsantrasyonu prosesin performansı etkileyen diğer önemli bir parametredir. UYA’lar pH, alkalinite ve metanojenlerin aktivitesindeki değişikliklerle önemli ölçüde ilişkili olduğundan anaerobik sindirim performansını ölçmek için başvurulan en hassas göstergelerden biridir. Asetik asit/asetat, propiyonik asit/propionat, bütirik asit/butirat, valerik asit/valerat, kaproik asit/kaproat ve enantik asit/enantat UYA’ların ana grupları iken asetat ve propiyonata baskın UYA’lardır. Metan üretimi için metanojenler tarafından kullanılan asetat, hidrojen ve karbondioksit UYA’ların oksidasyonu sonucu üretilmektedir. Bu nedenle UYA’lar metan üretiminde oldukça önemli ara ürünlerdir. AD sisteminde UYA’lar inhibitör etkiye sebep olurlarsa sistem arızası ortaya çıkabilir ve biyogaz üretimi

olumsuz etkilenebilir. Ortamda UYA'ların birikmesi sonunda mikrobiyal aktivite dengesi kolayca bozulabilmekte ve metan üretiminin engellenmesine yol açmaktadır [45].

2.3.6. Organik Yükleme Hızı (OLR)

OLR metan verimini etkileyen önemli bir operasyonel parametredir. OLR, reaktör kapasitesinin birim hacmi başına günde reaktöre beslenebilen kuru organik katı miktarı olarak tanımlanır. Reaktör stabil OLR'nin üzerinde aşırı beslenirse ortamda uçucu yağ asitleri birikebilir ve metan üretimi azalabilir. Bunun nedeni ise mikro bakterilerin AD sisteminde asidik bir ortamda hayatta kalamamasıdır. Ayrıca aşırı besleme nedeniyle sistem arızası da oluşabilir. Bu da OLR'ye son derece bağımlı olan metan üretimi hızını etkiler. Bu nedenle reaktörün OLR'sini kontrol etmek önemlidir. Araştırmalar düşük OLR ve uzun HRT'nin organik aşırı yüklenmeye yol açabileceğini ve böylece metan üretimini azaltılabileceğini göstermiştir. Bunun nedeninin ise reaktörde oluşan yetersiz tamponlama kapasitesi olabileceği belirtilmiştir. Öte yandan daha yüksek OLR daha kısa HRT'ye neden olur ve bu da mikroorganizmanın arınmasına neden olarak daha düşük biyogaz üretimine yol açabilir [46].

2.3.7. Karıştırma

Anaerobik fermantasyonun gerçekleştiği reaktör içerisindeki akışkanın homojenliğini dolayısıyla proses stabilitesini korumak için karıştırma gereklidir. Substratı bakterilerle birleştirmek, pislik oluşumunu durdurmak ve reaktör içinde belirgin sıcaklık gradyanlarından kaçınmak gibi durumlar karıştırmanın amaçları arasında sayılabilir [42]. Yüksek hızda karıştırma biyogaz üretimini azaltırken düşük hızda karıştırma çürütücünün şok yüklemeye kaynaklanan bozulmayı emmesini sağlar. Karıştırmanın derecesi aynı zamanda reaktör içindeki katı konsantrasyonuna da bağlıdır. Anaerobik granüllerin oluşumunun düşük biyogaz veriminden kaynaklandığını göstermiştir. Bir reaktördeki karışımın verimliliği, reaktörün tam kapasiteyle çalışıp çalışmadığını belirleyen hidrodinamik test çalışmasıyla ölçülür. Hidrodinamik çalışma, AD'de saptanabilir izleyici olarak Li^+ kullanır ve bu izleyici düşük konsantrasyondaki sistem için toksik etki yaratmaz [8].

2.3.8. Oksidasyon- Redüksiyon Potansiyeli

Redoks potansiyeli, oksitleyici ve indirgeyici maddelerin görelî gücünü gösterir ve anaerobik sindirimde çözülmüş oksijen içeriğinin yanı sıra ara ürünlerin oksitlenme ve indirgeme özelliklerinden etkilenebilir. Farklı mikroorganizmalar için optimal oksidasyon ve indirgeme özellikleri farklılık gösterir. Anaerobik fermantasyon mikroorganizmaları esas olarak zorunlu veya fakültatif anaerobik mikroplardır. Zorunlu mikroplar süperoksit dismutaz veya katalaz içermedikleri için oksidasyona ve oksitlere karşı hassastır. Yüksek redoks potansiyeli koşullarında büyüyemedikleri ve hayatta kalamadıkları için anaerobik sindirimde redoks potansiyelinin nispeten düşük bir seviyede tutulması gerekmektedir. Yapılan araştırmalar oksidasyon indirgeme potansiyelinin hidroliz ve asidojeniz aşamalarında -300 ila + 400 mV aralığında metanojeniz sırasında ise -250 mV'nin altında tutulması gerektiğini göstermektedir. Anaerobik fermantasyon sırasında oksijen gibi oksitlerin reaktöre girişi mikroorganizmaların büyümesini engelleyerek ölümlerine neden olabileceği gibi başlangıç aşamasının uzamasına veya başarısızlığına da neden olabilir. Bu nedenle anaerobik fermantasyon prosesi boyunca oksitlerin reaktöre girişi engellenmelidir [27].

2.3.9. Kofermantasyon

Hayvan gübrelerinin yüksek nitrojen içeriği anaerobik fermantasyon için gerekli olan optimum C/N oranının sağlanmasında bir engel oluşturmaktadır. Bu sorunu çözmek için anaerobik sindirime geçmeden önce hayvan gübresinin karbon içeriğinin artırılması gerekmektedir. Tarımsal atıklar da dahil olmak üzere lignoselülozik malzemeler, içerdikleri yüksek karbondan dolayı anaerobik sindirimde tek substrat olarak pek kullanılmadıkları için hayvan gübresinin eksikliğini telafi etmede kullanılabilir. Lignoselülozik malzemelerin anaerobik sindirimi yavaş bozunmaları nedeniyle sınırlıdır ve bu da düşük metan verimine neden olmaktadır. Lignoselülozik malzemelerden biyogaz üretim potansiyeli farklı ön işlemlerin kullanılmasıyla artırılabilir de bunlar prosesin ekonomik fizibilitesini bozabilir. Lignoselülozik malzemelerin hayvan gübreleri ile kofermantasyonu anaerobik sindirimde C/N oranını dengelemek için bir çözüm sunar. İşlem organik atık

maddelerin biyogaz formunda biyo-enerjiye dönüştürülmesini sağlarken gübre olarak kullanılabilir besin açısından zengin bir kalıntı bırakır. Tamponlama kapasitesinin artırılması, potansiyel toksik bileşiklerin seyreltilmesi, besinlerin kullanılması, bakteri çeşitliliği ve amonyak inhibisyonu riskinin azaltılması lignoselülozik malzemelerin ve hayvan gübrelerinin birlikte sindirilmesiyle elde edilen bazı faydalar arasında sayılabilir [36].

2.3.10. Eser Elementler

Mikroorganizmaların büyümesi için makro elementler (azot ve fosfor) ve mikro elementler esastır. Azot ve fosfor ek olarak kobalt, nikel, molibden vb. dahil olmak üzere birçok mikro element mikroorganizmalar için gereklidir. Nikel, özellikle metanojenler için çok önemlidir çünkü sadece metanojenlerde bulunan F₄₃₀ faktörünün yapısal bir bileşenidir. Ayrıca kobalt da metan üretimini teşvik eden B₁₂ vitamininin yapısal bir bileşeni olduğundan dolayı metanojenler için oldukça önemlidir [27]. Mikrobiyal popülasyonun metabolizmasını desteklemek için eser elementler yeterli miktarda sağlanmalıdır. Çalışmalar Co, Fe, Cu, Zn ve Ni eser elementlerinin sırasıyla 30, 1,32, 0,12, 1,13, ve 4,8 g/L'den daha düşük konsantrasyonlarda sistemdeki metanojenlerin büyümesini engellediğini ortaya koymuştur. Eser element oluşumu ve takviyesi birbiriyle ilişkilidir ve AD sürecinin çeşitli aşamalarında farklı etkiye sahiptir. Eser elementlerin eklenmesi metanosarcina ve arke popülasyonunu etkileyerek AD performansını artırır. Eser elementlerin optimum dozajının sağlanması verimli organik madde bozunması, düşük yağ asitleri birikimi ve daha yüksek sindirici stabilitesinin oluşmasına katkıda bulunur ve bu da biyogaz üretiminin artmasına yardımcı olur [8].

2.3.11. Toplam Katı Madde (TKM) ve Uçucu Katı Maddeler (UKM)

Anaerobik fermantasyonda kullanılan farklı substratlar, nem ve katı içerikleri açısından büyük farklılıklara sahiptir ve kararlı bir organik yükleme oranını etkili bir şekilde belirlemek ve sonuç olarak AD sürecinde kararlı ve sürekli bir gaz üretimi elde etmek için bu parametreleri analiz etmek önemlidir. Parçalanma altındaki substratların TKM ve UKM konsantrasyonları potansiyel olarak üretilebilecek biyogaz verimi

hakkında faydalı bilgiler sağlar. Ayrıca proseste yer alan kesiciler, pompalar borular ve karıştırıcılar gibi mekanik parçalar ancak belirli bir TKM konsantrasyonu ile etkin bir şekilde çalışabilir. Islak ve kuru AD sistemlerine beslenen substratın TKM'si genellikle yaklaşık olarak sırasıyla %10-15 ve %25-40 aralığında tutulur. Ancak tarımsal substratlı yaş biyogaz tesislerinde standart TKM aralığının %6 ila %10 arasında olduğu belirtilmelidir. Çizelge 2.8'de bazı organik atıkların TKM (%) ve UKM (%) miktarları ve buna karşılık biyogaz verimleri yer almaktadır.

Çizelge 2.8. Bazı atıkların TKM, UKM ve biyogaz verimleri [17].

Organik atıklar	Toplam katı madde [%TKM]	Uçucu katı maddeler [%UKM]	Biyogaz verimi [m ³ kg ⁻¹ of VS]
Belediye atığı	15-30	80-95	0,5-0,8
Belediye atıksu çamuru	3-5	75-85	0,3-0,5
Fermantasyon kalıntıları	4-8	90-98	0,4-0,7
Sebze atıkları	5-20	76-90	0,3-0,4
Çim atığı	21-40	87-93	0,6-0,8
Mısır atığı	20-40	94-97	0,6-0,7
Sığır gübresi	25-30	75-85	0,6-0,8
Domuz gübresi	20-25	75-80	0,2-0,5
Tavuk gübresi	10-29	67-77	0,3-0,8
Koyun gübresi	18-25	80-85	0,3-0,4
At gübresi	25-30	70-80	0,4-0,6
Peynir altı suyu	4-6	80-92	0,5-0,9

Atığın TKM'si AD sürecinde mikroorganizmaların aktivitesini de etkileyebilir. Genel olarak organik madde substratının TKM'si ve proses sırasındaki TKM sistem tipini ve reaktöre tasarımını seçmek için gerekli olan iki ana faktördür. TKM'nin belirlenmesi için numune 105 °C'ye ayarlanan fırında gece boyunca (> 8 saat) kurutulur ve sonrasında ağırlık azalması ölçülür. TKM bir numunedeki toplam organik ve inorganik maddeleri temsil ederken UKM ise organik bileşik içeriğini temsil etmektedir. Belirli bir substratın bozunma derecesi reaktörün giriş ve çıkış suyunun UKM değerleri karşılaştırılarak belirlenebilir. UKM'nin belirlenmesi 105 °C'de kurutulmuş numunenin 2 saat boyunca 550 °C'deki kül fırınında yakılması ve ardından ağırlık azalmasının ölçülmesiyle gerçekleştirilir. Buna göre TKM ve UKM Denklem 2.17 ve Denklem 2.18 kullanılarak hesaplanabilir [33].

$$TKM (\%) = \frac{\text{Numunenin kuru ağırlığı}}{\text{Numunenin ıslak ağırlığı}} \times 100 \quad (2.17)$$

$$UKM (\%) = \frac{\text{Numunenin kuru ağırlığı} - \text{Numunenin kül ağırlığı}}{\text{Numunenin kuru ağırlığı}} \times 100 \quad (2.18)$$

2.3.12. İnhibisyon Maddeler

Anaerobik fermantasyon sırasında bazı hammaddeler özellikle endüstriyel organik hammaddeler prosesin verimliliğini azaltan ve hatta arızaya sebep olan zehirli ve tehlikeli maddeler içerir. En yaygın inhibe edici maddeler amonyak nitrojen (NH_3 ve NH_4^+), sülfürler ve ağır metallerdir [27].

2.3.12.1. NH_3 ve NH_4^+

Anaerobik fermantasyonda amonyak nitrojen (NH_3 ve NH_4^+) nitrojen içeren organik bileşiklerin bozunmasından gelir. 80 mg/L'nin üzerindeki serbest amonyak (NH_3) konsantrasyonu anaerobik sindirimi engelleyebilir ve konsantrasyon 150 mg/L'nin üzerinde olduğunda ise sindirim süreci zehirlenir. Serbest amonyak hücre zarından geçebildiği için metanojenleri zehirleyen en önemli amonyak azotu şeklidir. Metanojenler nitrojen kaynağı olarak NH_4^+ kullanabilir. 50-100 mg/L oranlarındaki düşük NH_4^+ anaerobik sindirim için yararlıdır ancak 1500-3000 mg/L'ye kadar olan konsantrasyonlar prosesi inhibe edebilir ve 3000 mg/L'nin üzerindeki mikroorganizmaları zehirleyebilir. pH, NH_3 ve NH_4^+ konsantrasyonu üzerinde önemli etkiye sahiptir. pH arttıkça NH_3 konsantrasyonu da artacaktır ve sonuç olarak anaerobik sindirim için inhibisyon ile toksisite de artacaktır. Sıcaklık da amonyak oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Sıcaklık arttığında daha fazla NH_3 üretilir. Bu nedenle sıcaklığın artırılması amonyak inhibisyonunu artırabilir [27].

2.3.12.2. Kükürt Bileşenleri

Kükürt, bakteri hücrelerinin makro elementidir ve hücre sentezinde önemli rol oynar. Hammaddedeki yeterli kükürt bakterilerin büyümesine yardımcı olurken aşırı kükürt ise anaerobik sindirimi inhibe edecektir. H_2S içeren sülfürler tabakhane atık sularının,

petrokimya arıtma atık sularının, sitrik asit üretimi atık sularının ve protein açısından zengin atık suların anaerobik sindiriminden üretilir. Asidojenez aşamasında 300 mg/L'nin altındaki sülfidler asit üretim sürecini etkilemezken metanojenez evresinde 80 mg/L'nin üzerindeki sülfidler süreci engeller ve 150-200 mg/L civarındaki sülfürler kayda değer inhibisyona neden olur. Sülfürler anaerobik koşullar altında sülfatın indirgenmesiyle üretilir. Bu nedenle kükürtün diğer bileşikleri de anaerobik sindirimi engelleyebilir. Sülfürler arasında metanojenler için iyonize olmayan H_2S iyonize HS^- 'den daha zehirlidir [27].

2.3.12.3. Ağır Metaller

Bir mikro element olarak ağır metaller, düşük konsantrasyonda mikroorganizmaların aktivitesini artırabilirken biyogaz tesislerinin anormal çalışmasına neden olabilecek kurşun, kadmiyum, bakır, çinko, nikel ve krom gibi metaller yüksek konsantrasyonlarda zehirli olacaktır. Toksikite sıralaması genellikle $Ni > Cu > Pb > Cr > Zn$ şeklinde olmaktadır. Çözünmemiş ağır metaller ile karşılaştırıldığında çözülmüş ağır metalin anaerobik fermantasyona zarar verme olasılığı daha yüksektir. Ancak anaerobik sindirim sırasında üretilen H_2S gibi sülfürler ağır metallerin toksisitesini azaltmak için çözülmüş ağır metallerle reaksiyona girerek onu çözülmemiş bileşiğe dönüştürür [27].

2.4. BİYOGAZ ÜRETİM VERİMİNİ ARTIRMADA UYGULANAN ÖN İŞLEMLER

Anaerobik fermantasyonun ilk aşaması olan hidrolizde organik maddelerde bulunan ve sindirimi çok zor olan lignoselüloz, hemiselüloz ve ligninin ortamda yüksek amonyum inhibisyonu oluşturarak hidroliz hızını ve metan verimini azalttığı için bu aşama hız sınırlayıcı adım olarak bilinmektedir [47]. Bu nedenle fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön işlemler gibi farklı ön işlem yöntemleri organik maddelerin hidrolizini hızlandırmak için kullanılmaktadır.

2.4.1. Fiziksel Ön İşlemler

Fiziksel ön işlemlerde temel amaç fiziksel kuvvetler uygulayarak partiküllerin boyutunun küçültülerek yüzey alanlarının artırılması ve böylece biyokütlenin yapısının bakteriler için uygun hale getirilmesidir. Fiziksel ön işlem ile selülozun kristallliği azaltılarak bakteriler için toplam yüzey alanı artırılmış olur. Fiziksel ön işlemlerin en büyük avantajı uygulamaları sırasında işlem sonrası atıkların miktarını azaltan kimyasal gereksinimlerin olmamasıdır. Öğütme, mikrodalga, ultrason en çok kullanılan ön işlemlerdendir [48].

2.4.2. Kimyasal Ön İşlemler

Kimyasal ön arıtma, yalnızca karmaşık yapıları daha etkili bir şekilde küçük yapılara bölmek için değil aynı zamanda reaktör HRT'sini azaltmak için de yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal ön işlemlerde biyobozunurluğu iyileştirmek için çeşitli koşullar altında farklı asit ve alkali türleri, ozonlama ve iyonik sular kullanılır. Lignoselüloz bazlı organik atıklar hidrolize karşı dirençlidir. Alkali ön işlemi organik maddenin asetat yapısını ortadan kaldırır ve böylece substratın biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırarak hidrolitik enzimler için daha kolay sindirilebilir hale getirir [48].

2.4.3. Biyolojik Ön İşlemler

Biyolojik ön arıtma, organizmaların doğrudan veya dolaylı olarak dahil olduğu çevre dostu bir yaklaşım olarak kabul edilir. Bu yöntemi kullanmanın temel amacı substratlardaki çözünemeyen malzemeleri bozundurmadır. Bu amaçla sisteme biyolojik bir ön arıtma yöntemi olarak enzim ve mantar ilavesi uygulanmaktadır. Enzim ilavesi substrattaki polimerleri bozarak organik maddenin çözünürlüğünü artırır. Organik maddelerin bileşimine bağlı olarak AD sistemine lipaz, selüloz, amilaz ve proteaz gibi farklı enzimler eklenebilir [49]. Çizelge 2.9'da uygulanan ön işlemler gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Lignoselülozik biyokütle için ön arıtma yöntemleri [40].

Ön İşlem	Metot/Proses	Türü	Biyokütledeki olası değişiklikler ve açıklamaları
FİZİKSEL	Öğütme/ufalama	Çekiçli öğütücü	Boyut küçültme nedeniyle erişilebilir yüzey alanı ve gözenek boyutu artar. Böylece selüloz kristallizasyonu azalır. Lignin giderilemez. Yöntemlerin çoğu yüksek enerji gerektirir. Kimyasal ihtiyacı yoktur.
		Bilyalı öğütücü	
		Çift merdaneli öğütücü	
		Koloit değirmeni	
		Titreşimli öğütme	
	Radyasyon	Gama ışını	Beta- 1,4- glukon bağlarının parçalanmasına yol açar ve daha büyük bir yüzey alanı ile daha düşük kristallizasyonu sağlar. Lignoselüloz malzemelerin selüloz bileşeni, kırılgen liflere ve düşük moleküler ağırlıklı oligosakkaritlere ve selobiyoya indirgenbilir. Bu yöntem çok pahalıdır.
		Elektron ışını	
		Mikrodalga	
	Diğer	Hidrotermal	Selüloz hızla gaz ürünlere ayrışır ve biyokütle 300 °C'den yüksek sıcaklıklarda işlendiğinden kalan kısım kömürleşir.
		Yüksek basınçlı buhar	
Genleştirme			
Ekstrüzyon			
Piroliz			
KİMYASAL	Alkali	Sodyum hidroksit	Alkali etkinlik sırası NaOH > KOH > Mg(OH) ₂ ve Ca(OH) ₂ Erişilebilir alanda artış. Kısmi veya tama yakın delignifikasyon
		Potasyum hidroksit	
		Kalsiyum hidroksit	
		Magnezyum hidroksit	
		Amonyak	
		Amonyum sülfid	
	Asit	Sülfürik asit	Selüloz kristalliğinde azalma Polimerizasyon derecesinde azalma Hemiselülozun kısmi veya tam hidrolizi

Çizelge 2.9 devam ediyor.

		Hidroklorik asit	Bu yöntemler endüstriyel uygulamalar için en etkili ve gelecek vaat eden süreçlerdir.	
		Fosforik asit		
	Gaz	Klor dioksit		
		Azot dioksit		
		Kükürt dioksit		
	Patlatma	Buhar patlatması		Bu yöntemler genellikle hızlı iyileştirme sağlar.
		Amonyak lifi patlatması		
		CO ₂ patlatması		
		SO ₂ patlatması		
	Oksitleyici madde	Oksijenli su		
		Yaş oksitleme		
		Ozonlama		
	Ligninin çözücü ekstraksiyonu	Etanol-su		
		Benzen-su		
Bütanol-su				
Etilen glikol				
BİYOLOJİK	Mantarlar ve enzimler		Selülozun polimerizasyon derecesinde delignifikasyon ve azalma ile hemiselülozun kısmi hidrolizi . Düşük enerji gereksinimi, kimyasal gereksinimi olmaması başlıca avantajlarıdır. Ancak biyolojik ön arıtma işlemlerinin çoğunda arıtma oranı çok düşüktür.	

2.5. BİYOGAZ ÜRETİMİNDE KATKI MADDELERİ

AD teknolojisi hızla gelişmesine ve günümüzde yaygın olarak kullanılmasına rağmen, beslenen substratın biyolojik olarak parçalanabilirliğinin düşük olması, çevresel etkiler ve biyogaz üretim stabilitesinin düşük olması gibi bazı etkenler ticari uygulamasını sınırlandırmaktadır. Organik atıkların yavaş işlenmesi ve buna bağlı uzun başlatma süreleri (0-28 gün) AD teknolojisinin geliştirilmesinde karşılaşılan sorunlar arasında yer almaktadır. Bu dezavantajları gidermek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemlerin kullanımı yüksek ek maliyetler gerektirmektedir. Proses stabilitesini ve verimliliğini artırmak için çoklu biyo reaktör sistemleri de kullanılmaktadır. Çoklu biyo reaktör teknolojisinin karmaşıklığı ve yüksek maliyeti ticari uygulamanın önünde engel yaratmaktadır. AD

sisteminin performansını artırmak için reaktörlerde katkı maddelerinin kullanılması AD teknolojisinin geliştirilmesindeki mevcut krizi çözmek için umut verici bir yaklaşımdır [50]. Katkı maddeleri arasında biyolojik hızlandırıcılar (mantarlar, mikrobiyal konsorsiyum ve enzimler), kimyasal reaktifler, makro besinler, mineraller, eser elementler, geçiş metali bileşikleri ve karbon malzemeleri bulunur [51]. Aktif karbon, biyoçar ve grafen gibi karbon bazlı malzemeler üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri (adsorpsiyon ve yüksek elektriksel iletkenlik) sebebiyle AD sistemine katkı maddesi olarak ilave edilmektedir. Karbon bazlı hızlandırıcılar, mikroorganizmalar için uygun bir yaşam ortamı sağlamak için faydalı katkı maddeleridir. Bu malzemeler mikroorganizmalar için iyi bir immobilizasyon matrisi sağladığı için mikrobiyal aktiviteyi ve anaeroblar arasında elektron transferini destekleyerek biyogaz üretiminin iyileştirilmesine katkı sağlarlar [50]. Yapılan çalışmalarda katkı maddesi olarak mikro (Fe, Mn, Mo, W, Se, Co, Ni, Cu, Zn, Mg ve Ca) makro (P, N ve S) besinlerin reaktörlere ilave edilmesi ile uçucu yağ asitleri birikiminin önlendiği veya pH'ı optimum değerlerde stabilize ederek minimum alkali seviyesinin sağlandığı belirtilmiştir [52–54]. Literatür taraması kısmında anaerobik fermantasyon sistemine hızlandırıcı olarak ilave edilen katkı maddeleri ve etkileri detaylı bir şekilde verilmiştir.

2.6. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ

Cevap yüzey yöntemi (CYY) Box ve arkadaşları tarafından 50'li yıllarda geliştirilmiştir. Bu terim, matematiksel modelin uygunluğundan sonra oluşturulan grafiksel görünümünden kaynaklanmıştır ve kullanımı kemometrik metinlerde yaygın olarak benimsenmiştir. CYY, deneysel tasarımla ilgili olarak elde edilen deneysel veriler ile polinom denklemin uygunluğuna dayanan bir grup matematiksel ve istatistiksel teknikten oluşur. Bu amaçla incelenen sistemi tanımlamak ve sonuç olarak optimizasyonda koşulları araştırmak (modelleme ve yer değiştirme) için doğrusal veya kare polinom fonksiyonları kullanılır. Optimizasyon tekniği olarak kullanılan CYY uygulamasındaki bazı aşamalar aşağıdaki gibidir:

- Araştırmanın amacına ve araştırmacının deneyimine göre tarama çalışmaları ve deney bölgesinin sınırlandırılması yoluyla sistem üzerindeki ana etkilerin bağımsız değişkenlerinin seçilmesi,
- Deney tasarımının seçimi ve deneylerin seçilen deney matrisine göre yapılması,
- Bir polinom fonksiyonunun uyumu yoluyla elde edilen deneysel verilerin matematiksel- istatistiksel değerlendirilmesi,
- Modelin uygunluğunun değerlendirilmesi,
- Optimum bölgeye doğru yer değiştirme zorunluluğunun ve olasılığının doğrulanması,
- Çalışılan her değişken için optimum değerlerin elde edilmesi.

Çok sayıda değişken ile çalışmak sistemin tepkisini etkileyebildiği için her birinin küçük katkılarını belirlemek ve kontrol etmek pratik olarak imkansızdır. Bu nedenle büyük etkileri olan değişkenleri seçmek gereklidir. Birkaç deneysel değişkenden hangisinin daha önemli olduğunu ve bunların birbirleriyle olan etkileşimlerinden daha önemli etkiler göstereni belirlemek için CYY’de bulunan modeller kullanılmaktadır. CYY’de kullanılacak en basit model doğrusal bir fonksiyona dayanmaktadır. Bu modelin uygulanması için elde edilen cevapların Denklem 2.19’a iyi uyması gereklidir:

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \quad (2.19)$$

Burada k değişken sayısını, β_0 sabit terimi β_i doğrusal parametrelerin katsayılarını, X_i değişkenleri ve ε ise deneylerle ilişkili kalıntıları göstermektedir. Bu nedenle cevaplar herhangi bir eğrilik göstermemelidir. Eğriliği değerlendirmek için ikinci dereceden bir model kullanılmalıdır. Birinci mertebeden etkilerin tahmininde iki seviyeli faktöriyel tasarımlar kullanılır ancak ikinci mertebeye etkiler gibi ek etkiler önemli olduğunda başarısız olurlar. Bu nedenle eğriliği değerlendirmek için iki seviyeli faktöriyel tasarımlarda merkezi bir nokta kullanılabilir. Polinom modelinin bir sonraki seviyesi farklı deneysel değişkenler arasındaki etkileşimi tanımlayan ek terimler içermelidir. Bu şekilde ikinci dereceden bir etkileşim için bir model Denklem 2.20’deki terimleri sunar:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2.20)$$

burada β_{ij} etkileşim parametrelerinin katsayılarını ifade etmektedir. Kritik bir nokta belirlemek için (maksimum, minimum veya eyer) polinom fonksiyonunun Denklem 2.21'e göre ikinci dereceden terimler içermesi gerekir:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2.21)$$

burada β_{ii} ikinci dereceden parametrelerin katsayılarını temsil etmektedir. Denklem 2.21'deki parametreleri tahmin etmek için deney tasarımı çalışılan tüm değişkenlerin en az üç faktör seviyesinde gerçekleştirilmesini sağlamalıdır. Simetrik cevap yüzey yönteminde iki modelleme mevcuttur. Box-Behnken (BB) tasarımı ve merkezi kompozit tasarımı (MKT) ikinci dereceden simetrik tasarımlar arasında üç seviyeli faktöriyel tasarımlardandır. Bu simetrik tasarımlar, deneysel noktaların seçimi, değişken seviyelerinin sayısı ile çalışma ve blok sayısı bakımından birbirinden ayrılmaktadır [55].

BÖLÜM 3

LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Sanayileşme ve modernleşmenin hızla ilerlemesi enerjiye olan ihtiyacı da beraberinde getirmektedir. Enerji talebinin karşılanmasında ise fosil yakıt bazlı konvansiyonel enerji kaynakları kullanılmaktadır. Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması bilim insanlarını ve araştırmacıları sürdürülebilir ve temiz enerji kaynaklarını bulmaya teşvik etmektedir. Bu kapsamda organik atıkların yenilenebilir enerji kaynağı biyogaza dönüştürüldüğü anaerobik sindirimde, biyogaz üretiminin ve metan veriminin arttırılmasına yönelik yapılan çalışmaların bazıları aşağıda sunulmuştur.

Liu vd., biyogaz üretimini arttırmak için yaptıkları çalışmada buğday samanı, koyun gübresi ve tavuk gübresinin bulunduğu reaktörlere katkı maddesi olarak manyetit ve doğal zeolit eklemişlerdir. 1000 mL hacmindeki şişelerde 700 mL çalışma hacminde ve mezofilik sıcaklıkta (35 °C) gerçekleştirilen deneylerde tavuk gübresi, koyun gübresi ve saman oranları (1,5:1,5:7, 2,5:2,5:5 ve 3,5:3,5:3) olacak şekilde ayarlandıktan sonra katkı maddelerinin biyogaz üretimindeki etkisini araştırmak üzere hazırlanan bu karışımlara 1, 3 ve 5'er g manyetit ve zeolit ilave etmişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde, 3 g manyetit ve 1 g doğal zeolit ilavesiyle metan üretimindeki maksimum artışların (L/kgUKM) sırasıyla %52,01 ve %51,01 olduğu gözlemlenmiştir. Anaerobik sindirim sistemine manyetit ve zeolit eklenmesi, UYA konsantrasyonu ve düşük amonyak konsantrasyonu oluşturarak mikroorganizmalar için iyi bir fermantasyon ortamının oluşmasını sağlamış ve böylece biyogaz üretimi ile metan veriminde kayda değer bir artış sağlamıştır [56].

Li vd., anaerobik sindirimde sığır gübresi ile hızlandırıcı olarak dört tip nano ölçekli geçiş metali karbürlerini (HfC, SiC, TiC ve WC) mezofilik koşullar altında (37 ± 1 °C) kesikli beslemeli deneylerde 400 mL çalışma hacmindeki reaktörlerde 35 gün

bekletmişler ve sonuçları değerlendirmişlerdir. Hızlandırıcı olarak kullanılan nanoyapılı bu katkı maddeleri mikroorganizma aktivitesini iyileştirmiş ve uygun fermantasyon ortamı oluşturarak biyogaz üretimini önemli ölçüde arttırmıştır. Katkı maddesi ilave edilmeyen kontrol grubunda 294 mL/g TKM olan biyogaz verimi HfC, SiC, TiC ve WC ilave edilen reaktörlerde sırasıyla 482, 499, 463 ve 497 mL/g TKM olarak elde edilmiştir. Katkı maddelerinin ilave edildiği reaktörlerde daha yüksek bozulmanın meydana gelmesi yapılan termal analiz ile doğrulanmıştır [57].

Zhang vd., metan verimini arttırmak ve anaerobik sindirim sonucunda elde edilen ürünün kullanımını iyileştirmek için düşük maliyetli kompozit katkı maddelerini incelemişlerdir. Bu kapsamda mikroorganizmaların büyümesi için gerekli olan azot besinlerini sağlamak ve yeterli tamponlama kapasitesini oluşturmak için üre (U), mikroorganizmaların bağlanması ve yüksek moleküler ağırlıklı organiklerin adsorpsiyonunu sağlamak için aktif karbon (C), mineral malzeme özelliklerine sahip olan bentonit (B) ve bitki külü (P) ise mikroorganizma aktivitesini iyileştirmek, pH değerini geri kazanmak ve organizmaların parçalanmasını iyileştirmek için tercih edilmiştir. Kesikli beslemeli olarak gerçekleştirilen deneylerde her bir bileşenin optimum konsantrasyonları (ağırlıkça % 0,3 üre, %0,6 bentonit, %0,8 aktif karbon ve %0,1 bitki külü) olarak belirlenmiştir. Katkı maddeleri sırasıyla UP, UB, UC, UBC, UBP, UCP ve UBCP olarak tasarlanmış ve etiketlenmiştir. Birleştirilmiş katkı maddelerin bileşenleri ise UP (ağırlıkça %0,3 üre, %0,6 bitki külü), UB (ağırlıkça %0,3 üre, %0,6 bentonit), UC (ağırlıkça %0,3 üre, %0,8 aktif karbon), UBC (ağırlıkça %0,3 üre, %0,6 bentonit, %0,8 aktif karbon), UBP (ağırlıkça %0,3 üre, %0,6 bentonit, %0,1 bitki külü), UCP (ağırlıkça %0,3 üre, %0,8 aktif karbon, %0,1 bitki külü) ve UBCP (ağırlıkça %0,3 üre, %0,8 aktif karbon, %0,6 bentonit, %0,1 bitki külü) şeklinde ayarlandıktan sonra 500 mL kapasiteye ve 400 mL çalışma hacmine sahip reaktörlere eklenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, katkı maddelerinin eklendiği reaktörlerde toplam biyogaz verimi (485,7-681,9 mL/gUKM) ve metan içeriğinin (%63-66,6) kontrol grubuna kıyasla (361,9 mL/gVS, %59,4) önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir [58].

Linville vd. yaptıkları çalışmada, anaerobik reaktöre Ni/Co iz elementlerini ve olivin ilave ederek eklenen maddelerin biyogaz üretimi üzerine etkisini incelemişlerdir.

Anaerobik parçalanma sırasında, yalnızca Ni ve Co ilave edilmesinin metan üretim hacmi, başlangıç metan üretim hızı ve substrat kullanımı üzerinde bir etkisi olmadığı belirtilmiştir. Anaerobik reaktör içerisine iz elementler ile birlikte olivin eklenmesinin, CO₂ kullanarak hem üretilen biyogaz hacmi hem de üretilen biyogazın metan oranını arttırdığı gözlenmiştir. Çalışma, mezofilik şartlarda (37 °C), 25 gün boyunca, toplam çalışma hacmi 550 ml olan şişelerde gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde en iyi sonuçlar, ağırlıkça 5% oranında olivin ile eşit miktarda (1,5 mg/L) Ni/Co iz elementi ilavesi yapılan reaktörlerde elde edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan karışımın toplam metan üretim hacmi 17,3%, başlangıç üretim hızı 6% ve metan verimi de (mL CH₄/gKOİ_{parçalanana}) 56% artış göstermiştir [59].

Abdelsalam vd. makalelerinde, CoCl₂, NiCl₂ ve FeCl₃ katkı maddelerinin biyogaz ve metan verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Laboratuvar ortamında 2 L hacme sahip reaktörler kullanarak yaptıkları deneylerde, her bir reaktöre 1600 ml büyükbaş gübresi ve ayrı ayrı 1 mgL⁻¹ CoCl₂, 1 mgL⁻¹ NiCl₂ ve 10 mgL⁻¹ FeCl₃ katkı maddelerini ilave etmişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde, en yüksek biyogaz üretimi ve metan verimi 50 günlük hidroluk bekleme süresinde sırasıyla 507,9 ve 279,3 mLg⁻¹ VS olarak 1 mgL⁻¹ NiCl₂ eklenen reaktörde gerçekleşmiştir. Bunu sırasıyla CoCl₂ ve FeCl₃ katkı maddeleri eklenen reaktörler takip etmiştir [60].

Mu vd. yapmış oldukları çalışmada, substrat olarak arıtma çamuru kullandıkları deneylerde metal oksit nanopartiküllerinin (nano-TiO₂, nano-Al₂O₃, nano-SiO₂ ve nano-ZnO) anaerobik sindirim üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 500 mL hacimli serum şişelerine 300 mL atık çamur ve TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ ve ZnO nanopartiküllerinden sırasıyla 6, 30 ve 150 mg/g- TSS konsantrasyonlarında eklenerek yapılan deneylerde, sadece nano-ZnO'nun ilave edilen miktara bağlı olarak metan üretimini inhibe edici bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. 6 mg/g- TSS konsantrasyonunda ZnO eklenen reaktör ile kontrol amacıyla sadece arıtma çamurunun bulunduğu reaktörün biyogaz üretimi açısından aralarında önemli bir farkın olmadığı gözlemlenmiştir. Buna karşılık 30 ve 150 mg/g- TSS konsantrasyonlarında eklenen nano ZnO partiküllerinin bulunduğu reaktörlerde metan üretimi sırasıyla 99,5 ve 24,5 ml/g- VSS olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, düşük oranda (6 mg/g- TSS) nano-ZnO eklenen karışımın metan üretimine bir etkisinin olmadığı ancak 30 ve 150 mg/g-TSS

konsantrasyonlarında eklenen nano-ZnO karışımın metan üretimini 22,8% ve 81,1% oranlarında düşürdüğü görülmüştür [61].

Abdelsalam vd. yaptıkları çalışmada, Co ve Ni nanopartiküllerinin farklı konsantrasyonlarda biyogaz ve metan üretimine etkisini incelemek üzere 2 L hacme sahip reaktörlerin olduğu bir sistem kurmuşlardır. 50 günlük hidroluk bekleme süresi sonunda biyogaz ve metan verimi en yüksek 1 mg/L Co ve 2 mg/L Ni nanopartiküllerinden oluşan reaktörlerden elde edilmiştir. 1 mg/L Co ve 2 mg/L Ni nanopartiküllerin kullanıldığı reaktörlerin biyogaz üretimi sırasıyla 1,64 ve 1,74 kat daha fazla olurken metan verimleri de 1,86 ve 2,01 kat daha fazla elde edilmiştir. En fazla biyogaz ve metan üretimi 2 mg/L Ni nanopartikülün eklendiği reaktörde sırasıyla 614,5 ml g⁻¹ UKM ve 361 ml CH₄ g⁻¹ UKM olarak gerçekleşmiştir [7].

Abdallah vd. yapmış oldukları çalışmada, Ni-Ferrit ve Ni-Co-Ferrit nanopartiküllerinin biyogaz üretimine etkisini incelemek üzere 20, 70 ve 130 mg/L konsantrasyonlarındaki nanopartikülleri 1 L çalışma hacmine sahip reaktörlerde her bir reaktöre 400 ml büyükbaş gübresi ekleyerek standart basınç (1.013 bar) ve sıcaklıkta (15 °C) 35 gün boyunca bekletmişlerdir. Sonuçlar incelendiğinde 20, 70 ve 130 mg/L konsantrasyonlarında ilave edilen Ni-Co-Ferrit nanopartiküllerinin biyogaz üretimini sırasıyla %6,6, % 5,9 ve % 32,9 oranlarında arttırdığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde 20, 70 ve 130 mg/L konsantrasyonlarında Ni-Ferrit eklenen reaktörlerin biyogaz üretimi kontrol amaçlı olarak sadece büyükbaş gübresi konulan reaktöre kıyasla sırasıyla %30,8, % 28,5 ve %17,9 oranlarında daha fazla gerçekleşmiştir [4].

Evrano ve Demirel yaptıkları çalışmada, nikel (Ni), kobalt (Co) ve molibden (Mo) iz elementlerinin biyogaz verimine etkisini incelemiştir. Ana substrat olarak mısır silajını 600 mL çalışma hacmindeki reaktörlere 0,1 mg/L Ni, 0,5 mg/L Co ve 0,05 ile 0,25 mg/L Mo konsantrasyonlarındaki iz elementlerle birlikte ekleyerek mezofilik koşullarda (37 ± 1 °C) 30 ila 45 gün bekletmişlerdir. En yüksek metan verimi Ni, Co ve Mo iz elementlerinin sırasıyla 0,5, 0,5 ve 0,25 mg/L konsantrasyonlarda eklendiği reaktörde 0,429 L CH₄/g UKM_{eklenen} olarak elde edilmiştir [62].

Pan vd. yaptıkları çalışmada, farklı biyoçar türlerinin tavuk gübresinin anaerobik parçalanmasına etkilerini incelemiştir. Bu amaçla 400 mL çalışma hacmine sahip 500 mL hacimli anaerobik cam reaktörler kullanılmış ve çalışma 35 ± 1 °C sıcaklıkta ve 72 gün boyunca dört tekrarlı olacak şekilde yürütülmüştür. Kullanılacak olan biyoçarları üretmek için 350 °C, 450 °C ve 550 °C sıcaklıklarda buğday samanı, meyve ağacı atıkları ve hava ile kurutulmuş tavuk gübresinin pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen biyoçarların metan verimine etkisini belirlemek amacıyla reaktörlere, hacimsel olarak 0,2 oranında aşı malzemesi ve tavuk gübresinin %5'i oranında biyoçar eklenmiştir. Bütün çalışma boyunca en yüksek kümülatif metan verimi 294 mL/g UKM_{eklenen} olarak T6 numaralı reaktörde elde edilmiş ve bunu sırasıyla T4, T1, T8, T3, T5, T7, T9, T2 ve kontrol reaktörü 265, 243, 243, 238, 226, 225, 224, 214 ve 174 mL/g UKM_{eklenen} olarak izlemiştir. Farklı tür biyoçar eklenmesinin biyogaz üretiminde metan verimini arttırdığını belirtmişlerdir [16].

Tada vd. yaptıkları çalışmada, NH₄⁺ yönünden zengin olan organik çamura, zeolit (mordenit, klinoptilolit, zeolit 3A, zeolit 4A), kil minerali (vermikülit) ve mangan oksit (hollandit, birnessit) gibi farklı inorganik katkı maddelerini ekleyerek bu katkı maddelerinin anaerobik parçalanma süresince metan üretimine etkisini incelemiştir. %10 oranında kuru madde içeren 20 mL arıtma çamuru ile 1 g zeolit, kil ve mangan oksit eklenerek oluşturulan 50 mL hacimli cam şişeler 35 °C sıcaklıkta 12 gün boyunca bekletilmiştir. NH₄⁺ konsantrasyon oranına bağlı olarak üretilen metan miktarının değişmediği ancak kullanılan katkı maddesi ile metan üretiminin ilişkili olduğu gözlemlenmiştir. Sadece doğal mordenit eklenen reaktörde metan üretimi artış göstermiştir [63].

Pilarska vd. yaptıkları çalışmada, arıtma çamuru ile organik substrat olarak rafine gliserin, pancar pekmezi ve peynir altı suyunu kullanmışlar ve hazırladıkları sistemi mezofilik şartlarda (38 °C) 40 gün boyunca bekletmişlerdir. En yüksek metan verimi %63,10 olarak rafine gliserin eklenen reaktörde gerçekleşirken en düşük verim ise peynir altı suyunun bulunduğu reaktörde %49,8 olarak gerçekleşmiştir [64].

Kafi vd. yaptıkları çalışmada, inorganik katkı maddesi Cu (NO₃)₂ bileşiğinin biyogaz üretim oranına etkisini incelemişlerdir. Kontrol reaktöründe %67,04 olan metan oranı inorganik katkı maddesi eklenen reaktörde %72,06 olarak gerçekleşmiştir [65].

Shen vd. yaptıkları çalışmada, mısır silajı ve büyükbaş gübresinin ana substrat olarak kullanıldığı anaerobik sindirim sisteminde hindistan cevizi kabuğu, çalı, yer fıstığı kabuğu, saman, talaş ve pirinç kabuğu pirolizlerinden elde edilen biyoçarları katkı maddesi olarak kullanmışlardır. Çalışma hacmi 450 mL olan cam şişelerin kullanıldığı deneylerde %0,5, %1,0, %2,0 ve %4,0 oranlarında biyoçarları reaktörlere eklemişler ve sıcaklığı 38 °C olarak ayarlanan su banyolarında 30 gün bekletmişlerdir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, hiçbir biyoçarın eklenmediği kontrol grubunda 282,77 mL/gUKM olarak elde edilen kümülatif metan verimi en yüksek hindistan cevizi kabuğu biyoçarı ilave edilen reaktörde 319,44 mL/gUKM olmuştur. Uygun konsantrasyonlarda eklenen katkı maddelerinin (örneğin %2 saman biyoçarı) kümülatif metan verimini iyileştirdiği buna karşın daha fazla konsantrasyonlarda ilave edilen (%4) katkı maddelerinin sistemi inhibe ettiği gözlemlenmiştir [66].

Abdelwahab vd. yaptıkları çalışmada, Fe nanopartikülünün (NPs) anaerobik sindirimde biyogaz ve metan verimine etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla 15, 30 ve 60 mg/L konsantrasyonlarında hazırlanan Fe nanopartiküllerini çalışma hacmi 1 L olan şişelere sıgır gübresi ile eklenmişlerdir. Sadece sıgır gübresinin eklendiği kontrol reaktörü ve nanopartikül ilave edilen reaktörler mezofilik sıcaklıktaki (33 ± 0,5 °C) su banyosunda 30 gün boyunca bekletilmiştir. En yüksek biyogaz üretimi 15 mg/L Fe NPs ilave edilen reaktörde 953,41 mL/gUKM olarak gerçekleşirken bu oran kontrol reaktöründe 589,2 mL/gUKM elde edilmiştir. Kontrol reaktörüne kıyasla 30 mg/L Fe NPs ilave edilen reaktörde metan üretiminin %118,8 daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında 15, 30 ve 60 mg/L konsantrasyonlarında Fe NPs ilave edilen reaktörlerde hidrojen sülfür (H₂S) üretiminin %81, %93 ve %110 oranlarında azaldığını bildirmişlerdir [67].

Ali vd. Fe₃O₄ nanopartiküllerin belediye katı atıklarının kullanıldığı anaerobik sindirim sistemindeki etkisini incelemişlerdir. Kesikli beslemeli biyogaz sisteminin kullanıldığı deneylerde 50, 75, 100 ve 125 mg/L konsantrasyonlarında hazırlanan

Fe₃O₄ nanopartikülleri 300 mL çalışma hacmine sahip 500 mL hacmindeki reaktörlere ilave edilerek mezofilik koşullarda (37 ± 0,5 °C) 60 gün boyunca bekletilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda eklenen Fe₃O₄ NPs'lere kıyasla 50 ve 75 mg/L ilave edilen reaktörlerde metan üretim oranının arttığı gözlemlenmiştir. Araştırmacılar katkı maddesi olarak kullandıkları Fe₃O₄ NPs'lerinin sintrofik metanojenikte doğrudan türler arası elektron transferini (DIET) kolaylaştırdığını ve böylece mikroorganizmaların aktivitesini iyileştirerek metan üretim oranını arttırdığını bildirmişlerdir [68].

Kotsopoulos vd. doğal zeolitin farklı konsantrasyonlarda ilavesinin anaerobik sindirim sistemine etkisini araştırmak için düşük ve yüksek organik madde konsantrasyonlarından oluşan iki farklı deney grubu hazırlamışlardır. Termofilik şartlarda (55 °C) gerçekleştirilen deneylerde 1,25 L çalışma hacmine sahip reaktörlere domuz atığı ile 0, 4, 8 ve 12 gL⁻¹ oranlarında zeolit eklenmiş ve 30 gün boyunca bekletilmiştir. Sonuçlar analiz edildiğinde zeolit ilave edilmeyen kontrol grubuna kıyasla 8 ve 12 gL⁻¹ konsantrasyonlarında doğal zeolit eklenen reaktörlerde metan üretiminin arttığı bildirilmiştir [69].

Zhang vd. eser elementlerin gıda atıklarından metan üretimi üzerindeki etkilerini araştırmayı ve etilendi amin-N,N'- disüksinik asit (EDDS) ile metallerin biyoyararlanımını geliştirerek metal dozajını azaltmanın uygulanabilirliğini incelemişlerdir. Bu amaçla hazırladıkları kesikli beslemeli biyogaz sisteminde 300 mL çalışma hacmine sahip reaktörlere farklı konsantrasyonlarda ve kombinasyonlarda eser metaller ekleyerek mezofilik koşullarda (37 °C) 20 gün boyunca bekletmişlerdir. Üç aşamalı yapılan deneylerin ilk bölümünde Fe, Co, Mo ve Ni eser metallerin metan verimi üzerindeki etkilerini araştırmak için değişen konsantrasyonlarda sırasıyla Fe (20, 50, 100, 200, 500, 1000 mg/L), Co (0,5, 1, 2, 5, 10 mg/L), Mo (1, 2, 5, 10, 20 mg/L) ve Ni (2, 5, 10, 20, 50 mg/L) elementleri reaktörlere eklenmiştir. Sonuçları karşılaştırmak için hiçbir elementin ilave edilmediği kontrol reaktörü sadece gıda atıkları ile beslenmiştir. İkinci aşamada ise farklı kombinasyonlardaki eser metaller (Fe+Co, Fe+Mo, Fe+Ni, Co+Mo, Co+Ni, Mo+Ni, Fe+Co+Mo, Fe+Co+Ni, Fe+Mo+Ni, Co+Mo+Ni, Fe+Co+Mo+Ni) metallerin sinerjik etkilerini incelemek için farklı reaktörlere ilave edilmiştir. Bu aşamada, her bir metalin takviye konsantrasyonu

ilk bölümde elde edilen optimal dozajlardır. Son kısımda ise eser metallerin farklı takviye stratejileri metal-EDDS komplekslerinin gıda atıklarının anaerobik sindirimi üzerindeki etkilerini araştırmak için (optimal dozun %25'i, optimal dozun %25'i + EDDS, optimal dozun %50'si, optimal dozun %50'si + EDDS, optimal dozun %75'i, optimal dozun %75'i + EDDS, optimal dozun %100'ü + EDDS ve optimal dozun %200'ü) olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu kısımda optimal dozaj ikinci bölümde elde edilen metallerin optimal konsantrasyonları ve kombinasyonlarını ifade etmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, eser metallerin etkilerinin daha çok ilave konsantrasyonlara bağlı olduğunu göstermiştir. Orta konsantrasyonlarda ilave edilen eser metaller metan verimini büyük ölçüde arttırmıştır. Bununla birlikte aşırı Fe (1000 mg/L) ve Ni (50 mg/L) takviyesi metanojenlere karşı toksisite göstermiştir. Eser metallerin kombinasyonları dikkate değer bir sinerjik etki sergilemiştir. Kontrol reaktöründe 372 mL/gUKM olarak elde edilen metan verimi Fe (100 mg/L) + Co (1 mg/L) + Mo (5 mg/L) + Ni (5 mg/L) şeklinde ayarlanan reaktörde %35,5'lik bir artış ile 504 mL/gUKM olarak gerçekleşmiştir. Metal türlerindeki değişiklikler sonucunda eser metallerin uyarıcı etkilerinin zayıflamasıyla metallerin biyoyararlanımının anaerobik sindirim sırasında azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte EDDS'nin eklenmesi mikrobiyal tutunum için metallerin biyoyararlanımını iyileştirmiş ve metanojenlerin aktivitesini uyararak anaerobik sindirim üzerindeki uyarıcı etkilerini güçlendirmiştir [70].

Qiang vd. domuz gübresinin anaerobik sindiriminde amonyak inhibisyonu ve birikmesi probleminin ortaya çıkması ve böylece biyogaz üretim verimliliğinin istenen seviyelerde olmamasından dolayı reaktöre C/N oranını optimize etmesi için karbonca zengin biyoçar ilave etmişlerdir. Ayrıca TKM, ilave edilen biyoçar miktarı ve C/N oranının biyogaz üretim oranında etkisini incelemek üzere CYY kullanmışlardır. Oluşturulan modelin analizi sonucunda sırasıyla %6,18 TKM, ilave edilen biyoçar miktarı %8,73 ve C/N oranı 21,69 giriş parametrelerine karşılık optimum metan verimi 269 mL/gUKM olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte artan TKM oranına bağlı olarak kümülatif metan veriminin önemli ölçüde arttığı buna karşın aşırı yüksek TKM'nin metan verimini düşürdüğü gözlemlenmiştir. İlave edilen biyoçarın miktarını artırmak ise biyogazdaki metan içeriğini önemli ölçüde arttırırken kümülatif metan veriminin artmasında daha az etkili olmuştur. Son olarak AD işlemi sırasında daha

yüksek C/N oranı günlük metan veriminin ikinci pik noktasının artmasını sağlarken C/N oranının daha az olması kümülatif metan veriminin önemli ölçüde azalmasına neden olmuştur [71].

Safari vd. sığır gübresi ile kanola atıklarının kofermantasyonu sonucunda biyogaz veriminin arttırılması için CYY’de Box-Behnken dizaynını kullanarak optimizasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Bu doğrultuda aşı, TKM, sıcaklık (psikrofilik, mezofilik ve termofilik) ve karıştırma süresi (zaman) parametrelerinin biyogaz üretim verimine etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlar incelendiğinde metan üretiminde en büyük etkiyi sıcaklık değişkeni oluşturmuştur. Artan sıcaklıkla birlikte metan veriminin de arttığı ancak sıcaklığın termofilik ve mezofilik şartlarda sırasıyla 52,4 °C’ ve 40,36 °C’yi aşması halinde metan üretiminin düştüğü yazarlar tarafından bildirilmiştir. Buna göre termofilik koşullarda maksimum metan üretimi 403,63 L kg⁻¹ UKM olarak optimum şartların karıştırma süresi için 3,12 dakika/gün, TKM oranı için %7,02, aşı oranı için %22,17 ve sıcaklık için 52,49 °C olduğu durumda gerçekleşmiştir. Mezofilik koşullarda ise optimum şartlar karıştırma süresi 3,57 dakika/gün, TKM oranı %7,41, aşı oranı %26,26 ve sıcaklık 40,36 °C olarak elde edilmiş ve maksimum metan üretimi 376,76 L kg⁻¹ UKM olmuştur. R² değerinin oldukça yüksek olması (0.9983) modelin metan üretimi tahmininde kullanılabilir olmasını sağlamıştır [72].

Şenol vd. fındık kabuklarından maksimum metan verimini sağlamak için NaOH, H₂SO₄, ve ısıl ön işlemlerinin yanında çalışma sıcaklığını CYY’de kullanarak dört farklı bağımsız değişken ve bir bağımlı değişken (metan verimi) ile Box-Behnken tasarımında optimizasyon işlemi uygulamışlardır. CYY’ye göre oluşturulmuş farklı oranlardaki ön işlemler ve sıcaklıklardan oluşan toplam 29 adet test ile yapılan optimizasyon sonucunda NaOH, H₂SO₄, ısıl ön işlemleri ve çalışma sıcaklığı için optimal değerler sırasıyla %3,5 w/v, 2,56 v/v, 145,66 °C ve 34,65 °C olarak elde edilmiştir. Bu koşullar altında tahmin edilen metan verimi 215,896 mL/gUKM olmuştur. Yüksek R² değeri (0.9904), çalışma sıcaklığına ve ön işlemlere bağlı olarak fındık kabuklarından metan veriminin tahmininde modelin etkin bir şekilde uygulanabileceğini göstermiştir [73].

Yılmaz vd. kanatlı hayvan gübresinin anaerobik sindiriminden biyogaz üretim verimini optimize etmek için CYY kullanmışlardır. Bu kapsamda TKM (%), aşı oranı (%), ilave edilen pomza miktarı (gL^{-1}) ve pomzanın gözenek boyutu (mm) parametrelerinin sırasıyla kümülatif biyogaz üretimi, CH_4 (%) oranı ve KOİ giderim verimi (%) üzerine etkilerini araştırmışlardır. ANOVA sonucunda kümülatif biyogaz üretimi, CH_4 ve KOİ giderim verimi için R^2 değerleri sırasıyla 0,98, 0,98 ve 0,99 olarak elde edilmiştir. Biyogaz üretimi için optimum koşullar; TKM %8,92, aşı oranı %26, pomza miktarı 6,39 g/L ve pomzanın gözenek boyutu 1,77 mm olduğu durumda gerçekleşmiş ve bu şartlarda kümülatif biyogaz üretimi 8965,87 mL olmuştur. CH_4 oranı için ise TKM'nin %9,19, aşı oranının %25,84, pomza miktarının 6,26 g/L ve pomzanın gözenek boyutunun 1,73 mm olduğu optimum koşullarda CH_4 oranı %71,298 olarak tespit edilmiştir. Son olarak da KOİ giderim verimi için optimum koşulların TKM %8,10, aşı oranı %24,62, pomza miktarı 7.04 g/L ve pomza gözenek boyutu 1.76 mm olarak gerçekleştiği ve bu durumda KOİ giderim veriminin %68,4711 olduğu bildirilmiştir. Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında, istatistiksel ve matematiksel bir araç olan CYY'nin kanatlı hayvan gübreleri gibi organik atıkların anaerobik sindiriminin optimizasyonu ve modellenmesinde başarılı bir şekilde uygulanabileceği yazarlar tarafından belirtilmiştir [19].

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOT

4.1. MATERYAL

Bu çalışmada demir çelik üretim tesislerinde yan ürün olarak ortaya çıkan cürufun anaerobik proste biyogaz üretim verimliliğine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın birinci bölümünde, büyükbaş hayvan gübresinin ana substrat olarak kullanıldığı anaerobik sindirim sistemine, çelikhane ve yüksek fırın cürufları katkı maddesi olarak ilave edilmiş ve etkileri incelenmiştir. İkinci bölümde ise biyogaz üretimi üzerinde etkili olan pH, TKM ve katkı maddesi oranı parametreleri seçilmiş ve elde edilen veriler CYY ile modellenerek parametrelerin optimum değerleri belirlenmiştir.

4.1.1. Büyükbaş Gübresinin Özellikleri

Deneylerde kullanılan büyükbaş hayvan gübresi, Karabük ilinde hayvan yetiştiriciliği yapan yerel bir çiftlikten temin edilmiştir. Büyükbaş hayvan gübresi taze olarak alınmış ve deneylerde kullanılmıştır. Kullanılacak olan gübrenin karakteristiklerini belirlemek amacıyla alınan örneklerden analizler yapılmıştır. Kullanılan büyükbaş gübresinin özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Deneylerde kullanılan aşı Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan 40 L hacimli, laboratuvar ölçekli biyogaz sisteminden alınmıştır. Laboratuvar ölçekli biyogaz sisteminde, biyogaz üretmek için büyükbaş hayvan gübresi ve tavuk gübresi karışımı kullanılmaktadır. Kullanılan aşının karakteristik özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Büyükbaş hayvan gübresi ve aşının karakteristik özellikleri.

	Büyükbaş Hayvan Gübresi	Aşı
C (%)	43,51	36,2
N (%)	6,12	4,21
C/N	7,1	8,61
Toplam katı madde, TKM (%)	23,75	12,53
Uçucu katı madde, UKM (%)	86,72	91,47
Uçucu yağ asitleri, UYA (mg/L)	58.300	-
Toplam azot (mg/L)	13.300	-
Kimyasal oksijen ihtiyacı, KOİ (mg/L)	45.310	28.251

4.1.2. Cürufların Karakterizasyonu

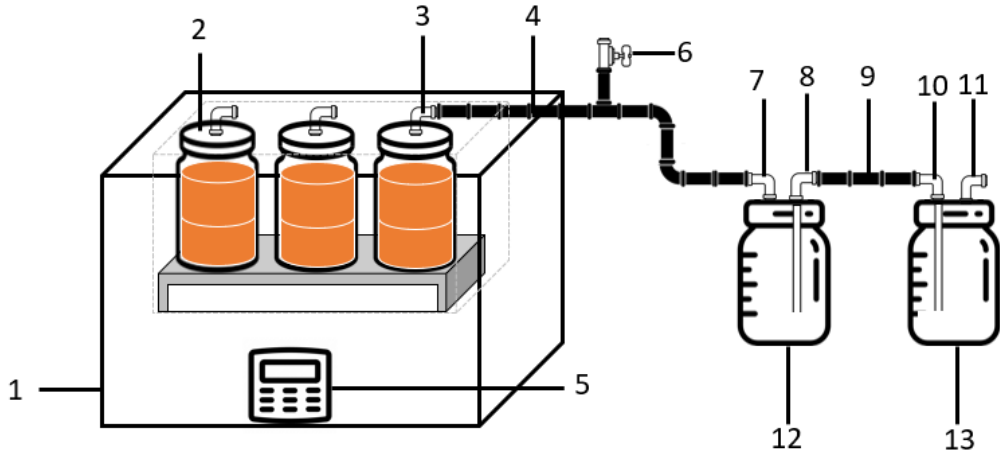
Deneylerde kullanılan cüruflar, demir çelik üretimi yapan entegre bir tesisten temin edilmiştir. Entegre demir-çelik üretimi sırasında, YFC, ÇKC ve ÇPC olmak üzere üç farklı cüruf ortaya çıkmaktadır. Cüruflar biyogaz sisteminde kullanılmadan önce 103-105 °C’de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kullanılan cürufun tanecik boyutu 0,2-0,5 mm arasında olduğu için ekstra bir öğütme işlemine ihtiyaç duyulmamıştır.

4.1.3. Sızdırma Testi

Kullanılacak olan cüruf örneklerinden sızabilecek olan maddelerin belirlenebilmesi için European batch leaching test EN 12457-2 [74] standardı uygulanmıştır. Kullanılan cürufların partikül boyutları 0,2-0,5 mm arasında olup çözücü olarak deiyonize su kullanılmıştır. Kesikli olarak gerçekleştirilen sızdırma testinde her bir cüruf örneğinden 3 tekrarlı olacak şekilde testler hazırlanmıştır. Her bir sızdırma şişesine 5 g cüruf örneği eklenmiş ve üzerine katı sıvı oranı (L/S) 20 olacak şekilde deiyonize su eklenmiştir. 24 saat boyunca 200 rpm çalkalama hızında çalkalanan örnekler 24 saat sonunda 0,45 µm gözenek çapına sahip filtreden süzülerek analizi gerçekleştirilmiştir.

4.2. DENEY DÜZENEĞİ

Bütün deneyler 1 litre hacimli cam reaktörlerde 600 mL çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Tüm reaktörlerin sızdırmazlıkları pnömatik ekipmanlar kullanılarak sağlanmıştır. Reaktörlerin sızdırmazlıkları el pompası kullanılarak manuel olarak test edilmiştir (Şekil 4.1). Deneylerde kontrol reaktörü için 3 adet, YFC için 15 adet, ÇKC için 15 adet, ÇPC için 15 adet olmak üzere toplam 48 adet reaktör çalıştırılmıştır. Deney düzeneğinin gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir. Bütün reaktörlerde ana substrat olarak büyükbaş hayvan gübresi kullanılmış olup katkı maddeleri ağırlıkça %1, %1,5, %2, %2,5 ve %3 olacak şekilde ilave edilmiştir (Çizelge 4.2). Bütün reaktörlere 100 ml aşılı ilave edilmiş olup reaktör içerisindeki kuru madde oranı %7 olacak şekilde ayarlanmıştır. Tüm deneyler her bir katkı maddesi konsantrasyonu için 3 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Anaerobik parçalanmanın gerçekleşebilmesi için gerekli olan ısıyı sağlamak amacıyla su banyoları kullanılmış ve reaktörler mezofilik şartlarda (36 ± 1 °C) 60 gün boyunca çalıştırılmıştır. Reaktör içerisindeki ortamın tamamen karışabilmesi için reaktörler her gün bir kere, manuel olarak çalkalanmıştır.



Şekil 4.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi, 1. su banyosu, 2. reaktör, 3. gaz çıkışı, 4. gaz borusu 5. kontrol paneli, 6. gaz örnek alma vanası, 7. gaz girişi, 8. su çıkışı, 9. su borusu, 10. su girişi, 11. hava borusu, 12. gaz toplama şişesi, 13. su toplama şişesi.



Şekil 4.2. Deney düzeneği.

Çizelge 4.2. Reaktörlere eklenen cüruf konsantrasyonları.

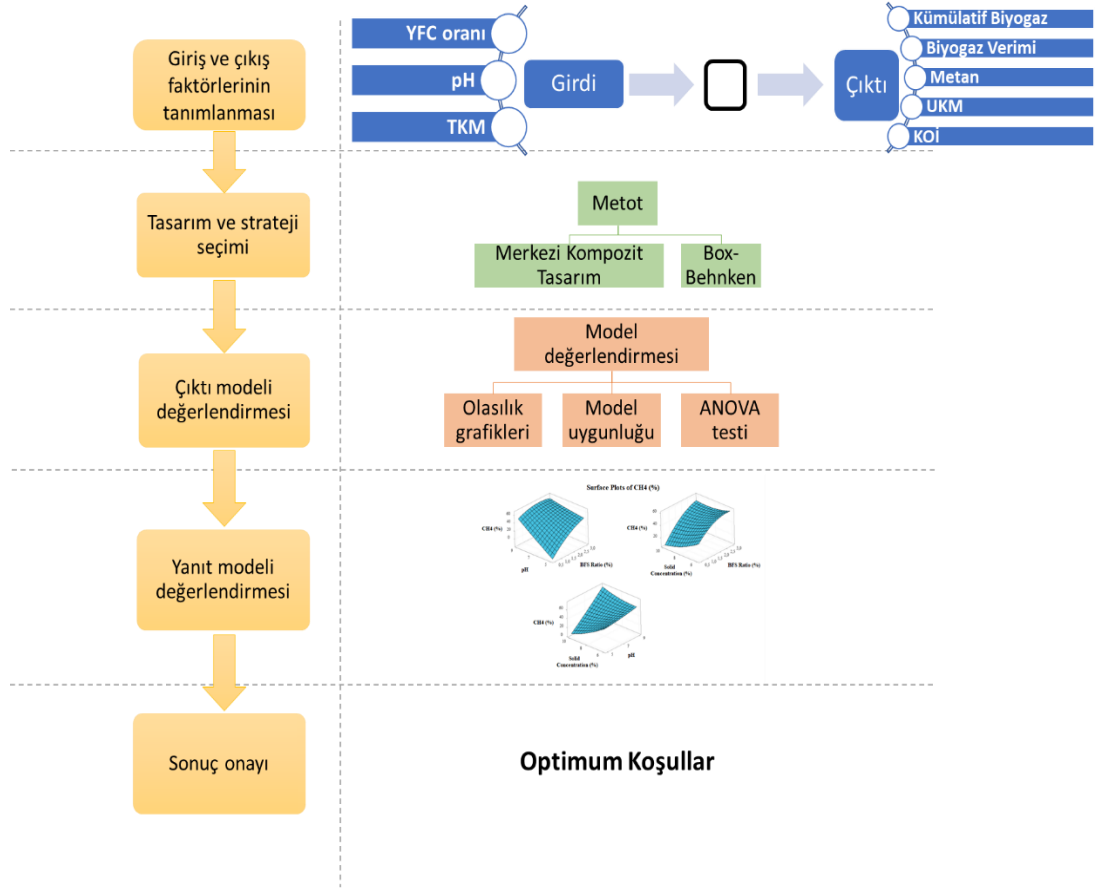
Reaktör	Konsantrasyon (%w/w)
S1-1	1
S1-2	1,5
S1-3	2
S1-4	2,5
S1-5	3
S2-1	1
S2-2	1,5
S2-3	2
S2-4	2,5
S2-5	3
S3-1	1
S3-2	1,5
S3-3	2
S3-4	2,5
S3-5	3
Kontrol	0

4.3. ANALİTİK METOTLAR

Reaktörlerde ortaya çıkan biyogaz miktarı su yer değiştirme prensibine göre günlük olarak ölçülmüştür. Elde edilen biyogazın CH₄, CO₂, H₂S ve O₂ içerikleri GEOTECH 5000 model biyogaz analizörü ile günlük olarak ölçülmüştür. Kullanılan substratın C, N, TKM ve UKM içerikleri standart metotlara göre gerçekleştirilmiştir [75]. Katkı maddesi olarak kullanılan cürufların kimyasal analizleri Rigaku Ultima IV Marka X-Ray Kırınım Spektrometresi (XRF) ile yapılmıştır. Toz cüruf numunelerinin partikül boyutları ve şekillerinin karakterizasyonunu belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Carl Zeiss, Ultra Plus Gemini, FESEM, Almanya). Reaktörlerin ilk beslendikleri gün ve 60 gün sonundaki pH değerleri WTW720i pH metre ile ölçülmüştür. Cürufların sızıntı suyunun kimyasal analizi Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) (Thermo Scientific, X Serisi 2, Amerika) ile yapılmıştır. Deneylerde kullanılan cüruflar kullanılmadan önce 103-105 °C sıcaklıkta bir gün süre ile kurutulmuş ve kuru olarak kullanılmıştır.

4.4. İSTATİSTİKSEL MODEL

CYY çok sayıda deney ve dolayısıyla önemli zaman gerektiren optimizasyon tekniklerinin eksikliklerini ortadan kaldırmak için aynı anda birden çok parametreyi etkin bir şekilde optimize edebilmeyi sağlayan bir programdır. CYY, birden fazla bağımsız değişken ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişkiyi göz önünde bulundurarak en iyi deneysel koşulları belirleyebilen matematiksel bir tekniktir. CYY modellerinden biri olan BB tasarımında giriş verilerine göre optimize işlemi yapılabildiği için daha az sayıda deneme ile hem zamandan hem de paradan tasarruf sağlanmış olur [73]. Bu çalışmada farklı koşullar altında biyogaz üretiminin optimizasyonu için BB tasarımı seçilmiştir ve modelin çalışma prensibi Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Elde edilen yanıtlar ile giriş parametrelerinin birbirleriyle olan etkileşimlerini belirlemek için p-değeri ve f-değerini içeren ANOVA kullanılmıştır. Model uyumunun verimliliği ise regresyon katsayısı (R²) ile belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Model akış diyagramı.

BÖLÜM 5

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. CÜRUF LARIN YAPISAL KARAKTERİSTİKLERİ

Gerçekleştirilen çalışmada entegre bir demir çelik üretim tesisinden ortaya çıkan yüksek fırın cürufu (S1), çelikhane konverter cürufu (S2) ve çelikhane pota cürufu (S3) olmak üzere üç farklı cüruf kullanılmıştır. Kullanılan cürufların kimyasal bileşimleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Cüruf genel olarak yüksek poroziteye, geniş yüzey alanına ve iyi bir hidrolik iletkenliğe sahip olan, bileşiminde ise Fe₂O₃, CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO, Cr₂O₃ ve bazı küçük metal oksit bileşenleri bulunan demir çelik üretiminin bir yan ürünüdür [76]. Kullanılan cürufların bazisite endeksi Denklem 5.1’de gösterildiği gibi hesaplanmış olup YFC için 0,76, ÇKC için 2,10 ve ÇPC için ise 3,95 olarak hesaplanmıştır.



Bazisite endeksinin, çözünür asidik okside kıyasla bazik oksitlerin çözünmesi ve hidrolizi nedeniyle, cürufların sızdırılması üzerine önemli etkileri bulunmaktadır [77].

YFC, cevherden ham sıvı demir üretimi sırasında ortaya çıkmakta ve üretim sonrasında döküm işlemi esnasında ham sıvı demirden ayrılmaktadır. YFC’nin ana bileşenleri Al₂O₃ (%11,99), CaO (28,81), SiO₂ (%37,54) ve MgO’dan (%8,94) oluşmaktadır (Çizelge 5.1).

ÇKC, hurda malzeme ile yüksek fırından gelen sıvı ham demirin etkileşimi sonucunda ortaya çıkan impüritelerin uzaklaştırılması amacıyla sıvı malzemeye çeşitli fluks maddelerinin (kalsit, dolomit) eklenmesi sonrasında ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan çelik cürufunun oluşumu üretimde kullanılan teknik, kullanılan hammaddenin Si

içeriği ve kullanılan kireç miktarı, ortaya çıkan cürufun hem kimyasal bileşimini hem mineral bileşimini hem de cüruf miktarını etkilemektedir [78].ÇKC'nin ana bileşenleri Fe₂O₃ (%54,87), CaO (%18,12), SiO₂ (%10,84) ve MgO'dan (%9,76) oluşmaktadır (Çizelge 5.1). ÇKC'de yüksek oranda bulunan Fe₂O₃ nedeniyle ÇKC'nin büyük bir kısmı demir çelik üretiminde tekrar kullanılabilir.

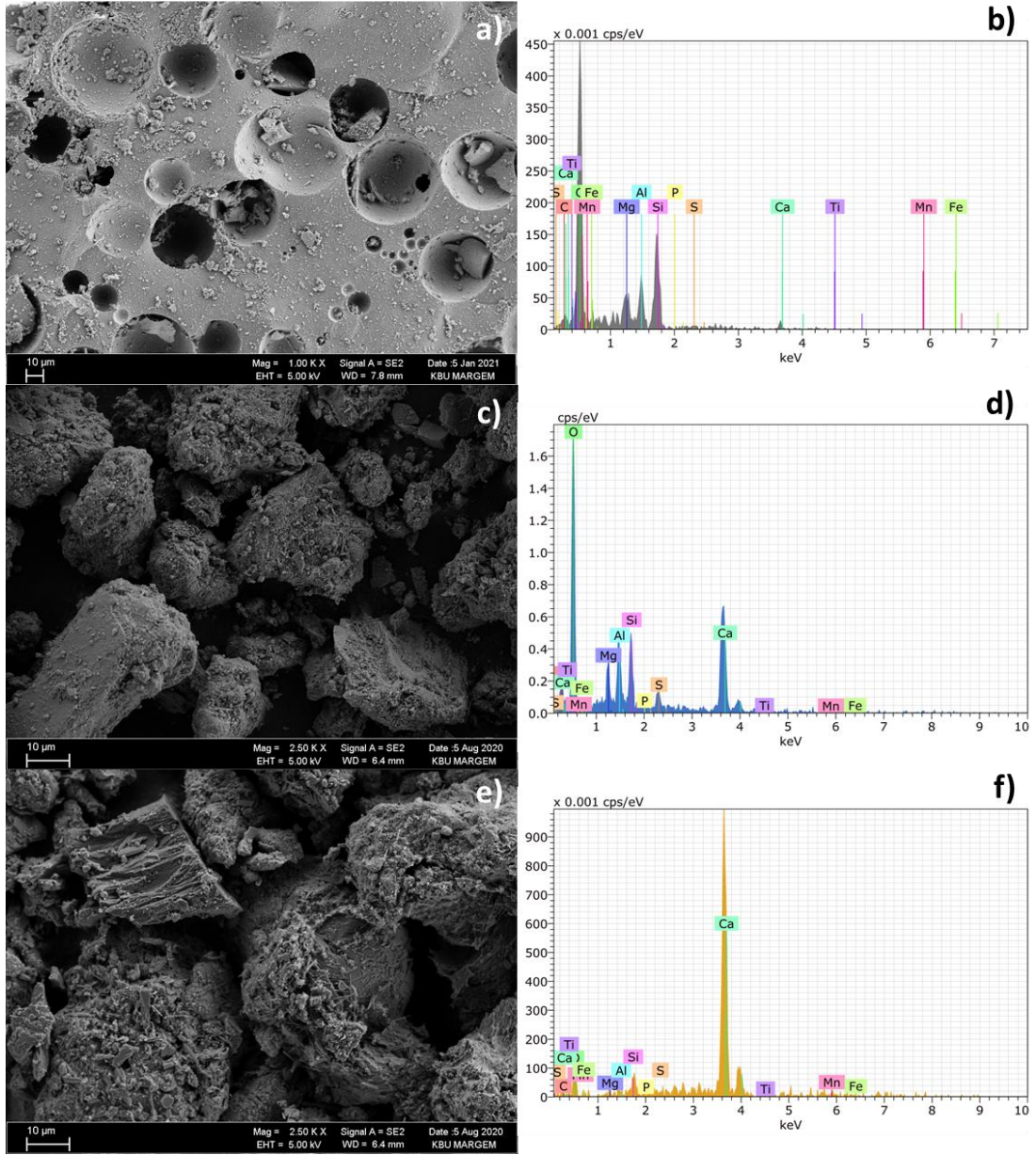
ÇPC, sıvı ham demir ile hurda malzemenin ergitilmesi sonrasında konverter cürufu alındıktan sonra, istenilen özellikteki çeliğin üretilebilmesi için sıvı ham demir içerisine fluks maddeleri de ilave edilerek istenmeyen impüritelerin uzaklaştırılması ile ortaya çıkmaktadır. ÇPC'nin ana bileşenleri CaO (%51,53), Fe₂O₃ (%19,74), SiO₂ (%13,47), ve MgO'dan (%8,11) oluşmaktadır (Çizelge 5.1). İçeriğindeki Fe₂O₃ bileşiminin düşük olması nedeniyle pota cürufu yeniden kullanım oranı oldukça düşüktür.

Çizelge 5.1. Yüksek fırın ve çelikhane cüruflarının kimyasal bileşimi.

Cüruflar	Yüksek Fırın	Çelikhane	Çelikhane Pota
	Cürufu (S1)	Konverter Cürufu (S2)	Cürufu (S3)
Al ₂ O ₃ (%)	11,99	2,43	1,6
CaO (%)	28,81	18,12	51,53
MgO (%)	8,94	9,76	8,11
MnO (%)	2,11	2,39	3,92
S (%)	0,49	0,23	0,12
Fe (%)	0,63	-	-
K ₂ O (%)	0,73	0,26	0,05
Na ₂ O (%)	0,14	0,04	0,04
TiO ₂ (%)	1,53	0,32	0,41
SiO ₂ (%)	37,54	10,84	13,47
Fe ₂ O ₃ (%)	-	54,87	19,74
P ₂ O ₅ (%)	-	0,1	1,01
Diğer (%)	7,09	0,64	-

Kullanılan cürufların yüzey morfolojilerinin ve yapılarının incelenmesi için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. YFC, yüksek sıcaklıklarda (1400-1500 °C) fırından dışarı akıtılır ve kanallar vasıtasıyla granülasyon havuzuna boşaltıldığı cüruf sıyırıcıda sıvı demirden ayrılır. Granülasyon havuzunda cürufun su ile soğutulması esnasında yapısında Şekil 5.1a'da görüldüğü gibi keskin kenarlara sahip düzgün yüzeyli, yuvarlak gözenekler oluşmaktadır. EDX sonuçları incelendiğinde YFC'nin genel olarak oksijen (O), silisyum (Si), kalsiyum (Ca) ve demir (Fe) elementlerinden oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.1b).

Şekil 5.1c-5.1f'de sırasıyla ÇKC ve ÇPC'nin SEM analizi ve EDX sonuçları gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde, cürufların farklı boyutlarda düzensiz parçacıklardan oluştuğu, küçük parçacıkların düzensiz bir şekilde yığıldığı ve her birinin üzerinde küçük gözeneklerin yer aldığı görülmektedir. Bu morfolojik yapı, mikroorganizmaların cüruf üzerinde adsorbe olabilmesi için gerekli yüzey alanını sağlayabilmektedir. ÇKC ve ÇPC'nin EDX sonuçları, yüzeyde başlıca O, Ca, karbon (C), Si ve Fe elementlerinin bulunduğunu göstermektedir (Şekil 5.1d ve Şekil 5.1f). Her iki cürufta da O, Ca ve C oranları birbirine yakın iken, çelikhane konvertör cürufunda Fe oranının, çelikhane pota cürufunda ise Si oranının daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1. a) YFC 'nin SEM görüntüsü, b) YFC'nin EDX sonucu, c) ÇKC'nin SEM görüntüsü, d) ÇKC'nin EDX sonucu, e) ÇPC'nin SEM görüntüsü, f) ÇPC'nin EDX sonucu.

5.2. SIZDIRMA TESTİ SONUÇLARI

YFC'nin sızdırma testi sonucunda (Çizelge 5.2), cüruftan suya geçebilen esas maddeler Ca, Na, Mg, Al, Fe ve K'dır. Su içerisinde en fazla bulunan madde 338,412 mg/kg ile Ca iken bunu 114,057 mg/kg ile Na ve yaklaşık olarak 30 mg/kg ile Al, Mg ve Fe takip etmiştir.

ÇKC'nin sızdırma testine göre su içerisinde en fazla bulunan madde 867,779 mg/kg ile Na olurken Na'dan sonra en fazla bulunan madde 638,485 mg/kg ile Ca olmuştur. Yüksek fırın cürufunda 30 mg/kg civarında bulunan Al, Mg ve Fe ise oldukça düşük miktarlarda bulunmuştur.

Sızdırma testleri sonucunda cüruflar arasında en fazla Ca 742,366 mg/kg ile ÇPC'de bulunmuştur. Na ise 585,292 mg/kg ile YFC'ye göre daha az miktarda tespit edilmiştir.

Ca, Mg, Na, K ve Fe mikroorganizmaların büyümesi ve çoğalabilmesi için gerekli olan makrobeseindir. Fe elektron taşınmasında görev alan sitokromların ve demir-kükürt proteinlerinin önemli bir bileşeni olarak hücresel solunumda önemli bir rol oynamaktadır. K ve Mg makrobeseinleri pek çok enzimin aktivitesinde görev alırlarken Ca hücre duvarının sağlamlaştırılmasına yardımcı olmaktadır [79]. Deneylerde kullanılan cürufların bileşiminde farklı oranlarda makrobeseinlerin bulunduğu görülmektedir. Cürufların bileşiminde bulunan makrobeseinler, mikrobiyal büyüme ve gelişmeyi destekleyerek, anaerobik parçalanma prosesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 5.2. Sızdırma testi sonuçları.

Cüruf	Ca mg/kg	Si mg/kg	Al mg/kg	Mg mg/kg	K mg/kg	Fe mg/kg	Ti mg/kg	Na mg/kg	Mn mg/kg	P mg/kg
YFC	338,41	2,38	30,78	39,03	13,67	30,14	1,89	114,05	3,84	0,86
ÇKC	638,45	0,343	2,17	3,79	89,42	3,48	0,06	867,77	2,46	0,62
ÇPC	742,36	0,283	2,13	0,78	114,96	0,49	0,08	585,29	0,38	0,54

5.3. CÜRUF LARIN ANAEROBİK SİNDİRİM ÜZERİNDEKİ PERFORMANSLARI

5.3.1. Anaerobik Sindirimde Cürufların Biyogaz Üretimi ve Metan Verimine Etkisi

Çalışmada yukarıda bahsedildiği gibi entegre demir çelik üretimi yapan bir firmadan temin edilen üç farklı cüruf türü kullanılmıştır. Reaktörlere Çizelge 4.2’de belirtilen oranlarda cüruflar, katkı maddesi olarak ilave edilerek biyogaz üretimi ve metan verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçlara göre en yüksek kümülatif biyogaz üretimi 9512,7 mL ile S2-2 nolu reaktörde gerçekleşmiştir ancak en yüksek biyogaz verimi ise 399,46 mL/gUKM ile S1-1 nolu reaktörde elde edilmiştir. Liu ve ark. [56], cüruf içeriğinde bulunan maddeleri de barındıran magnetit ile yaptıkları çalışmada 227,62 mL/gUKM biyogaz verimi elde etmişlerdir. Diğer yandan Shen ve arkadaşları [66] biyoçar ile yaptıkları çalışmada ise 319,44 mL/gUKM biyogaz verimi elde etmişlerdir. Bu sonuçlara göre cürufun içeriğinde bulunan farklı elementlerin biyogaz verimini etkiledikleri görülmektedir.

Anaerobik parçalanma prosesinde yavaş parçalanmayan maddelerin bulunması durumunda hız sınırlayıcı basamak, büyük yapıllı maddelerin daha küçük yapıllı maddelere dönüştürüldüğü hidroliz aşamasıdır [80]. Hidroliz aşamasının hızlı bir şekilde tamamlanması bir sonraki adımlar olan asetojeniz ve metanojeniz evrelerinin de hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Şekil 5.2, 5.5 ve 5.8’de görülebileceği gibi katkı maddesi eklenen bütün reaktörlerde hidroliz fazının, kontrol reaktörüne göre daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Han ve ark. [81] yaptıkları çalışmada CaO ve MgO içeriklerinin anaerobik parçalanma sisteminde güçlü bir alkali tampon ortamı yaratmasının, kümülatif biyogaz üretimini artırdığını belirtmişlerdir. Yaptığımız çalışmada S1, S2 ve S3 için CaO ve MgO içerikleri sırasıyla %28,81 ve %8,94, %18,12 ve %9,76, %51,53 ve %8,11 olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.3’te verilen deney başlangıcı ve sonundaki pH değerleri incelendiğinde CaO ve MgO’in ortam alkalinitesine katkı sağladığı söylenebilmektedir. Ancak Han ve ark. [81] yaptığı çalışmanın aksine CaO ve MgO içeriği yüksek olan cüruflarda daha yüksek kümülatif biyogaz üretimi gözlenmemiştir.

Şekil 5.2, 5.5 ve 5.8 incelendiğinde, bütün reaktörlerde kümülatif biyogaz üretimlerinin kontrol reaktörüne göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak biyogaz verimi, S2-4, S2-5, S3-2 ve S3-5 reaktörlerinde, kontrol reaktörüne göre daha düşük olarak elde edilmiştir. Diğer bütün reaktörlerde katkı maddesi olarak eklenen cürufların biyogaz verimini %2-36 arasında artırdığı görülmektedir. YFC %35,9 ile biyogaz verimini en fazla artıran katkı maddesi olurken, ÇKC %28,9, ÇPC ise %23,8 biyogaz verimine katkı sağlamıştır.

Reaktörlerden elde edilen ortalama metan oranları Şekil 5.3, 5.6 ve 5.9'da verilmiştir. Deneyin gerçekleştirildiği reaktörlerin tamamında, kontrol reaktörüne göre daha erken metan pik değerlerine ulaşılmıştır. Günlük metan üretim verilerine göre kontrol reaktöründe pik metan üretimine (%64,9) 22. günde ulaşılırken S3-4 (%72) ve S3-5 (%72) reaktörlerinde 14. günde pik değerlere ulaşılmıştır. Cüruf eklenen bütün reaktörlerde en geç 18. günde pik değerlere ulaşıldığı görülmüştür. Çizelge 5.3 incelendiğinde en yüksek metan verimine 238,20 mL/gUKM ile S1-1'de ulaşılmıştır ve bunu 233,15 mL/gUKM ile S3-1 ve 228,60 mL/gUKM ile S2-2 izlemiştir. Kontrol reaktörünün metan verimi ise 164,48 mL/gUKM olurken en yüksek metan verimine sahip olan S1-1'e göre yaklaşık olarak %31 daha düşük metan verimi elde edilmiştir.

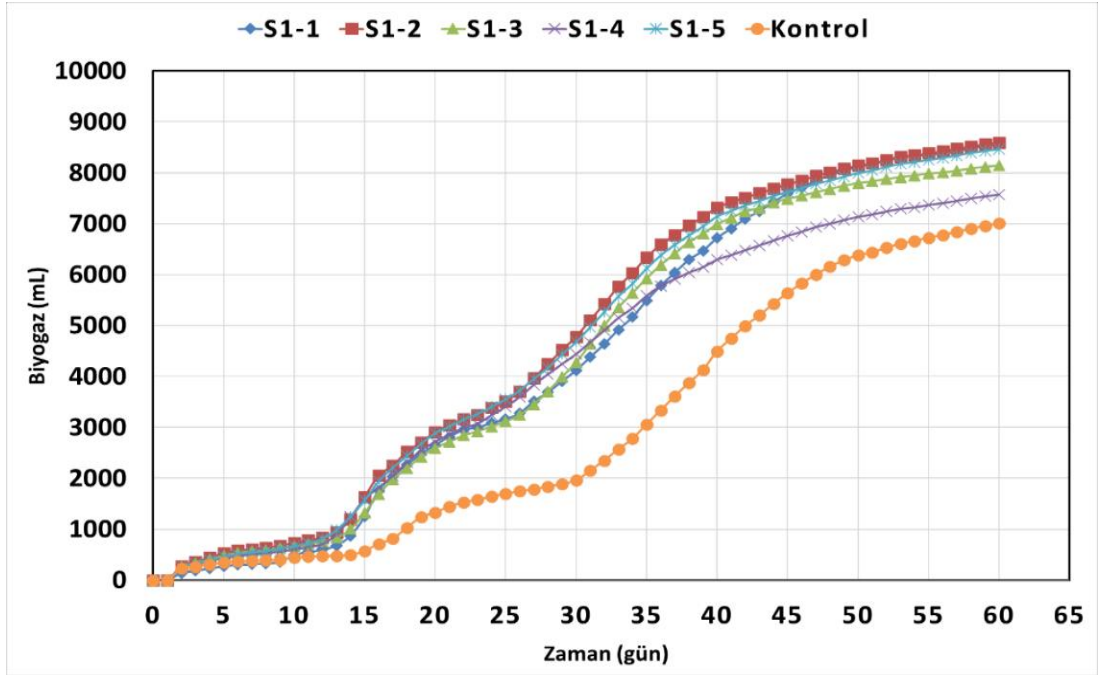
Çizelge 5.3. Farklı cürüflara ait biyogaz verimleri, kümülatif biyogaz üretimleri ve metan verimleri.

Reaktör	pH (İlk)	pH (Son)	Biyogaz verimi (mL/gUKM)	Toplam biyogaz üretimi (60 gün) (mL)	CH ₄ içeriği (%)	CH ₄ verimi (mL/gUKM)
S1-1	7,89±0,05	7,14±0,02	399,46±51,5	8609,4±581	59,62±5,3	238,2±18,5
S1-2	7,78±0,07	7,03±0,04	377,77±21,9	8651,3±547	58,68±1,7	221,7±22,7
S1-3	7,75±0,12	7,01±0,01	328,65±33,4	8193,2±329	59,41±2,6	195,25±19,4
S1-4	7,34±0,09	6,98±0,02	321,84±19	7627,7±447	58,65±4,8	188,77±31,5
S1-5	7,46±0,11	6,99±0,06	360,91±20,8	8523±542	55,1±3,2	198,95±12,3
S2-1	7,74±0,01	7,09±0,01	346,04±32,5	8373,8±196	59,29±1,9	205,19±23,4
S2-2	7,76±0,06	7,1±0,03	378,91±57,5	9512,6±581	60,32±2,4	228,59±16,3
S2-3	7,81±0,03	7,09±0,04	336,59±47,7	8330,6±600	58,99±2,1	198,57±11,8
S2-4	7,91±0,08	7,13±0,02	287,01±4,5	7570,1±91	59,97±1,8	172,13±17,3
S2-5	7,78±0,18	7,08±0,01	249,46±54,3	7572,7±644	60,55±3,6	151,05±12,8
S3-1	7,83±0,15	6,69±0,05	363,80±17,5	8020,4±384	64,08±4,1	233,15±26,4
S3-2	7,79±0,06	6,65±0,02	277,67±55,6	8369,9±326	64,54±2,4	179,21±23,9
S3-3	7,84±0,20	6,65±0,02	301,13±72,6	7710,1±977	62,98±3,5	189,66±12,7
S3-4	7,99±0,23	6,67±0,05	313,25±20,7	7981,1±526	64,05±2,7	200,65±18,8
S3-5	8,24±0,01	6,66±0,03	239,66±59,8	7502±290	62,85±1,8	150,63±16,4
Kontrol	7,07±0,07	6,49±0,07	293,74±63,6	7064,8±744	55,99±2,1	164,48±16,1

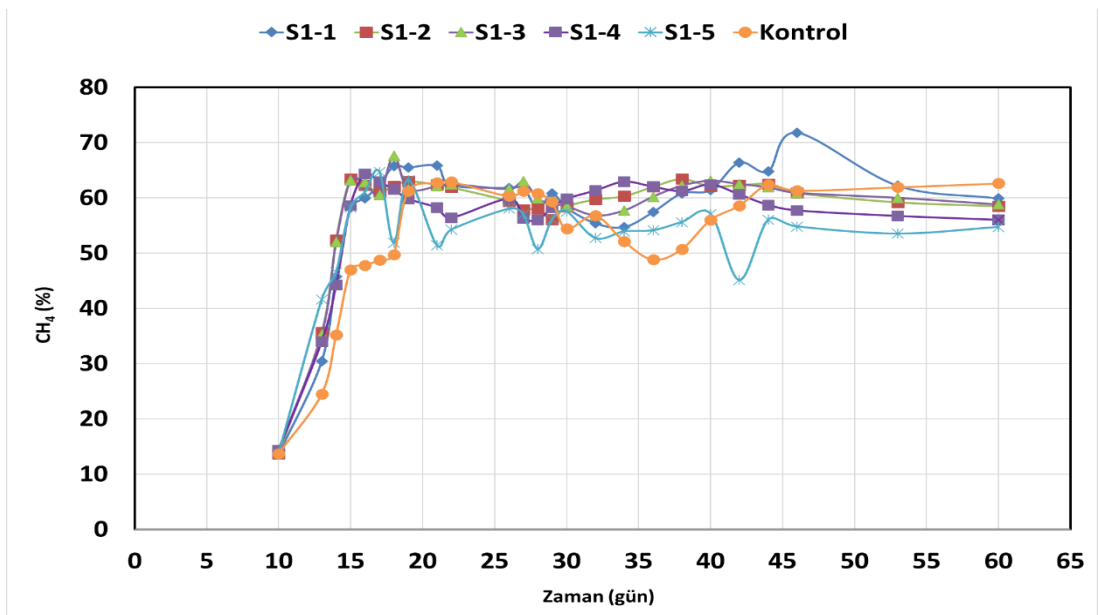
5.3.2. Anaerobik Sindirimde Cüruf Konsantrasyonlarının Biyogaz Üretimi ve Metana Etkileri

Gerçekleştirilen çalışmada kullanılan cüruf tipinin yanında kullanılan cürüfların farklı oranlarının da biyogaz üretimi ve metan verimi değerlendirilmiştir. Bu amaçla her bir cüruf türü ağırlıkça sırasıyla %1, %1,5, %2, %2,5 ve %3 oranlarında eklenmiştir. Şekil 5.4'te gösterildiği gibi YFC eklenen reaktörlerde artan cüruf oranına bağlı olarak biyogaz verimi ve metan verimi düşmüştür ancak %3 yüksek YFC ilave edilen reaktörde %2 ve %2,5 cüruf ilave edilen reaktörlere göre hem metan veriminin hem de biyogaz veriminin arttığı gözlenmiştir. Referans kontrol reaktörüne göre bütün reaktörlerde hem biyogaz verimi hem de metan veriminde artış gerçekleştiği görülmüştür. YFC ilave edilen reaktörlerde en yüksek metan verimi ve en yüksek biyogaz verimine sırasıyla 238,20 mL CH₄/gUKM ve 399,5 mL/gUKM ile %1 cüruf ilave edilen reaktörde ulaşılmıştır. Fe elementi, mikrobiyal enzimatik aktiviteleri geliştirmesi nedeniyle AD sisteminde önemli bir elementtir [82]. Bununla birlikte, Fe AD sisteminde mikroorganizmaların DIET performansını olumlu yönde etkileyen elektron alıcısı görevi gördüğü için sistemin biyogaz veriminin iyileştirilmesinde aktif

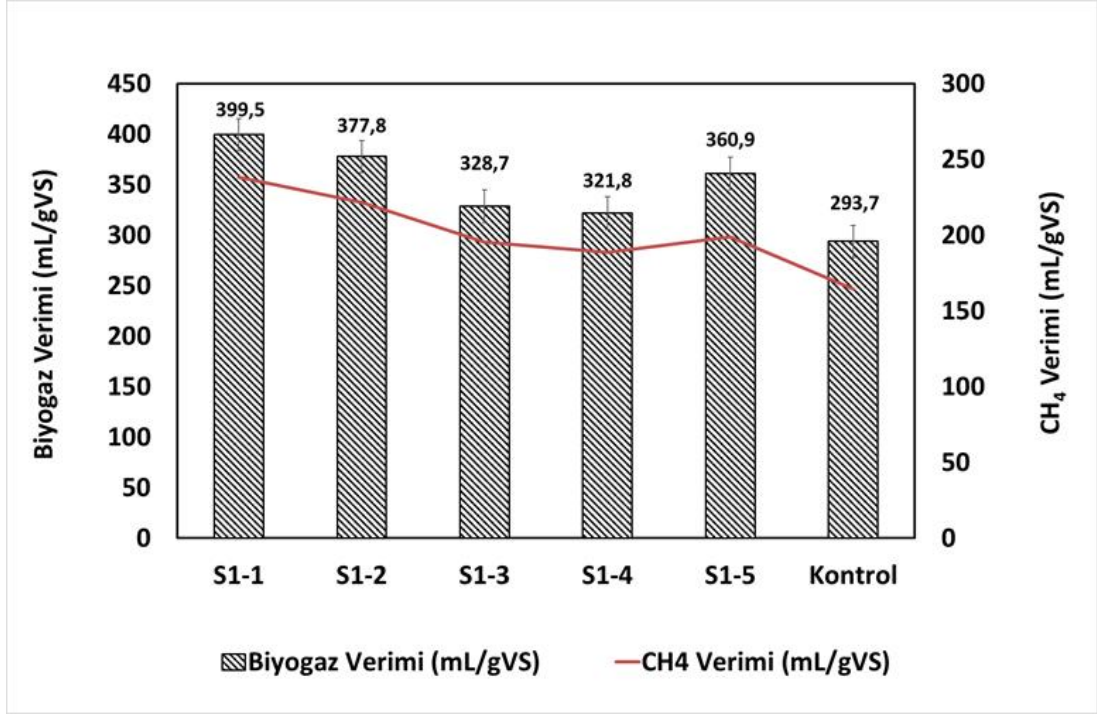
rol almaktadır [83,84]. Çizelge 5.2’de görüleceği üzere YFC diğer cüruflara kıyasla sızdırma testinde ortama daha fazla Fe elementi sızdırmaktadır. Bu nedenle Fe içeriği yüksek olan YFC eklenen reaktörlerde daha fazla biyogaz üretimi elde edildiği düşünülmektedir.



Şekil 5.2. Farklı konsantrasyonlarda YFC eklenen reaktörlerin kümülatif biyogaz üretimleri.

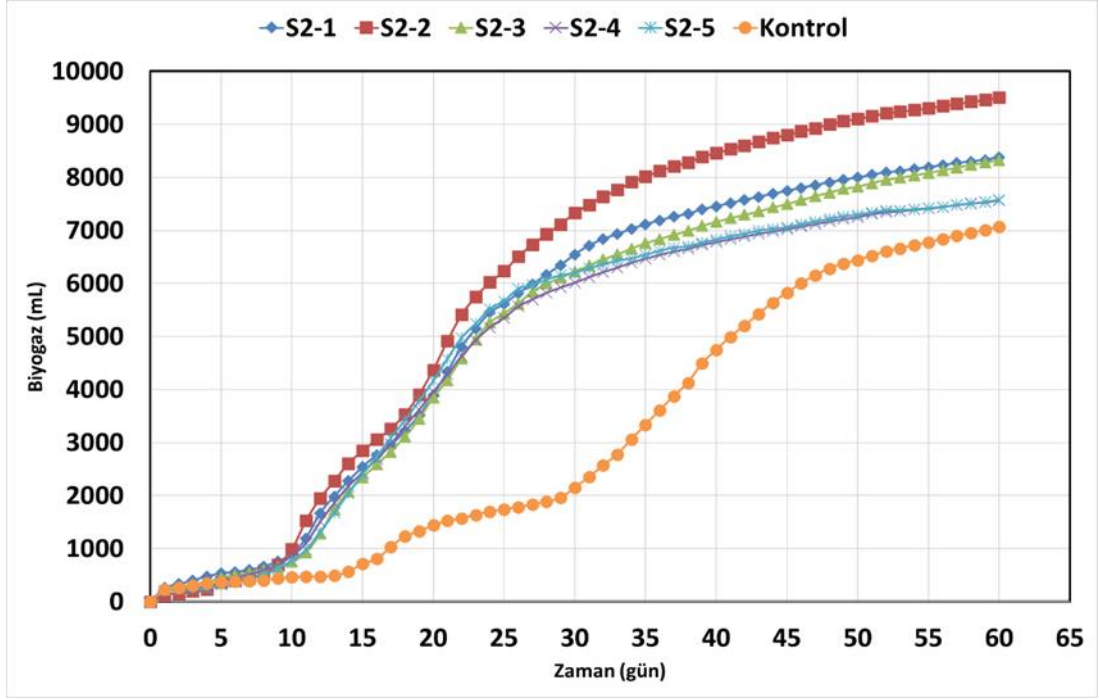


Şekil 5.3. Farklı konsantrasyonlarda YFC eklenen reaktörlerin günlük metan oranları.

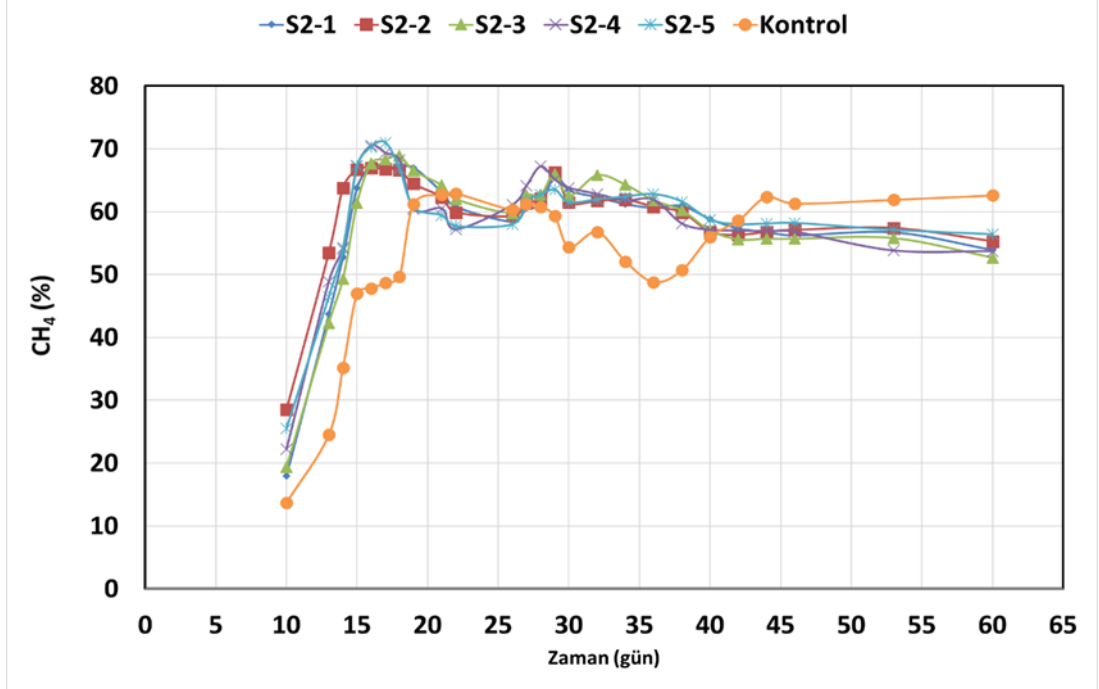


Şekil 5.4. Farklı konsantrasyonlarda YFC eklenen reaktörlerin biyogaz ve metan verimleri.

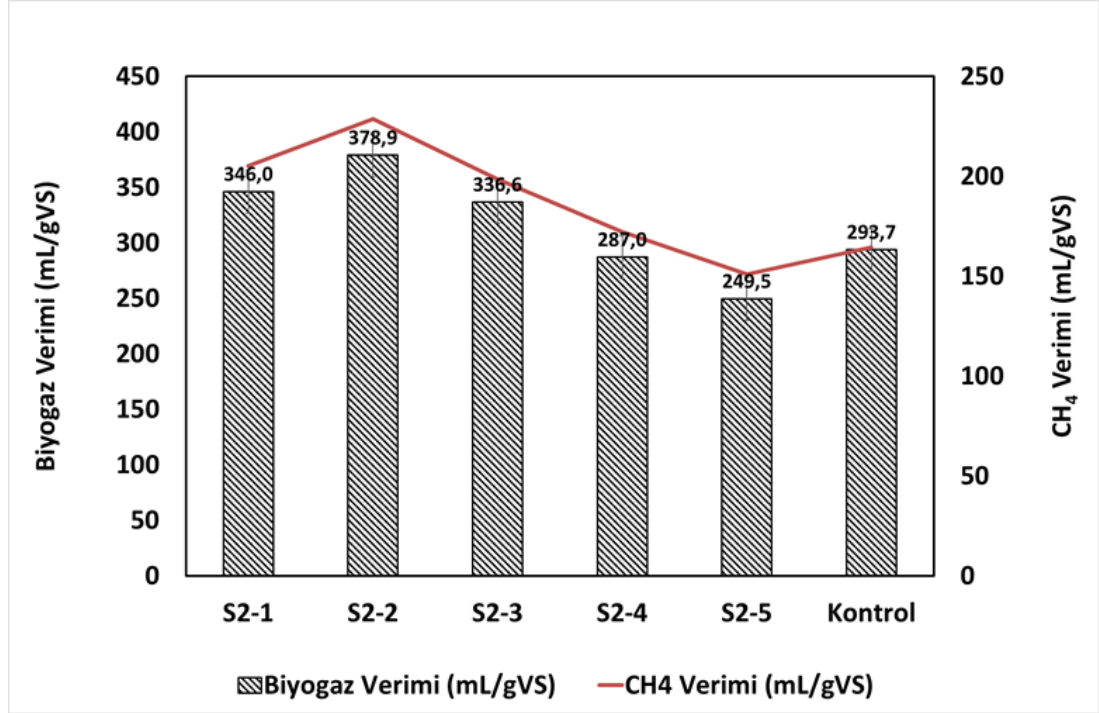
%1, %1,5 ve %2 oranlarında ÇKC eklenen reaktörlerde, referans kontrol reaktörüne göre hem metan hem de biyogaz veriminde artış gerçekleştiği görülmüştür, ancak %2,5 ve %3 cüruf ilave edilen reaktörlerde kontrol reaktörüne göre hem biyogaz hem de metan verimlerinin düştüğü tespit edilmiştir. En yüksek biyogaz ve metan verimine sırasıyla 378,9 mL/gUKM ve 228,59 mLCH₄/gUKM ile %1,5 cüruf ilave edilen S2-2 reaktöründe ulaşılırken artan cüruf oranlarında biyogaz ve metan verimlerinin düştüğü gözlenmiştir. S2-4 ve S2-5 numaralı reaktörlerde ilave edilen cüruf oranının mikroorganizmaların yaşamsal faaliyetlerini olumsuz etkileyerek inhibisyon etkisi yarattığı söylenebilmektedir.



Şekil 5.5. Farklı konsantrasyonlarda ÇKC eklenen reaktörlerin kümülatif biyogaz üretimleri.

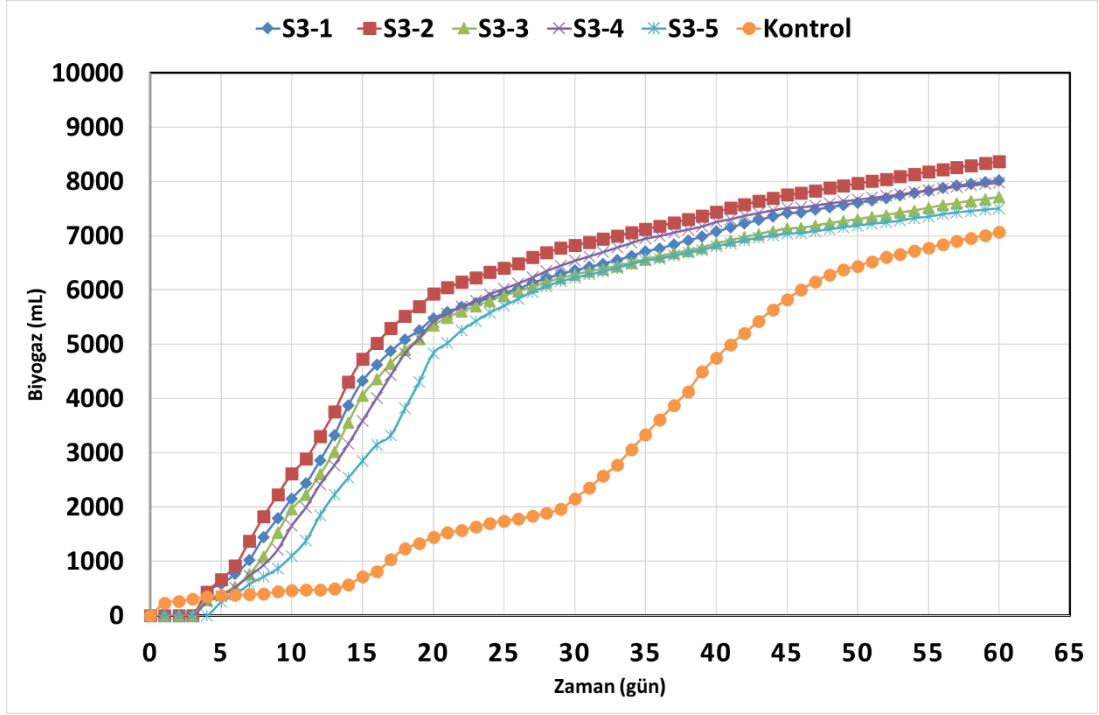


Şekil 5.6. Farklı konsantrasyonlarda ÇKC eklenen reaktörlerin günlük metan oranları.

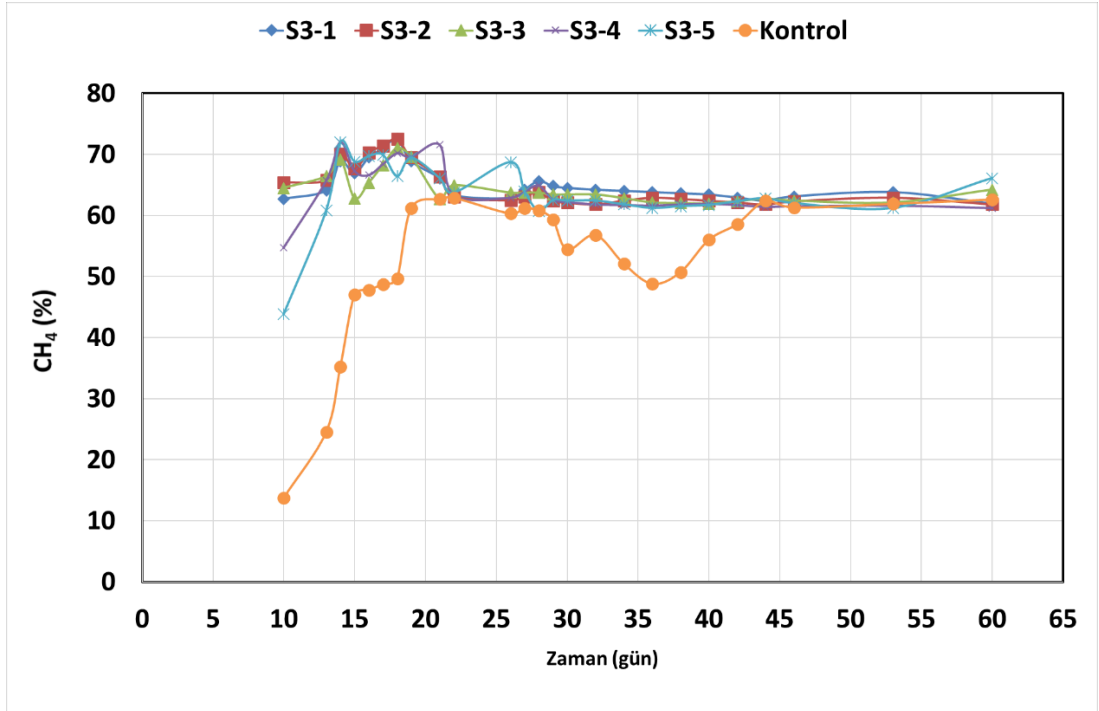


Şekil 5.7. Farklı konsantrasyonlarda ÇKC eklenen reaktörlerin biyogaz ve metan verimleri.

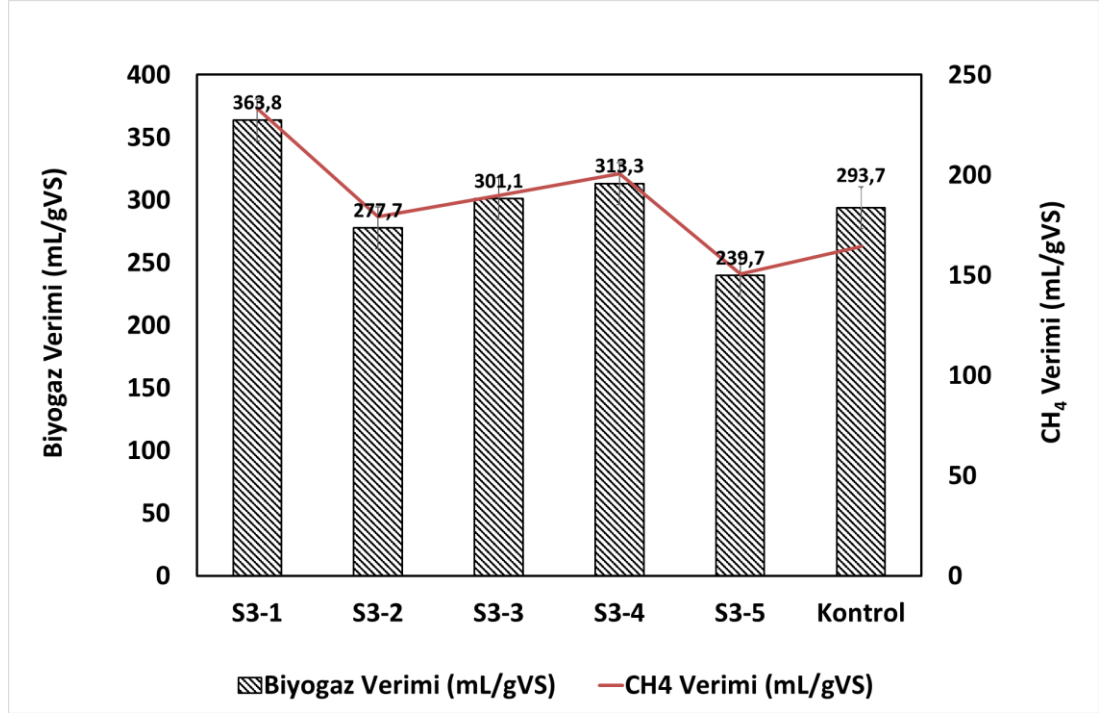
ÇPC eklenen reaktörlerde en yüksek metan ve biyogaz verimi sırasıyla 233,15 mL CH₄/gUKM ve 363,81 mL/gUKM ile %1 cüruf ilave edilen S3-1 nolu reaktörde elde edilmiştir. %1,5 ve %3 cüruf ilave edilen reaktörlerde biyogaz verimi kontrol reaktörüne göre daha düşük gerçekleşirken %1,5 cüruf ilave edilen reaktörde metan verimi daha yüksek elde edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışma sonucunda her cürufun katkı maddesi olarak kullanılabilmesi için düşük konsantrasyonların daha uygun olduğu tespit edilmiştir. YFC'nin %1 ilave edilmesi biyogaz veriminin yaklaşık %26, metan veriminin %31 artmasını, ÇKC'nin %1,5 ilave edilmesi biyogaz veriminin %22, metan veriminin %28, ÇPC'nin ise %1 ilave edilmesi biyogaz veriminin %19, metan veriminin ise %29 artmasını sağlamıştır. Sızdırma testi sonuçlarına göre çelikhane cüruflarında Ca içeriği YFC'den daha yüksek gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda yüksek konsantrasyonlarda Ca iyonlarının metan üretimini inhibe edebileceği belirtilmiştir [85]. Dolayısıyla bu çalışmada da çelikhane cürufu ilave edilen reaktörlerde artan cüruf konsantrasyonu ile biyogaz verimlerinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 5.8. Farklı konsantrasyonlarda ÇPC eklenen reaktörlerin kümülatif biyogaz üretimleri.



Şekil 5.9. Farklı konsantrasyonlarda ÇPC eklenen reaktörlerin günlük metan oranları.



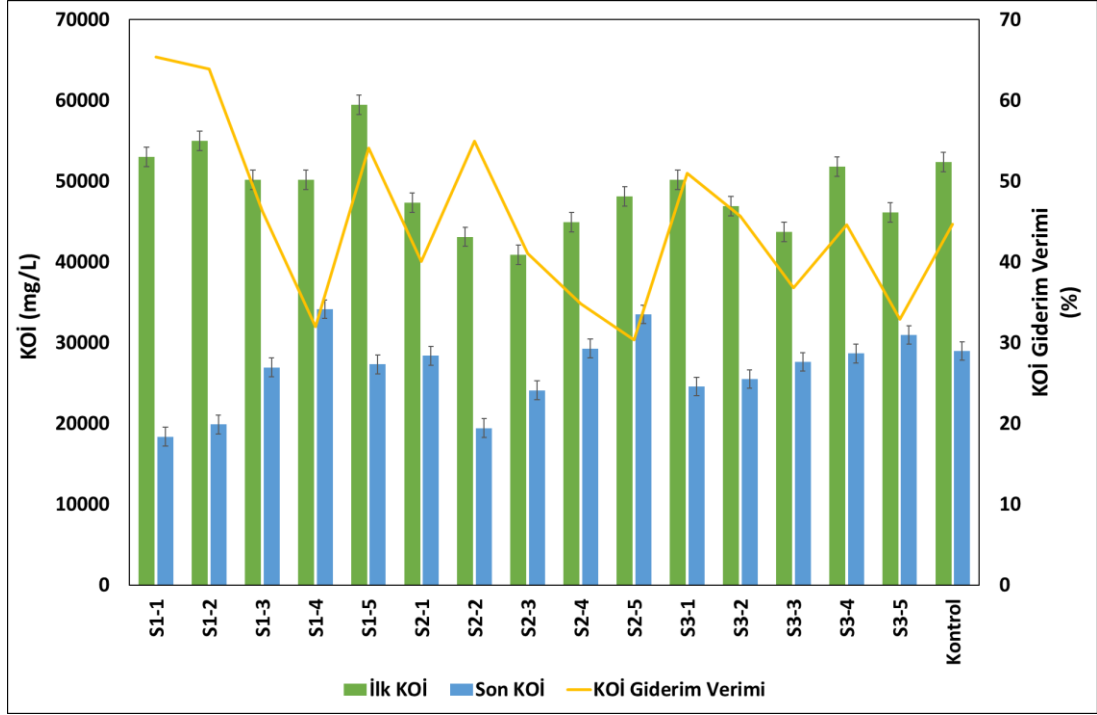
Şekil 5.10. Farklı konsantrasyonlarda ÇPC eklenen reaktörlerin biyogaz ve metan verimleri.

5.3.3. TKM, UKM ve KOİ Giderimleri

TKM, UKM ve KOİ giderim verimleri, substratın biyolojik olarak parçalanabilirliğini gösteren en önemli parametrelerdir [86]. Çizelge 5.4 incelendiğinde S1, S2 ve S3 için TKM giderim verimleri sırasıyla %32,97-52,05, %29,80-48,20 ve %30,39-44,27 arasında olup en yüksek TKM giderim verimi S1-1’de gözlenmiştir (%52,05). Ancak UKM giderim verimleri sırasıyla %35,10-41,22, %26,69-38,56 ve %14,78-35,18 olarak gerçekleşmiş ve en yüksek UKM giderim verimi %41,22 S1-1’de elde edilmiştir. Şekil 5.11 reaktörlerin ilk ve son KOİ’lerini ve KOİ giderim verimlerini göstermektedir. Kontrol reaktörü ile karşılaştırıldığında en yüksek KOİ giderim verimleri S1-1, S1-2, S2-2’de sırasıyla %65,36, %63,88, ve %54,96 olarak elde edilmiştir. Çizelge 5.4’te görülebileceği üzere AD sistemine YFC eklenmesi KOİ giderim verimlerini önemli ölçüde etkilemiştir. Genel olarak AD sisteminde katkı maddesi olarak cüruf kullanımı mikroorganizmalar için uygun ortamın oluşmasını ve bu da TKM, UKM ve KOİ giderim verimlerinin artmasını sağlamıştır.

Çizelge 5.4. İlk ve son TKM, UKM, KOİ değerleri ve giderim oranları.

Reaktörler	TKM ve UKM						KOİ		
	İlk TKM (g)	Son TKM (g)	TKM giderimi (%)	İlk UKM (g)	Son UKM (g)	UKM giderimi (%)	İlk KOİ (mg/L)	Son KOİ (mg/L)	KOİ giderimi (%)
S1-1	24,13±0,13	11,57±0,12	52,05±0,45	20,38±0,22	11,98±0,15	41,22±0,21	53000±359,5	18358±320,5	65,36±0,45
S1-2	27,28±0,17	14,88±0,23	45,45±0,34	23,01±0,31	14,84±0,21	35,51±0,34	55022±245,5	19875±267,5	63,88±0,36
S1-3	27,72±0,12	18,58±0,32	32,97±0,28	23,54±0,18	15,31±0,14	34,97±0,45	50167±190,7	26930±190,7	46,32±0,29
S1-4	28,08±0,21	17,46±0,10	37,82±0,19	23,84±0,25	15,47±0,34	35,10±0,22	50167±365,4	34136±345,4	31,96±0,37
S1-5	28,36±0,23	14,82±0,22	47,74±0,24	23,75±0,33	14,55±0,32	38,73±0,34	59473±289,5	27309±275,3	54,08±0,22
S2-1	27,71±0,10	15,18±0,27	45,22±0,36	22,64±0,42	14,62±0,25	35,42±0,52	47335±190,8	28371±230,6	40,06±0,33
S2-2	27,96±0,12	16,78±0,13	39,99±0,16	23,13±0,24	14,21±0,19	38,56±0,36	43113±220,3	19420±165,8	54,96±0,48
S2-3	28,32±0,12	14,86±0,12	47,53±0,29	23,42±0,22	15,11±0,43	35,47±0,26	40862±319,5	24093±183,9	41,04±0,27
S2-4	31,74±0,34	16,44±0,23	48,20±0,32	26,48±0,31	17,88±0,26	32,47±0,24	44922±288,5	29281±254,8	34,82±0,56
S2-5	32,28±0,25	22,66±0,38	29,80±0,27	27,05±0,18	19,83±0,22	26,69±0,40	48145±193,7	33518±320,7	30,38±0,35
S3-1	27,42±0,23	15,28±0,25	44,27±0,25	22,05±0,27	14,29±0,37	35,18±0,23	50167±345,8	24578±154,8	51,01±0,57
S3-2	27,84±0,15	19,38±0,20	30,39±0,18	22,69±0,45	17,64±0,35	22,26±0,19	46931±157,5	25489±165,7	45,69±0,23
S3-3	28,38±0,18	17,46±0,15	38,48±0,30	23,24±0,39	16,27±0,26	30,00±0,22	43694±267,4	27613±144,6	36,81±0,18
S3-4	30,66±0,16	18,72±0,17	38,94±0,21	25,48±0,41	17,31±0,28	32,06±0,29	51786±250,3	28675±215,6	44,63±0,34
S3-5	31,02±0,12	20,44±0,19	34,11±0,22	26,03±0,22	22,18±0,33	14,78±0,25	46122±187,5	30950±273,8	32,89±0,27
Kontrol	28,54±0,22	18,48±0,24	35,25±0,34	24,20±0,33	18,23±0,42	24,68±0,15	52393±310,6	28978±310,5	44,69±0,20



Şekil 5.11. İlk ve son KOİ ile KOİ giderimleri.

5.4. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ SONUÇLARI

Çalışmanın birinci bölümünde deneylerden elde edilen sonuçlara göre en yüksek biyogaz verimi ve metan veriminin gerçekleştiği katkı maddesi belirlenmiş ve çalışmanın ikinci bölümünde bu katkı maddesi için optimum şartların belirlenebilmesi için CYY’de optimizasyon analizi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, kümülatif biyogaz üretimi (mL), biyogaz verimi (mL/gUKM), CH₄ içeriği (%), UKM giderim (%) ve KOİ giderim (%) verimleri çıkış parametreleri olarak seçilirken giriş parametresi olarak pH, TKM (%) ve YFC oranı (%) kullanılmıştır. Çizelge 5.5 giriş parametrelerini ve seviyelerini göstermektedir. Bu giriş parametreleri kullanılarak Minitab 17 yazılımında 15 deney seti oluşturulduktan sonra sonuçların optimizasyonu ve tahmini gerçekleştirilmiş ve veriler Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.5. Optimizasyon için giriş parametreleri ve seviyeleri.

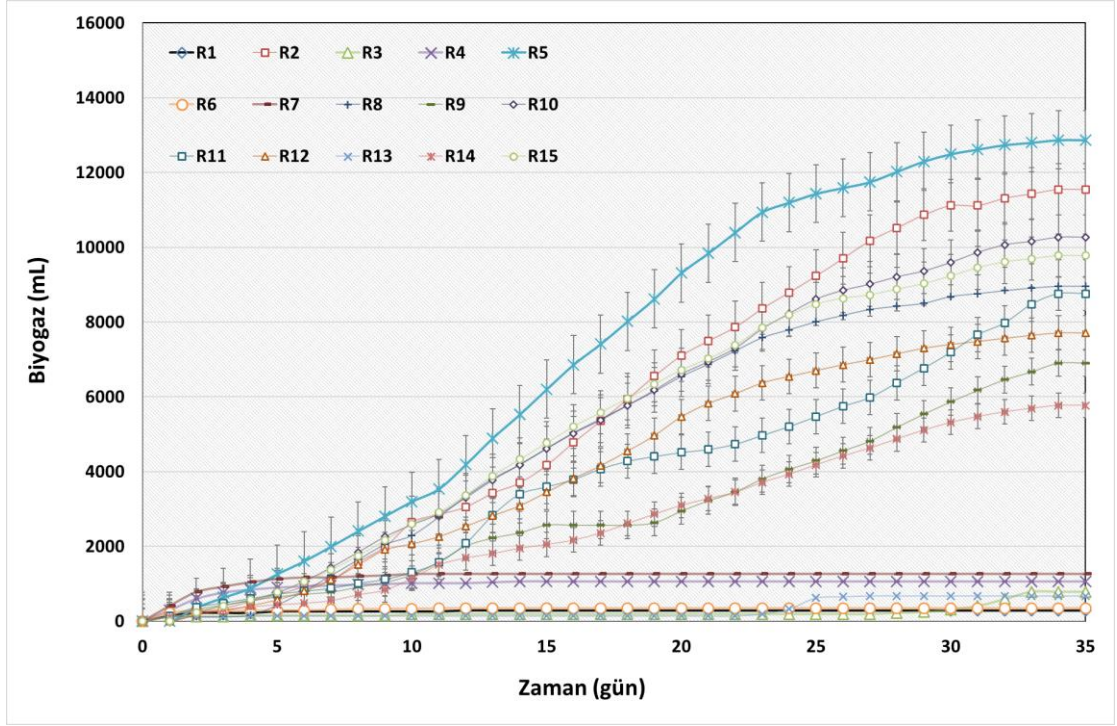
Giriş faktörleri	Kod	Seviye					
YFC oranı (%w)	A	0,5	1,0	1,5	2	2,5	3
TKM (%)	B	6	8	10			
pH	C	5	7	9			

Çizelge 5.6. Box-Behnken tasarımı ve deneysel sonuçlar.

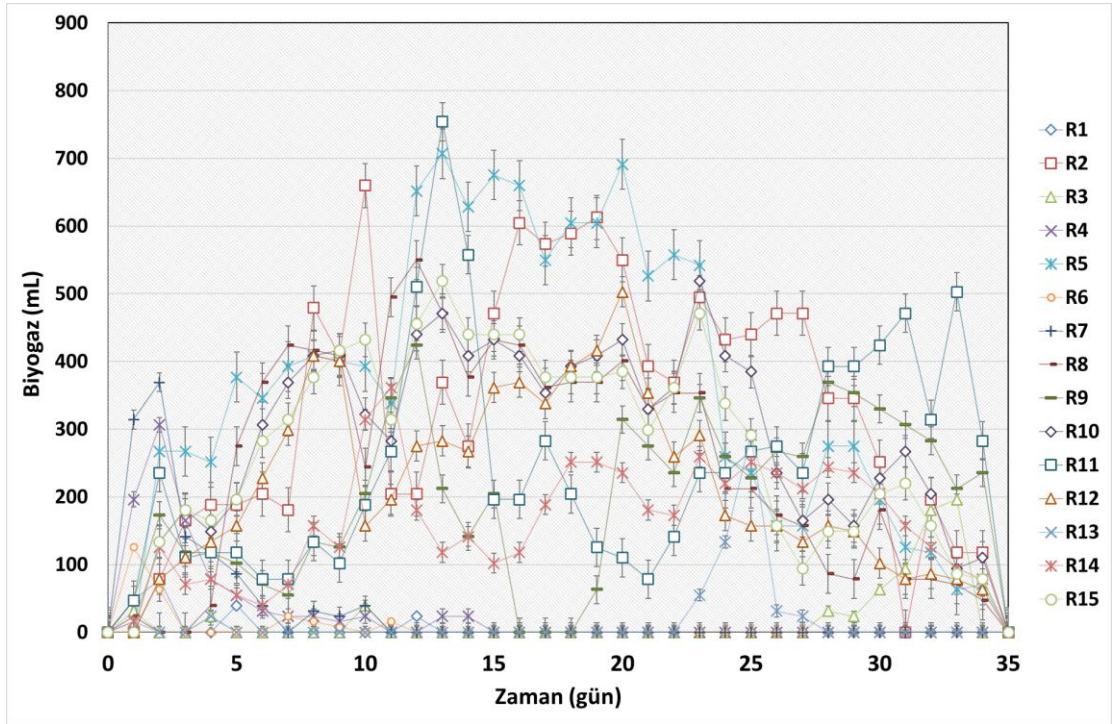
Reaktör	Std Order	Run Order	YFC oranı (%w)	TKM (%)	pH (ilk)	pH (son)	Kümülatif biyogaz üretimi (mL)	Biyogaz verimi (mL/gUKM)	CH ₄ içeriği (%)	UKM giderim verimi (%)	KOİ giderim verimi (%)
R1	15	1	0,5	6	5	5,27±0,02	288,5±42,2	13,1±36,2	15,6±2,7	7,67±0,8	9,52±1,1
R2	9	2	0,5	10	9	7,23±0,01	11551,1±325,4	406,0±82,4	61,5±5,9	51,13±2,9	54,26±6,8
R3	4	3	1	6	5	5,63±0,03	783,3±53,7	37,3±53,7	28,0±3,4	11,66±1,1	15,08±2,4
R4	5	4	1	8	7	5,71±0,01	1066±124,1	44,8±75,4	26,6±3,9	19,80±2,3	11,95±1,7
R5	7	5	1	10	9	7,36±0,02	12870,6±324,9	472,3±82,6	62,5±4,8	52,64±4,3	62,45±7,3
R6	6	6	1,5	8	5	5,35±0,04	351,3±51,6	14,6±28,8	22,5±1,6	6,24±0,5	15,54±2,4
R7	12	7	1,5	10	7	5,75±0,05	1262,4±135,5	44,7±65,7	30,0±2,2	11,69±1,4	14,89±1,7
R8	1	8	1,5	6	9	7,25±0,03	8959,3±259,1	412,1±52,3	61,9±4,6	47,32±3,6	42,17±5,3
R9	13	9	2	6	7	7,14±0,01	6909,4±183,7	267,2±45,4	60,1±3,9	49,45±3,3	52,1±6,3
R10	3	10	2	8	9	7,35±0,06	10270,9±322,6	401,8±77,1	62,0±4,6	52,01±5,3	59,77±6,9
R11	2	11	2,5	10	7	6,83±0,02	8762,9±216,7	305,8±65,2	55,8±4,8	40,82±4,1	31,68±5,4
R12	8	12	2,5	6	9	7,22±0,01	7710,5±143,2	405,2±31,3	58,9±5,0	35,90±3,5	27,27±3,2
R13	10	13	3	10	5	5,79±0,03	673,3±52,8	23,4±40,5	31,4±1,7	16,27±2,6	14,36±2,0
R14	11	14	3	6	7	7,1±0,05	5770,6±96,4	311,4±30,8	57,1±2,3	30,99±2,7	45,39±4,6
R15	14	15	3	8	9	7,34±0,04	9776,1±118,8	400,2±48,7	61,9±3,8	35,16±3,3	47,88±3,9

5.4.1. Deneylelerden Elde Edilen Günlük ve Kümülatif Biyogaz/Metan Üretimi

Tüm grupların kümülatif ve günlük biyogaz üretimleri Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te verilmiştir. En yüksek biyogaz üretimi 12870.6 mL ile TS %10, pH 9 ve YFC oranının %1 olduğu R5'te gözlenmiştir. Çizelge 5.6'da görüldüğü gibi pH'ın 9 olarak ayarlandığı tüm reaktörlerde YFC oranının artması kümülatif biyogaz üretimini olumsuz olarak etkilemiştir. pH'ın 9 olarak ayarlandığı reaktörlerde en yüksek kümülatif biyogaz üretimi %1 YFC eklenen reaktörde 12.870,6 mL olarak elde edilirken en düşük kümülatif biyogaz üretimi %2,5 YFC eklenen reaktörde 7710,5 mL olarak elde edilmiştir. Ayrıca pH 9 olarak ayarlanan reaktörlerde en yüksek biyogaz verimine R5, R8 ve R2'de sırasıyla 472,3, 412,1, 406,0 mL/gUKM ile ulaşılmıştır. pH 7 olarak ayarlanan R9, R11 ve R14 reaktörlerinde en yüksek kümülatif biyogaz üretimleri sırasıyla 8762,9, 6909,4 ve 5770,6 mL olarak gerçekleşmiştir. pH 5 olarak ayarlanan reaktörlerde ise en düşük kümülatif biyogaz üretimi ve biyogaz verimi elde edilmiştir. Anaerobik sindirim sisteminde pH, mikroorganizmaların performansını etkileyen en önemli parametrelerden biridir [87]. Çizelge 5.6'dan da görülebileceği gibi 30 günlük bekletme süresi sonunda pH 9 olarak ayarlanan reaktörlerin nihai pH değerleri 7,22 ile 7,36 arasında ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre YFC'nin anaerobik sistemde katkı maddesi olarak kullanılması, anaerobik sistemin tamponlama kapasitesini geliştirdiği görülmektedir. Kim ve ark. [88] yaptıkları çalışmada anaerobik reaktör içerisine YFC eklenmesinin reaktör içerisindeki pH'ın düşmesine neden olduğunu ve bu duruma, ortaya çıkan kısa zincirli karboksilatların neden olduğunu belirtmişlerdir. Bu sonuçlar yapılan çalışma sonuçlarını desteklemektedir. Çizelge 5.6'dan yüksek pH değerinde YFC ilavesinin CH₄ üretimine olumlu etkisi olduğu görülmektedir. En yüksek metan içeriğine pH 9 olarak ayarlanan R5, R10 ve R15 reaktörlerinde sırasıyla %62,5, %62 ve %61,9 ile ulaşılmıştır. Kim ve ark. [88] AD'ye YFC eklenmesinin yüksek alkali koşullar nedeniyle metanojenezi engellediğini bildirmişlerdir ancak yaptığımız çalışmadaki sonuçlar değerlendirildiğinde AD sistemine pH 9'da ilave edilen tüm YFC oranlarında üretilen biyogazın CH₄ içeriğini diğer reaktörlere kıyasla iyileştirdiğini göstermiştir.



Şekil 5.12. Kümülatif biyogaz üretimi (mL).



Şekil 5.13. Günlük biyogaz üretimi (mL).

5.4.2. YFC Oranı, TKM Oranı ve pH'in Eşzamanlı Etkisi

ANOVA, seçilen faktörlerin çıktı yanıtı üzerindeki etkilerini analiz etmek için kullanılan istatistiksel bir yaklaşımdır [89]. ANOVA sonuçları Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8'de verilmiştir. ANOVA sonuçları arasındaki en önemli parametrelerden birisi p-değeri olup bu değer maksimum 0,05 olması gerekmektedir. Bir faktör için p-değerinin 0,05'ten yüksek olması bu faktörün model içerisinde önem derecesinin düşük olduğunu göstermektedir. Bir faktörün p-değerinin 0,05'ten düşük olması ise bu faktörün model üzerindeki etkisinin maksimum olduğunu göstermektedir [91]. Çizelge 5.7'den de görülebileceği gibi lineer katsayılar açısından, kümülatif biyogaz üretimi için YFC oranı ve pH değeri için p-değerleri 0,05'in altında iken TKM oranı için 0,05'in üzerindedir. Bütün faktörlerin ikinci dereceden katsayıları açısından p-değerleri 0,05'ten yüksektir. Bu durum biyogaz üretiminde pH ve YFC oranının daha fazla etkili olduğunu göstermektedir. Biyogaz veriminde lineer katsayılar açısından YFC oranı ve pH'in p-değerleri 0,05'ten küçük iken TKM oranının p-değeri 0,05'ten daha büyüktür. İkinci dereceden katsayılar açısından incelendiğinde ise bütün faktörlerin p-değerleri 0,05'ten büyük olarak tespit edilmiştir. Bu durum biyogaz veriminde de YFC oranı pH'in daha önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. CH₄ için ise tüm faktörlerin p-değeri 0,05'ten küçük ve ikinci dereceden katsayıları 0,05'ten büyük elde edilmiştir ve sonuç olarak CH₄ oranı için tüm faktörlerin önemli olduğu tespit edilmiştir. UKM ve KOİ giderim verimleri için ANOVA sonuçları Çizelge 5.8'de verilmiştir. Her iki yanıt için p-değerleri 0,05'ten düşüktür ve bu da UKM ve KOİ giderim verimlerinde bütün faktörlerin etkisinin önemli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.7. Kümülatif biyogaz, biyogaz verimi ve CH₄ için ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kümülatif Biyogaz (mL)			Biyogaz Verimi (mL/gVS)			CH ₄ (%)		
	Katkı oranı	F-Değeri	P-Değeri	Katkı oranı	F-Değeri	P-Değeri	Katkı oranı	F-Değeri	P-Değeri
Model	%94,14	8,92	0,013	%95,-,37	11,45	0,008	%96,45	15,09	0,004
Lineer	%78,81	16,23	0,005	%84,85	18,04	0,004	%80,97	25,64	0,002
A- YFC Oranı (%)	%1,51	8,02	0,037	%4,95	9,45	0,028	%13,05	24,75	0,004
B-pH	%76,51	39,25	0,002	%79,32	45,23	0,001	%67,59	55,15	0,001
C- TKM (%)	%0,80	1,03	0,357	%0,59	3,01	0,143	%0,34	7,81	0,038
Karesel	%3,07	0,58	0,651	%3,87	0,81	0,539	%4,16	1,27	0,379
A ²	%0,57	1,32	0,303	%0,64	0,92	0,382	%0,01	3,19	0,134
B ²	%0,39	0,83	0,404	%0,51	1,55	0,268	%0,10	0,12	0,747
C ²	%2,10	0,37	0,571	%2,72	1,04	0,354	%4,05	0,95	0,375
2-İnteraksiyon	%12,26	3,48	0,106	%6,65	2,40	0,184	%11,32	5,31	0,052
A*B	%0,11	3,45	0,122	%0,19	2,43	0,180	%1,83	9,34	0,028
A*C	%0,00	1,66	0,254	%0,13	0,44	0,538	%0,03	1,47	0,280
B*C	%12,14	10,36	0,024	%6,33	6,84	0,047	%9,46	13,32	0,015
Hata	%5,86			%4,63			%3,55		
Toplam	%100,00			%100,00			%100,00		

Çizelge 5.8. UKM ve KOİ giderimleri için ANOVA sonuçları.

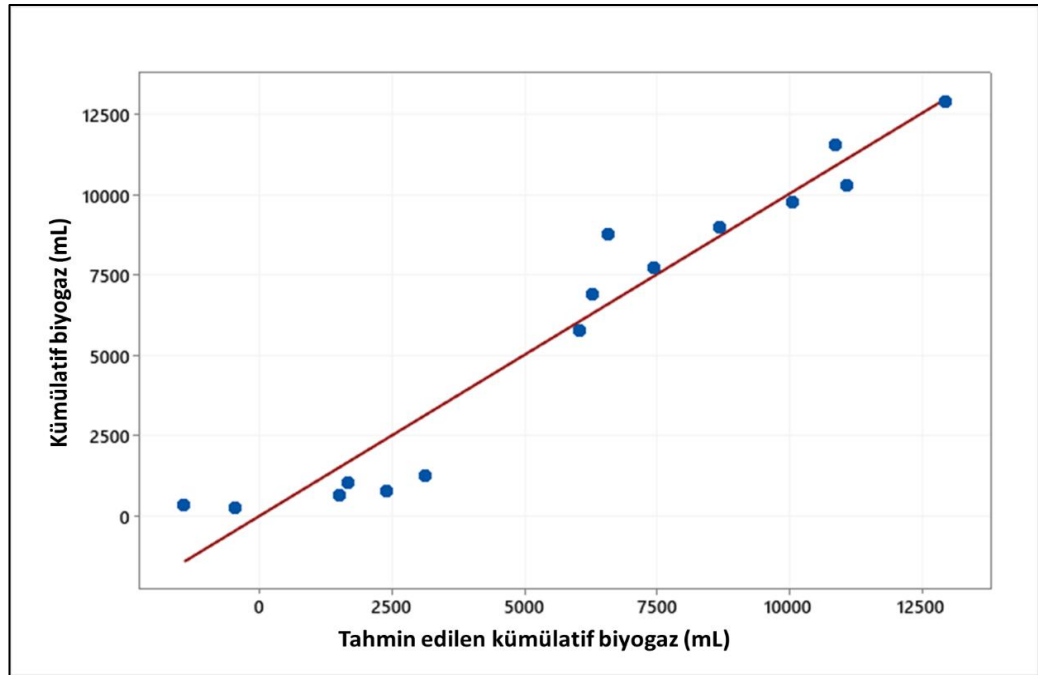
Kaynak	UKM Giderimi (%)			KOİ Giderimi (%)		
	Katkı oranı	F-Değeri	P-Değeri	Katkı oranı	F-Değeri	P-Değeri
Model	%93,59	8,12	0,016	%94,19	9,01	0,013
Lineer	%68,98	15,54	0,006	%59,14	15,21	0,006
A- YFC Oranı (%)	%1,35	7,34	0,042	%1,96	18,95	0,007
B-pH	%67,62	40,95	0,001	%57,18	28,91	0,003
C- TKM (%)	%0,00	7,69	0,039	%0,00	9,34	0,028
Karesel	%3,93	1,17	0,409	%0,59	1,79	0,265
A ²	%0,20	2,51	0,174	%0,21	3,81	0,109
B ²	%0,26	0,17	0,701	%0,00	0,59	0,477
C ²	%3,47	0,00	0,986	%0,38	0,79	0,415
2-İnteraksiyon	%20,68	5,38	0,050	%34,46	9,88	0,015
A*B	%5,45	13,18	0,015	%4,54	14,77	0,012
A*C	%1,72	5,37	0,068	%0,84	1,28	0,309
B*C	%13,52	10,55	0,023	%29,08	25,02	0,004
Hata	%6,41			%5,81		
Toplam	%100,00			%100,00		

Modelin en doğru sonuçları verdiğinin göstergesi olan ve 0,75-1,00 arasında olması gereken R^2 değerleri Denklem 5.2’de verildiği gibi hesaplanmaktadır [90]. Kümülatif biyogaz, KOİ giderimi, UKM giderimi, CH₄ ve biyogaz verimi için R^2 değerleri sırasıyla %94.14, %94.19, %93.59, %96.45 ve %95.37 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar önerilen modelin oldukça anlamlı olduğunu göstermiştir.

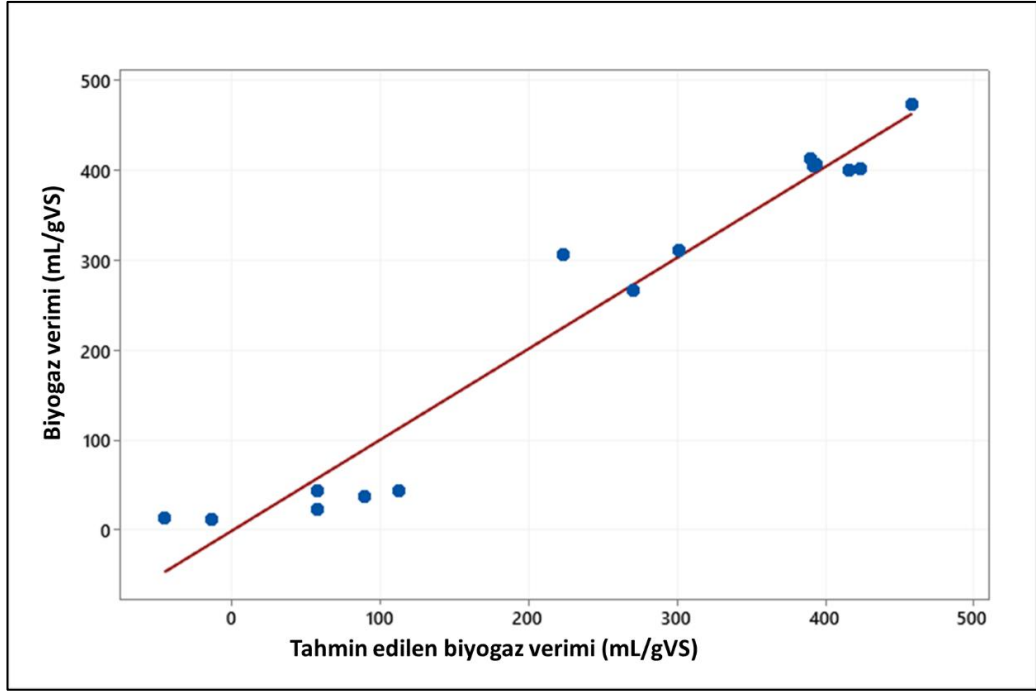
$$R^2 = 1 - \frac{SS_{hata}}{SS_{model} + SS_{hata}} \quad (5.2)$$

burada, SS_{model} modelin karelerinin toplamını temsil ederken SS_{hata} ise hatanın karelerinin toplamını göstermektedir.

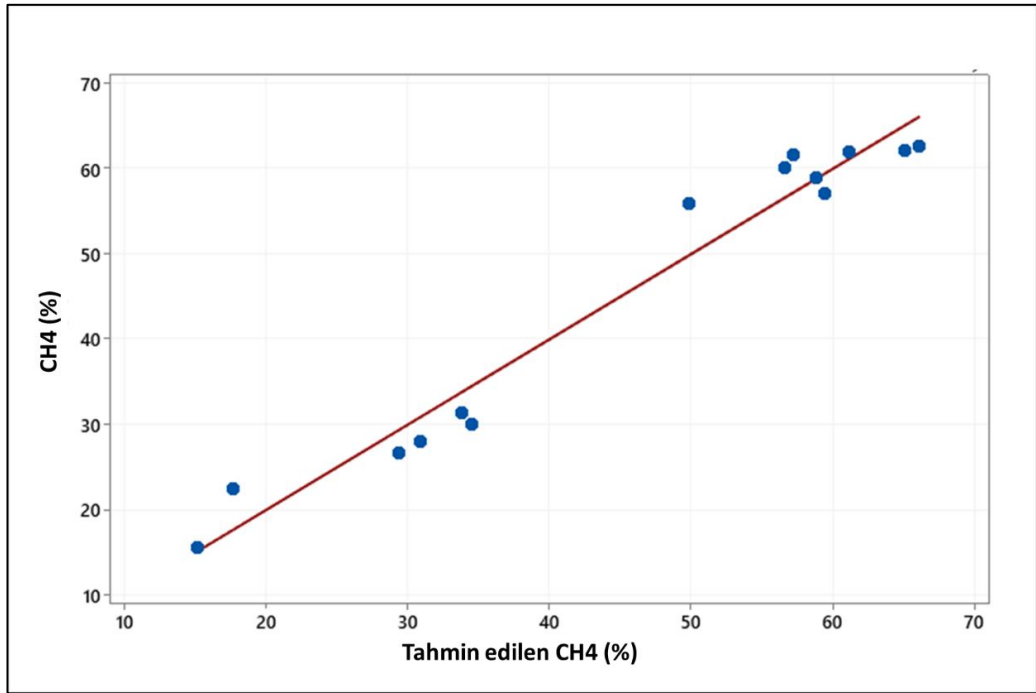
Şekil 5.14-5.18 kümülatif biyogaz üretimi, biyogaz verimi, CH₄, UKM ve KOİ giderimleri için elde edilen deney sonuçları ile tahmin edilen değerler arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şekillerden de görülebileceği üzere her bir yanıt için deneysel veriler ile tahmin edilen değerlerin birbirine yakın olduğu ve böylece doğrusal bir çizgi üzerinde normal bir dağılımın gerçekleştiği görülmektedir. Bu da söz konusu modelin doğruluk oranının son derece yüksek olduğunu göstermektedir.



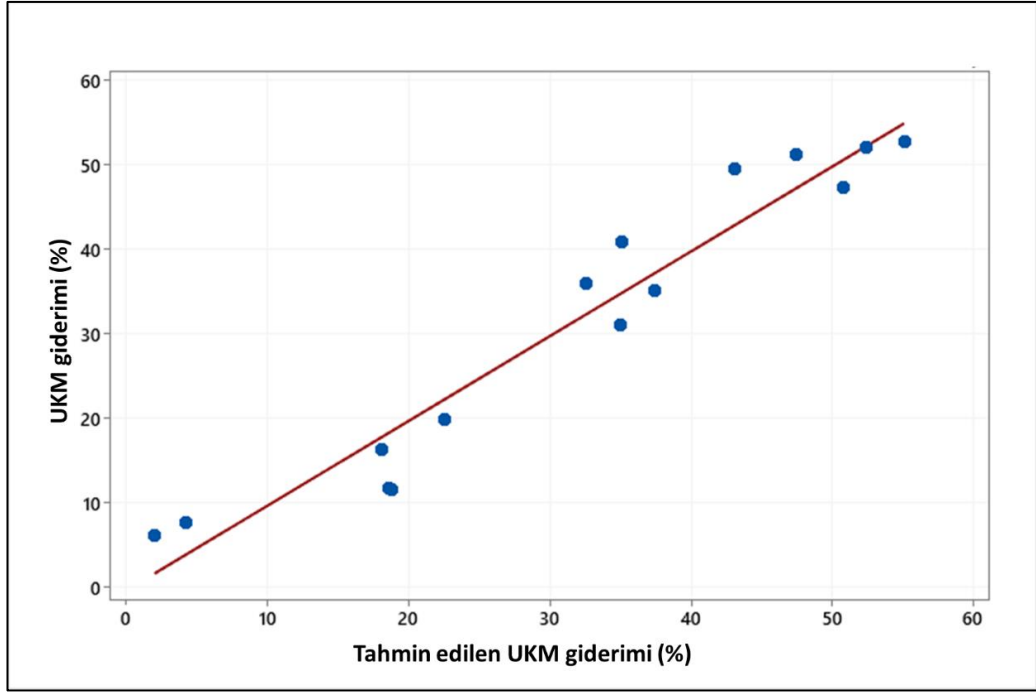
Şekil 5.14. Deneysel olarak elde edilen kümülatif biyogaz üretimi ve tahmin edilen kümülatif biyogaz üretimi değerlerinin grafiği.



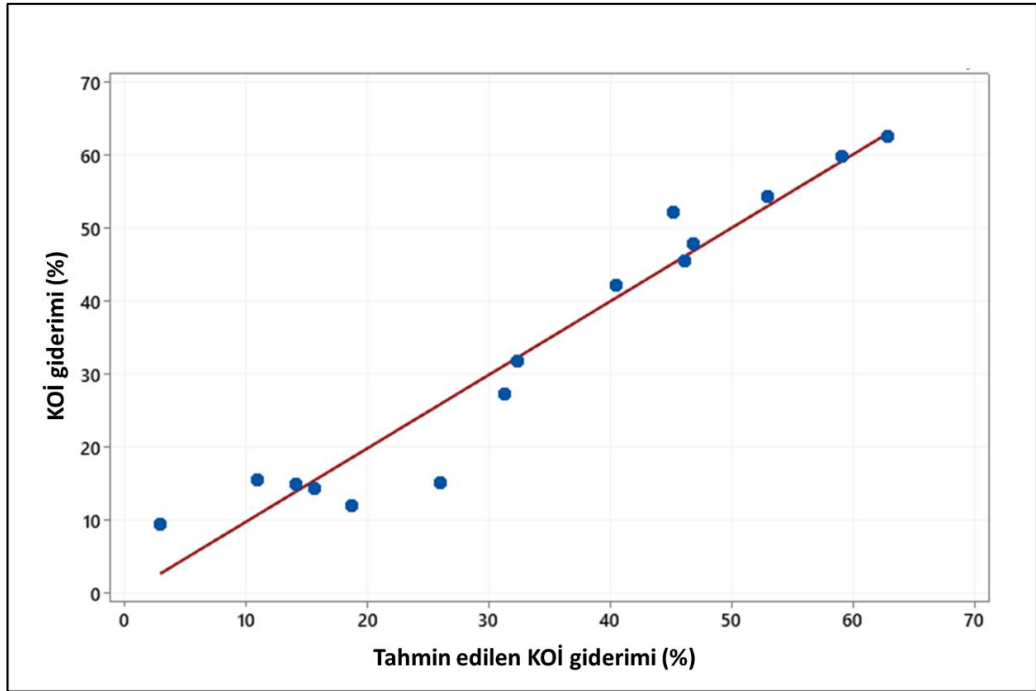
Şekil 5.15. Deneysel olarak elde edilen biyogaz verimi ve tahmin edilen biyogaz verimi değerlerinin grafiği.



Şekil 5.16. Deneysel olarak elde edilen CH₄ oranları ve tahmin edilen CH₄ oranlarının grafiği.



Şekil 5.17. Deneysel olarak elde edilen UKM giderimi ve tahmin edilen UKM giderimi değerlerinin grafiği.



Şekil 5.18. Deneysel olarak elde edilen UKM giderimi ve tahmin edilen UKM giderimi değerlerinin grafiği.

Kümülatif biyogaz üretimi, biyogaz verimi, CH₄, UKM ve KOİ giderimleri için yapılan ANOVA analizi sonucunda seçilen giriş parametrelerinin bir fonksiyonu olarak program tarafından oluşturulan ve yanıtların tahmininde kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir (Denklemler 5.3-5.7):

$$\begin{aligned} \text{Kümülatif biyogaz (mL)} = & 59886 + 8633 \text{ YFC oranı (\%)} - 7438 \text{ pH} - 11849 \text{ TKM (\%)} - \\ & 1096 \text{ YFC oranı (\%)*YFC oranı (\%)} + 275 \text{ pH*pH} + 193 \text{ TKM (\%)*TKM (\%)} - \\ & 1043 \text{ YFC oranı (\%)*pH} + 650 \text{ YFC oranı (\%)*TKM (\%)} + 1025 \text{ pH*TKM (\%)} \end{aligned} \quad (5.3)$$

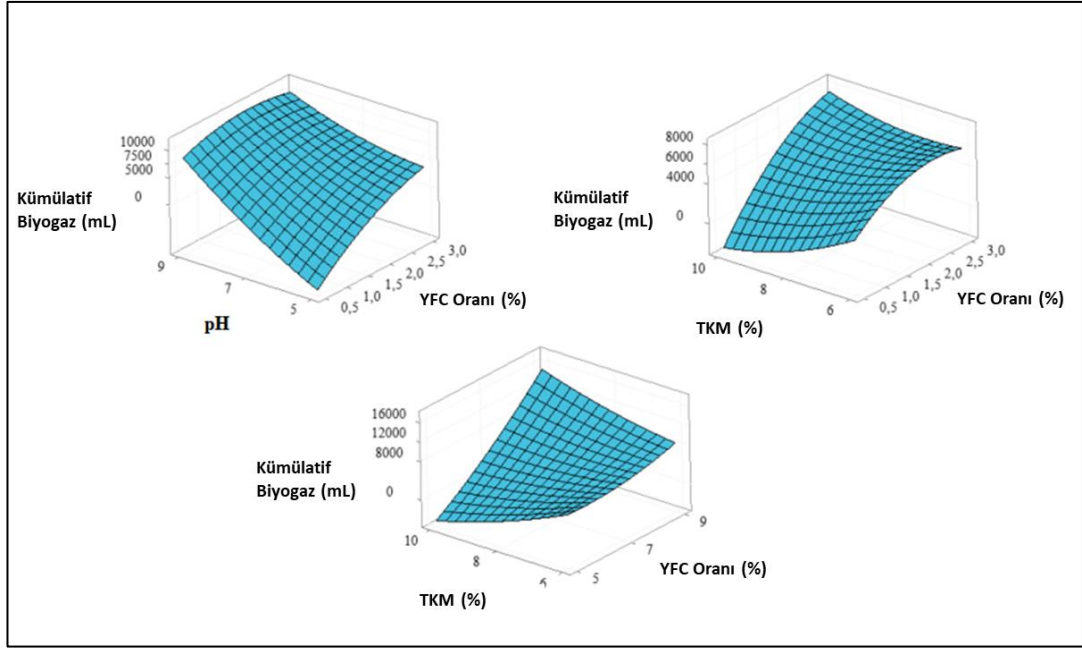
$$\begin{aligned} \text{Biyogaz verimi (mL/gVS)} = & 2166 + 338 \text{ YFC oranı (\%)} - 261 \text{ pH} - 436 \text{ TKM (\%)} - 32.3 \\ & \text{YFC oranı (\%)*YFC oranı (\%)} + 13.2 \text{ pH*pH} + 11.5 \text{ TKM (\%)*TKM (\%)} - 30.8 \text{ YFC} \\ & \text{oranı (\%)*pH} + 11.7 \text{ YFC oranı (\%)*TKM (\%)} + 29.3 \text{ pH*TKM (\%)} \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 \text{ (\%)} = & 196.8 + 54.0 \text{ YFC oranı (\%)} - 13.4 \text{ pH} - 46.7 \text{ TKM (\%)} - 5.17 \text{ YFC oranı} \\ & \text{(\%)*YFC oranı (\%)} + 0.312 \text{ pH*pH} + 0.941 \text{ TKM (\%)*TKM (\%)} - 5.20 \text{ YFC} \\ & \text{oranı (\%)*pH} + 1.85 \text{ YFC oranı (\%)*TKM (\%)} + 3.523 \text{ pH*TKM (\%)} \end{aligned} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \text{UKM giderimi (\%)} = & 128 + 50.9 \text{ YFC oranı (\%)} - 0.6 \text{ pH} - 41.5 \text{ TKM (\%)} - 6.02 \text{ YFC} \\ & \text{oranı (\%)*YFC oranı (\%)} - 0.49 \text{ pH*pH} - 0.02 \text{ TKM (\%)*TKM (\%)} - 8.11 \text{ YFC} \\ & \text{oranı (\%)*pH} + 4.65 \text{ YFC oranı (\%)*TKM (\%)} + 4.12 \text{ pH*TKM (\%)} \end{aligned} \quad (5.6)$$

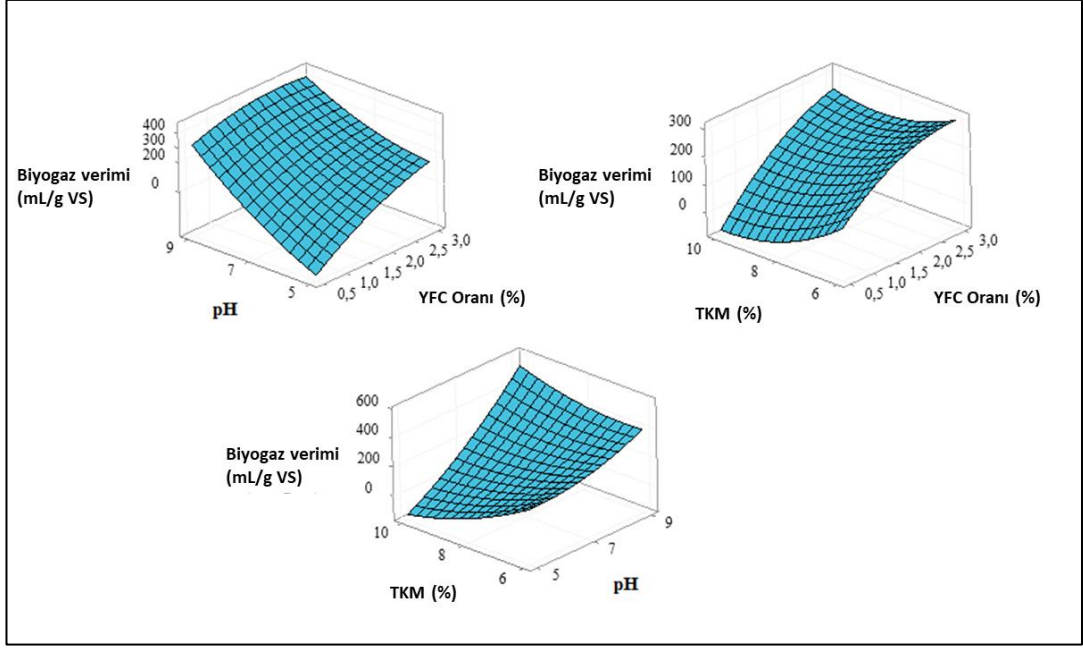
$$\begin{aligned} \text{KOİ giderimi (\%)} = & 224 + 88.2 \text{ YFC oranı (\%)} - 40.9 \text{ pH} - 37.3 \text{ TKM (\%)} - 7.75 \text{ YFC} \\ & \text{oranı (\%)*YFC oranı (\%)} + 0.96 \text{ pH*pH} - 1.18 \text{ TKM (\%)*TKM (\%)} - 8.97 \text{ YFC} \\ & \text{oranı (\%)*pH} + 2.38 \text{ YFC oranı (\%)*TKM (\%)} + 6.63 \text{ pH*TKM (\%)} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Seçilen yanıtların sinerjik etkileri üç boyutlu yüzey grafikleri ile belirlenmiş ve Şekil 5.19–5.23'te gösterilmiştir. Şekil 5.19'da görüldüğü gibi kümülatif biyogaz üretimi pH'ın 5'ten 9'a yükselmesine bağlı olarak artış göstermiştir. pH'ın 5-9 aralığında ayarlanması, organik maddenin bir kısmının daha bozunabilir bir forma dönüştürebilmesini sağlamakta ve çözünebilirliğinin artmasına yardımcı olabilmektedir [91]. Başlangıç pH değerinin yanı sıra YFC oranındaki artış nedeniyle kümülatif biyogaz üretiminin arttığı gözlemlenmiştir. YFC metal oksitleri içeren bir katkı maddesidir ve AD'ye metal oksit katkılarının eklenmesi, mikroorganizmalar arasındaki DIET'i geliştirebilir ve sonuç olarak biyogaz üretimini artırabilir [84].



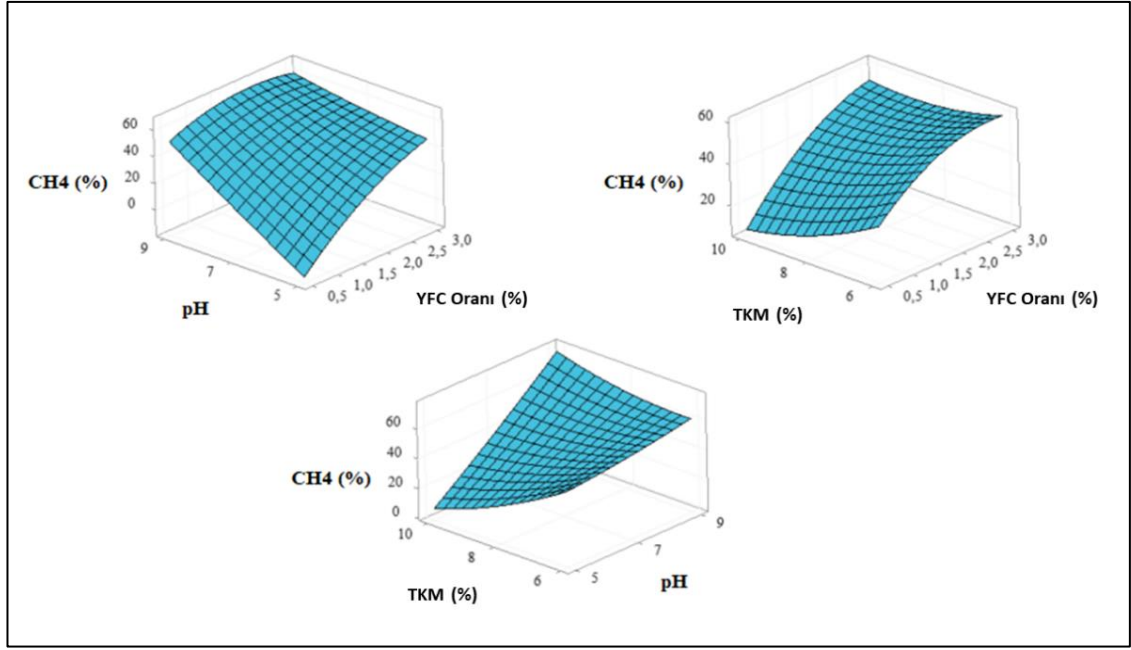
Şekil 5.19. YFC oranı, pH ve TKM oranlarındaki değişimin kümülatif biyogaz üzerindeki etkisi.

Farklı pH, TKM ve YFC oranlarında biyogaz verimindeki değişim Şekil 5.20'de gösterilmektedir. Artan pH ve YFC oranı ile biyogaz veriminin arttığı görülmektedir. Maksimum biyogaz verimi de pH 9 ve %1 YFC oranında elde edilmiştir. TKM, biyogaz veriminde etkili parametrelerden biridir ve TKM oranının artması biyogaz veriminde artışa neden olmuştur. Biyogaz verimi hesaplanabilir bir parametredir ve büyük ölçüde biyogaz miktarına ve TKM oranına bağlıdır bu nedenle sonuçlar kümülatif biyogaz grafiği ile çok benzerdir.



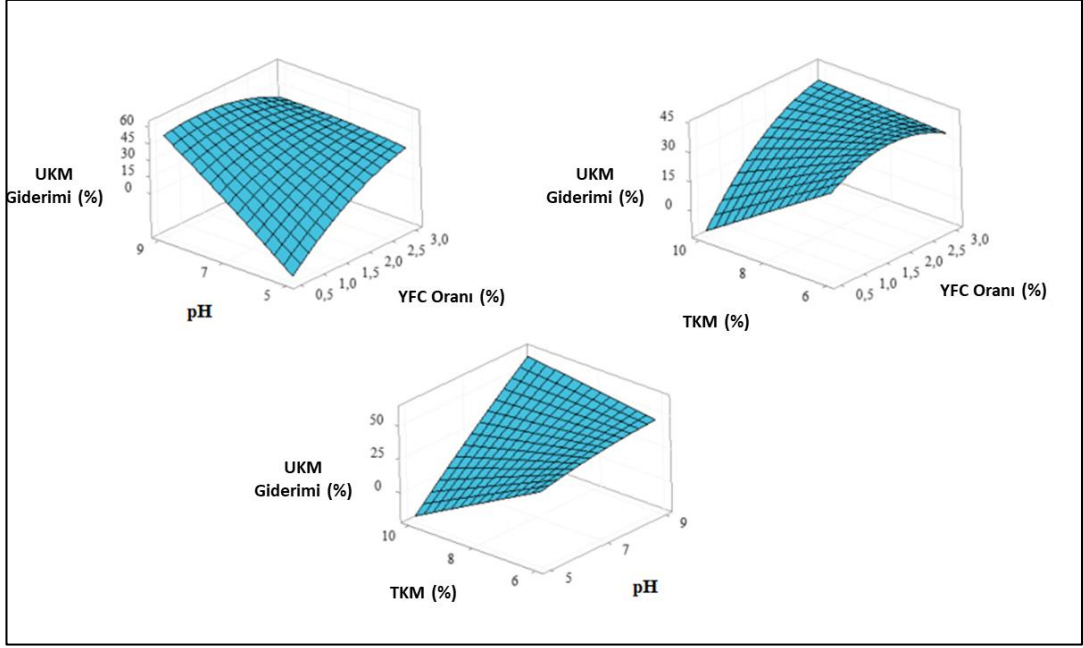
Şekil 5.20. YFC oranı, pH ve TKM oranlarındaki değişimin biyogaz verimi üzerindeki etkisi.

CH₄ üretimi, AD üzerindeki metanojenik aktiviteye ve dolayısıyla metanojenler için uygun koşullara sahip işletme koşullarına dayanmaktadır. Şekil 5.21 CH₄'ün üç boyutlu grafiklerini göstermektedir. Şekillerden de görüleceği üzere artan YFC oranı ve pH ile CH₄ de artış göstermiştir. Daha önce bahsedildiği üzere YFC'nin AD sistemine eklenmesi DIET'i olumlu yönde etkileyerek metanojenlerin metabolik aktivitesini artırabilmektedir. Böylece elde edilen biyogazın metan içeriği de artış göstermektedir.

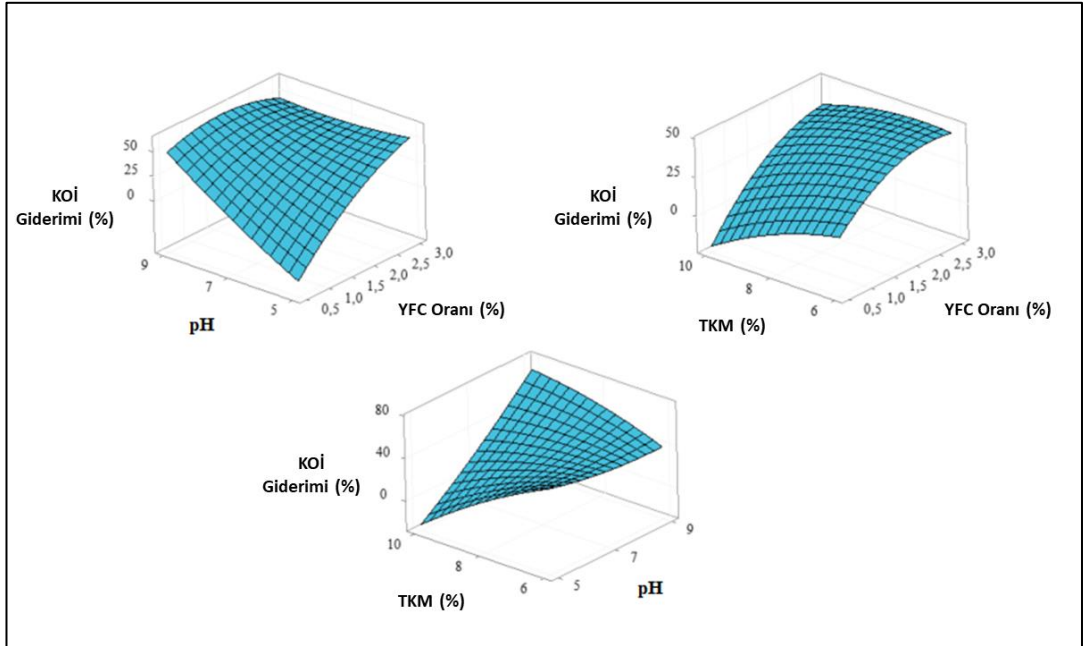


Şekil 5.21. YFC oranı, pH ve TKM oranlarındaki değişimin CH₄ oranı üzerindeki etkisi.

UKM ve KOİ giderimleri biyogaza dönüştürülebilecek organik madde miktarının bir göstergesidir ve yaygın olarak kullanılmaktadır [19,92]. Şekil 5.22 ve Şekil 5.23 seçilen parametrelerin UKM ve KOİ giderimleri üzerindeki eşzamanlı etkilerini göstermektedir. Her iki şekilden de görülebileceği üzere UKM'yi etkileyen tüm parametreler KOİ'yi de etkilediği için grafikler birbirine çok benzerdir.



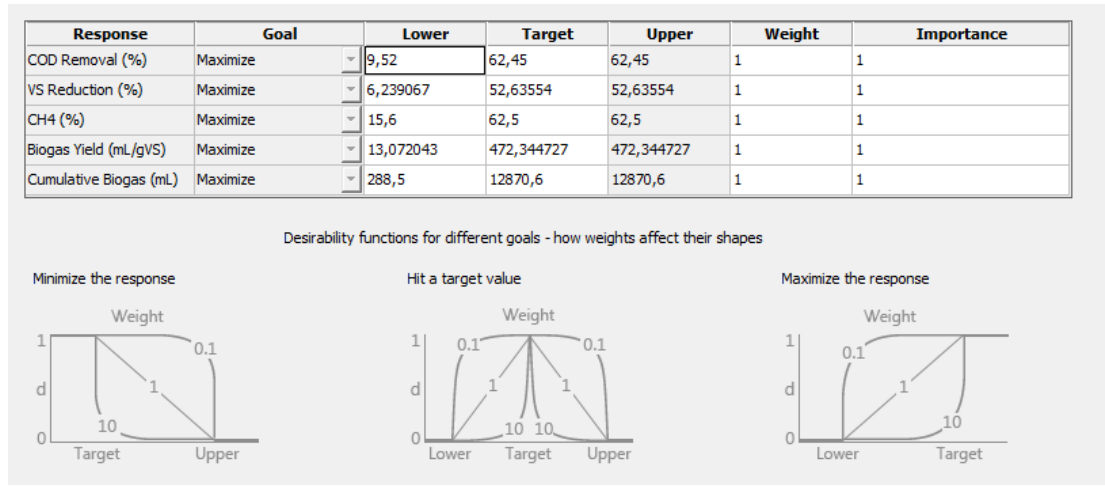
Şekil 5.22. YFC oranı, pH ve TKM oranlarındaki değişimin UKM giderimi üzerindeki etkisi.



Şekil 5.23. YFC oranı, pH ve TKM oranlarındaki değişimin KOİ giderimi üzerindeki etkisi.

5.4.3. Optimizasyon Çalışmaları

Son olarak, BB'deki sayısal optimizasyon modeli kullanılarak çıktı parametreleri olan kümülatif biyogaz, biyogaz verimi, CH₄ içeriği, UKM ve KOİ giderimlerinin maksimum değerlerini elde etmek için giriş parametrelerinin (YFC oranı, TKM ve pH) optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.24 CYY'nin optimizasyon ilkelerini göstermektedir.



Şekil 5.24. CYY'nin optimizasyon ilkeleri.

Yapılan optimizasyon ile YFC oranı, pH ve TKM için optimum değerler sırasıyla %2,01, 9 ve %10 olarak elde edilmiştir. Bu koşullar altında kümülatif biyogaz üretimi 15420 mL, biyogaz verimi 543,23 mL/gUKM, CH₄ içeriği %76,3 UKM giderimi %61,12 ve KOİ giderimi %70,85 olarak gerçekleşmiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen çalışmada demir-çelik endüstrisinde ortaya çıkan farklı cüruf türlerinin içerdiği eser elementler sayesinde biyogaz üretiminde katkı maddesi olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Çalışma iki bölüm halinde gerçekleştirilmiştir. İlk kısımda bir entegre demir-çelik endüstrisinde farklı üretim proseslerinde ortaya çıkan YFC, ÇKC ve ÇPC büyükbaş gübresinin ana substrat olarak kullanıldığı reaktörlere %1, %1,5, %2, %2,5 ve %3 oranlarında ilave edilerek mezofilik şartlarda 60 gün boyunca bekletilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde her bir cüruf için en yüksek toplam biyogaz verimleri sırasıyla %1 YFC eklendiğinde 399,5 mL/gUKM, %1,5 ÇKC eklendiğinde 378,9 mL/gUKM, %1 ÇPC eklendiğinde ise 363,8 mL/gUKM olarak elde edilmiştir. Metan verimleri ise %1 YFC eklendiğinde 238,2 mL CH₄/gUKM, %1,5 ÇKC eklendiğinde 228,59 mL CH₄/gUKM ve %1 ÇPC eklendiğinde ise 233,15 mL CH₄/gUKM olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar cürufun biyogaz ve metan verimini artırmasının yanında organik maddelerin ilk parçalanma aşaması olan hidroliz evresini hızlandırdığı ve biyogaz sisteminde alkalinite ihtiyacını karşıladığını da göstermektedir. Çalışma kesikli besleme ile gerçekleştirilmiş olup çalışmada kullanılan cüruflar biyogaz içerisinde tamamen çözünmemektedir. Bu nedenle biyogaz üretimi sonrasında ortaya çıkan atık madde içerisinde belirli bir miktar cüruf bulunması elde edilen son ürünün gübre olarak kullanabilme potansiyeli olduğunu ve bu konu ile ilgili daha fazla çalışma yapılması gerektiğini ortaya koymuştur. Çalışmanın ikinci kısmında ise anaerobik sindirim prosesini etkileyen önemli faktörlerden pH ve TKM oranı ile cüruf konsantrasyonunun biyogaz üretimine ve metan verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla ilk bölümde elde edilen sonuçlara göre en iyi verimin elde edildiği YFC'nin farklı konsantrasyonları (%0,5, %1, %1,5, %2, %2,5 ve %3) ile farklı pH değerleri (5, 7, 9) ve farklı TKM oranları (%6, %8 ve %10) seçilerek deneyler yapılmış ve bu parametrelerin kümülatif biyogaz üretimi, biyogaz verimi, CH₄ içeriği, KOİ ve UKM giderimlerine etkisini incelemek üzere CYY'de BB tasarımı kullanılarak optimizasyon işlemi

gerçekleştirilmiştir. ANOVA analizinden R^2 değerleri kümülatif biyogaz üretimi, biyogaz verimi, CH_4 içeriği, UKM ve KOİ giderimleri için sırasıyla 0.94, 0.95, 0.96, 0.94 ve 0.94 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar dikkate alındığında, istatistiksel ve matematiksel bir araç olan cevap yüzey yönteminin YFC katkı maddesinin anaerobik sindiriminin optimizasyonu ve modellenmesinde başarılı bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür. CYY sonuçlarına göre optimum koşullar YFC oranı, pH ve TKM için sırasıyla %2,01, 9 ve %10 şeklinde gerçekleşmiş ve bu şartlarda kümülatif biyogaz üretimi, biyogaz verimi, CH_4 içeriği, UKM ve KOİ giderimleri sırasıyla 15420 mL, 543,23 mL/gUKM, %76,3, %61,12 ve %70,85 olarak elde edilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda, gerçekleştirilen çalışmadan yola çıkılarak;

- Maliyet açısından daha uygun olması sebebiyle mezofilik şartlarda gerçekleştirilen deneyler aynı karışım oranları kullanılarak termofilik şartlar altında incelenebilir,
- Büyükbaş hayvan gübresi yerine farklı substratlar kullanılarak söz konusu katkı maddelerinin biyogaz verimleri ve metan içerikleri araştırılabilir,
- Biyogaz veriminde etkili olan sıcaklık parametresi seçilerek CYY'de optimizasyon işlemi gerçekleştirilebilir,
- Kesikli (batch) besleme sistemi kullanılarak gerçekleştirilen deneyler beslemeli-kesikli veya sürekli beslemeli sistemlerde aynı karışım oranlarında yapılabilir,
- Son olarak anaerobik fermantasyon sonucunda ortaya çıkan ürünün gübre olarak kullanılabilme potansiyeli araştırılarak literatüre kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

1. Tabak, A., Kayabasi, E., Guneser, M. T. and Ozkaymak, M., "Grey wolf optimization for optimum sizing and controlling of a PV/WT/BM hybrid energy system considering TNPC, LPSP, and LCOE concepts", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 00 (00): 1–21 (2019).
2. Abdesahian, P., Lim, J. S., Ho, W. S., Hashim, H. and Lee, C. T., "Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60: 714–723 (2016).
3. Tabak, A., Ozkaymak, M., Guneser, M. T. and Erkol, H. O., "Optimization and evaluation of hybrid PV/WT/BM system in different initial costs and LPSP conditions", *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 8 (11): 123–131 (2017).
4. Abdallah, M. S., Hassaneen, F. Y., Faisal, Y., Mansour, M. S., Ibrahim, A. M., Abo-Elfadl, S., Salem, H. G. and Allam, N. K., "Effect of Ni-ferrite and Ni-Co-ferrite nanostructures on biogas production from anaerobic digestion", *Fuel*, 254: 115673 (2019).
5. Hublin, A., Zokić, T. I. and Zelić, B., "Optimization of biogas production from co-digestion of whey and cow manure", *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 17 (6): 1284–1293 (2012).
6. Aksay, M. V., Ozkaymak, M. and Calhan, R., "Co-digestion of cattle manure and tea waste for biogas production", *International Journal of Renewable Energy Research*, 8 (3): 1346–1353 (2018).
7. Abdelsalam, E., Samer, M., Attia, Y. A., Abdel-Hadi, M. A., Hassan, H. E. and Badr, Y., "Effects of Co and Ni nanoparticles on biogas and methane production from anaerobic digestion of slurry", *Energy Conversion and Management*, 141: 108–119 (2017).
8. Kainthola, J., Kalamdhad, A. S. and Goud, V. V., "A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques", *Process Biochemistry*, 84: 81–90 (2019).
9. Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Valijanian, E., Kazemi Shariat Panahi, H., Nizami, A. S., Ghanavati, H., Sulaiman, A., Mirmohamadsadeghi, S. and Karimi, K., "A comprehensive review on recent biological innovations to improve biogas production, Part 1: Upstream strategies", *Renewable Energy*, 146: 1204–1220 (2020).

10. Brémond, U., de Buyer, R., Steyer, J. P., Bernet, N. and Carrere, H., "Biological pretreatments of biomass for improving biogas production: an overview from lab scale to full-scale", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90: 583–604 (2018).
11. Romero-Güiza, M. S., Vila, J., Mata-Alvarez, J., Chimenos, J. M. and Astals, S., "The role of additives on anaerobic digestion: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58: 1486–1499 (2016).
12. Reuter, M., Xiao, Y. and Boin, U., "Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes", *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*, Cape Town, 349–356 (2004).
13. Jiang, Y., Ling, T. C., Shi, C. and Pan, S. Y., "Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review", *Resources, Conservation and Recycling*, 136: 187–197 (2018).
14. Yi, H., Xu, G., Cheng, H., Wang, J., Wan, Y. and Chen, H., "An overview of utilization of steel slag", *Procedia Environmental Sciences*, 16: 791–801 (2012).
15. Kim, M., Li, D., Choi, O., Sang, B. I., Chiang, P. C. and Kim, H., "Effects of supplement additives on anaerobic biogas production", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34 (10): 2678–2685 (2017).
16. Pan, J., Ma, J., Liu, X., Zhai, L., Ouyang, X. and Liu, H., "Effects of different types of biochar on the anaerobic digestion of chicken manure", *Bioresource Technology*, 275: 258–265 (2019).
17. Baredar, P., Suresh, S., Kumar, A. and Krishnakumar, P., "A review on enhancement of biogas yield by pre-treatment and addition of additives", *MATEC Web of Conferences*, Tokyo, 62: 06002 (2016).
18. Paritosh, K., Yadav, M., Chawade, A., Sahoo, D., Kesharwani, N., Pareek, N. and Vivekanand, V., "Additives as a support structure for specific biochemical activity boosts in anaerobic digestion : A review", *Frontiers in Energy Research*, 8: 1–17 (2020).
19. Yılmaz, Ş. and Şahan, T., "Utilization of pumice for improving biogas production from poultry manure by anaerobic digestion: A modeling and process optimization study using response surface methodology", *Biomass and Bioenergy*, 138: 105601 (2020).
20. Uslu, S., "Optimization of diesel engine operating parameters fueled with palm oil-diesel blend: Comparative evaluation between response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN)", *Fuel*, 276 : 117990 (2020).

21. Abraham, A., Mathew, A. K., Park, H., Choi, O., Sindhu, R., Parameswaran, B., Pandey, A., Park, J. H. and Sang, B., "Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass", *Bioresource Technology*, 301: 122725 (2020).
22. Martin, K., "Biyogaz üretiminde farklı ön arıtma işlemleri uygulanmış muz atıklarının biyokimyasal metan potansiyelinin (BMP) araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, (2017).
23. Bragança, I., Sánchez-Soberón, F., Pantuzza, G. F., Alves, A. and Ratola, N., "Impurities in biogas: Analytical strategies, occurrence, effects and removal technologies", *Biomass and Bioenergy*, 143: 105878 (2020).
24. Chasnyk, O., Sołowski, G. and Shkarupa, O., "Historical, technical and economic aspects of biogas development: Case of Poland and Ukraine", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52: 227–239 (2015).
25. Pullen, T., "Anaerobic Digestion - Making Biogas - Making Energy", *Routledge*, London, 12-21 (2015).
26. Horan, N., Yaser, A. Z. and Wid, N., "Anaerobic Digestion Processes: Applications and Effluent Treatment ", *Springer*, Singapore, 55–70 (2018).
27. Deng, L., Liu, Y. and Wang, W., "Biogas Technology", *Springer Nature*, Singapore, (2020).
28. Göl, N. P., "Evaluation of biogas production as a source of renewable energy through co-digestion of agricultural residues and poultry manure", M. Sc. Thesis, *Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2012).
29. Merlin Christy, P., Gopinath, L. R. and Divya, D., "A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34: 167–173 (2014).
30. Ajay, C. M., Mohan, S., Dinesha, P. and Rosen, M. A., "Review of impact of nanoparticle additives on anaerobic digestion and methane generation", *Fuel*, 277: 118234 (2020).
31. Örok, M., "Production of biogas through anaerobic co-digestion of ice cream plant wastewater and ice cream production residue", M. Sc. Thesis, *Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2012).
32. Kothari, R., Pandey, A. K., Kumar, S., Tyagi, V. V. and Tyagi, S. K., "Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39: 174–195 (2014).

33. Tabatabaei, M. and Ghanavati, H., "Biogas Fundamentals, Process, and Operation", *Springer*, Switzerland, (2018).
34. Gunes, B., Stokes, J., Davis, P., Connolly, C. and Lawler, J., "Pre-treatments to enhance biogas yield and quality from anaerobic digestion of whiskey distillery and brewery wastes: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 113: 109281 (2019).
35. Aksay, M. V., "Farklı türden atıkların anaerobik kofermantasyon yöntemi ile biyogaz üretimi için optimum işletme şartlarının belirlenmesi", Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, (2018).
36. Neshat, S. A., Mohammadi, M., Najafpour, G. D. and Lahijani, P., "Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79: 308–322 (2017).
37. Steinhauser, A. and Deublein, D., "Biogas From Waste and Renewable Resources An Introduction", *Wiley-VCH*, Mörlenbach, 101–108 (2011).
38. Akunna, J. C., "Anaerobic Waste-Wastewater Treatment and Biogas Plants A Practical Handbook" *Taylor and Francis*, Boca Raton, (2019).
39. Hagos, K., Zong, J., Li, D., Liu, C. and Lu, X., "Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76 (March: 1485–1496 (2017).
40. Chandra, R., Takeuchi, H., and Hasegawa, T., "Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (3): 1462–1476 (2012).
41. Türker, G., "Determination of effects of selected veterinary antibiotics on biogas production in anaerobic digestion systems and analysis of resistance gene promotion", Ph. D. Thesis, *Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2013).
42. Abbasi, T., Tauseef, S. M. and Abbasi, S. A., "Biogas Energy", *Springer New York*, Dordrecht, (2012).
43. Jain, S., Jain, S., Wolf, I. T., Lee, J., and Tong, Y. W., "A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52: 142–154 (2015).
44. Mao, C., Feng, Y., Wang, X. and Ren, G., "Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45: 540–555 (2015).

45. Yıldırım E., "Effect of rumen fungi on potential of biogas production in anaerobic digesters fed with different lignocellulosic compounds", M. Sc. Thesis, *Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2016).
46. Pramanik, S. K., Suja, F. B., Zain, S. M. and Pramanik, B. K., "The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: Prospects and constraints", *Bioresource Technology Reports*, 8: 100310 (2019).
47. Weide, T., Baquero, C. D., Schomaker, M., Brüggling, E. and Wetter, C., "Effects of enzyme addition on biogas and methane yields in the batch anaerobic digestion of agricultural waste (silage, straw, and animal manure)", *Biomass and Bioenergy*, 132: 105442 (2020).
48. Atelge, M. R., Atabani, A. E., Banu, J. R., Krisa, D., Kaya, M., Eskicioglu, C., Kumar, G., Lee, C., Yildiz, Y., Unalan, S., Mohanasundaram, R. and Duman, F., "A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery", *Fuel*, 270: 117494 (2020).
49. Akçakaya, M., "Effect of ozone pretreatment on biogas production and microbial community structure of two-stage anaerobic digesters", M. Sc. Thesis, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2021).
50. Liu, M., Wei, Y. and Leng, X., "Improving biogas production using additives in anaerobic digestion: A review", *Journal of Cleaner Production*, 297: 126666 (2021).
51. Yun, S., Xing, T., Han, F., Shi, J., Wang, Z., Fan, Q., and Xu, H., "Enhanced direct interspecies electron transfer with transition metal oxide accelerants in anaerobic digestion", *Bioresource Technology*, 320: 124294 (2021).
52. Nges, I. A. and Björnsson, L., "High methane yields and stable operation during anaerobic digestion of nutrient-supplemented energy crop mixtures", *Biomass and Bioenergy*, 47: 62–70 (2012).
53. Zhang, L., Lee, Y. W. and Jahng, D., "Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements", *Bioresource Technology*, 102 (8): 5048–5059 (2011).
54. Mancini, G., Papirio, S., Riccardelli, G., Lens, P. N. L. and Esposito, G., "Trace elements dosing and alkaline pretreatment in the anaerobic digestion of rice straw", *Bioresource Technology*, 247: 897–903 (2018).
55. Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S. and Escaleira, L. A., "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry", *Talanta*, 76 (5): 965–977 (2008).

56. Liu, L., Zhang, T., Wan, H., Chen, Y., Wang, X., Yang, G. and Ren, G., "Anaerobic co-digestion of animal manure and wheat straw for optimized biogas production by the addition of magnetite and zeolite", *Energy Conversion and Management*, 97: 132-139 (2015).
57. Li, X., Yun, S., Zhang, C., Fang, W., Huang, X. and Du, T., "Application of nano-scale transition metal carbides as accelerants in anaerobic digestion", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (3): 1926–1936 (2018).
58. Zhang, C., Yun, S., Li, X., Wang, Z., Xu, H. and Du, T., "Low-cost composited accelerants for anaerobic digestion of dairy manure: Focusing on methane yield, digestate utilization and energy evaluation", *Bioresource Technology*, 263: 517–524 (2018).
59. Linville, J. L., Shen, Y., Schoene, R. P., Nguyen, M., Urgun-Demirtas, M. and Snyder, S. W., "Impact of trace element additives on anaerobic digestion of sewage sludge with in-situ carbon dioxide sequestration", *Process Biochemistry*, 51 (9): 1283–1289 (2016).
60. Abdelsalam, E., Samer, M., Hassan, H. E. and Badr, Y., "Effect of CoCl_2 , NiCl_2 and FeCl_3 additives on biogas and methane production", *Misr J. Ag. Eng.*, 32: 843–862 (2015).
61. Mu, H., Chen, Y. and Xiao, N., "Effects of metal oxide nanoparticles (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion", *Bioresource Technology*, 102 (22): 10305–10311 (2011).
62. Evranos, B. and Demirel, B., "The impact of Ni, Co and Mo supplementation on methane yield from anaerobic mono-digestion of maize silage", *Environmental Technology (United Kingdom)*, 36 (12): 1556–1562 (2015).
63. Tada, C., Yang, Y., Hanaoka, T., Sonoda, A., Ooi, K. and Sawayama, S., "Effect of natural zeolite on methane production for anaerobic digestion of ammonium rich organic sludge", *Bioresource Technology*, 96 (4): 459–464 (2005).
64. Pilarska, A., Dach, J., Witaszek, J., Krysztofiak, A. and Pilarski, K., "Impact of organic additives on biogas efficiency of sewage sludge", *Agricultural Engineering*, 18 (3): 139–148 (2014).
65. Kafi, A., Afrin, L., Mourshed, M. and Mustafi, N., "Effect of additives biogas generation using anaerobic digestion", *International Conference on Mechanical, Industrial and Materials Engineering*, Rajshahi, (2017).
66. Shen, R., Jing, Y., Feng, J., Luo, J., Yu, J. and Zhao, L., "Performance of enhanced anaerobic digestion with different pyrolysis biochars and microbial communities", *Bioresource Technology*, 296 (41): 122354 (2020).

67. Abdelwahab, T. A. M., Mohanty, M. K., Sahoo, P. K. and Behera, D., "Impact of iron nanoparticles on biogas production and effluent chemical composition from anaerobic digestion of cattle manure", *Biomass Conversion and Biorefinery*, (2020).
68. Ali, A., Mahar, R. B., Soomro, R. A. and Sherazi, S. T. H., "Fe₃O₄ nanoparticles facilitated anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste for enhancement of methane production", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 39 (16): 1815–1822 (2017).
69. Kotsopoulos, T. A., Karamanlis, X., Dotas, D. and Martzopoulos, G. G., "The impact of different natural zeolite concentrations on the methane production in thermophilic anaerobic digestion of pig waste", *Biosystems Engineering*, 99 (1): 105–111 (2008).
70. Zhang, W., Zhang, L. and Li, A., "Enhanced anaerobic digestion of food waste by trace metal elements supplementation and reduced metals dosage by green chelating agent [S,S]-EDDS via improving metals bioavailability", *Water Research*, 84: 266–277 (2015).
71. Qiang, H., Wang, F., Ding, J. and Zhang, C., "Co-digestion of swine manure and corn stalks with biochar as an effective promoter: An optimization study using response surface methodology", *Fuel*, 268: 117395 (2020).
72. Safari, M., Abdi, R., Adl, M. and Kafashan, J., "Optimization of biogas productivity in lab-scale by response surface methodology", *Renewable Energy*, 118: 368–375 (2018).
73. Şenol, H., Erşan, M. and Görgün, E., "Optimization of temperature and pretreatments for methane yield of hazelnut shells using the response surface methodology", *Fuel*, 271: (2020).
74. EN, 12457-2, "Characterisation of waste Leaching Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges".
75. APHA, "Standard methods for the examination of water and wastewater", *American Public Health Association, Washington, DC, USA*, (2005).
76. Lim, J. W., Chew, L. H., Choong, T. S. Y., Tezara, C. and Yazdi, M. H., "Overview of Steel Slag Application and Utilization", *The 3rd International Conference on Mechanical Engineering Research*, Malaysia, 74: 3–7 (2016).
77. Bankole, L. K., Rezan, S. A. and Sharif, N. M., "Assessment of hexavalent chromium release in Malaysian electric arc furnace steel slag for fertilizer usage", *IOP Conference Series: Earth And Environmental Science*, 19 (1): (2014).
78. Guo, J., Bao, Y. and Wang, M., "Steel slag in China: Treatment, recycling, and management", *Waste Management*, 78: 318–330 (2018).

79. Michael T. Madigan, John M. Martinko, Kelly S. Bender, Daniel H. Buckley, D. A. S., "Brock Biology of Microorganisms", *Pearson*, 14th. Ed., (2015).
80. Baniamerian, H., Isfahani, P. G., Tsapekos, P., Alvarado-Morales, M., Shahrokhi, M., Vossoughi, M. and Angelidaki, I., "Application of nano-structured materials in anaerobic digestion: Current status and perspectives", *Chemosphere*, 229: 188–199 (2019).
81. Han, F., Yun, S., Zhang, C., Xu, H. and Wang, Z., "Steel slag as accelerant in anaerobic digestion for nonhazardous treatment and digestate fertilizer utilization", *Bioresource Technology*, 282: 331–338 (2019).
82. Ma, W., Xin, H., Zhong, D., Qian, F., Han, H. and Yuan, Y., "Effects of different states of Fe on anaerobic digestion: A review", *Journal of Harbin Institute of Technology*, 22 (6): 69–75 (2015).
83. Matheri, A. N., Ntuli, F. and Ngila, J. C., "Sludge to energy recovery dosed with selected trace metals additives in anaerobic digestion processes", *Biomass and Bioenergy*, 144: 105869 (2021).
84. Xu, H., Chang, J., Wang, H., Liu, Y., Zhang, X., Liang, P. and Huang, X., "Enhancing direct interspecies electron transfer in syntrophic-methanogenic associations with (semi)conductive iron oxides: Effects and mechanisms", *Science of The Total Environment*, 695: 133876 (2019).
85. Salama, E. S., Jeon, B. H., Kurade, M. B., Patil, S. M., Usman, M., Li, X. and Lim, H., "Enhanced anaerobic co-digestion of fat, oil, and grease by calcium addition: Boost of biomethane production and microbial community shift", *Bioresource Technology*, 296: 122353 (2020).
86. Zheng, M., Li, X., Li, L., Yang, X. and He, Y., "Enhancing anaerobic biogasification of corn stover through wet state NaOH pretreatment", *Bioresource Technology*, 100 (21): 5140–5145 (2009).
87. Wang, K., Yun, S., Xing, T., Li, B., Abbas, Y. and Liu, X., "Binary and ternary trace elements to enhance anaerobic digestion of cattle manure: Focusing on kinetic models for biogas production and digestate utilization", *Bioresource Technology*, 323: 124571 (2021).
88. Kim, B. C., Kim, M., Choi, Y. and Nam, K., "Effect of basic oxygen furnace slag addition on enhanced alkaline sludge fermentation and simultaneous phosphate removal", *Journal of Environmental Management*, 239: 66–72 (2019).
89. Deepanraj, B., Sivasubramanian, V. and Jayaraj, S., "Multi-response optimization of process parameters in biogas production from food waste using Taguchi – Grey relational analysis", *Energy Conversion and Management*, 141: 429–438 (2017).

90. Simsek, S. and Uslu, S., "Determination of a diesel engine operating parameters powered with canola, safflower and waste vegetable oil based biodiesel combination using response surface methodology (RSM)", *Fuel*, 270: 117496 (2020).
91. Maspolim, Y., Zhou, Y., Guo, C., Xiao, K. and Ng, W. J., "The effect of pH on solubilization of organic matter and microbial community structures in sludge fermentation", *Bioresour. Technology*, 190: 289–298 (2015).
92. Arnaiz, C., Gutierrez, J. C. and Lebrato, J., "Biomass stabilization in the anaerobic digestion of wastewater sludges", *Bioresour. Technology*, 97 (10): 1179–1184 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet CANAN ilk ve orta öğrenimini İzmir’de tamamladı. Tire Kutsan Anadolu Lisesi’nden mezun olduktan sonra 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü’nde öğrenime başlayıp 2012 yılında 3,07 ortalamayla mezun oldu. 2011-2012 yılları arasında Erasmus programı kapsamında Polonya’da bir sene eğitim gördü. Askerliğini kısa dönem er olarak Kıbrıs’ta tamamladı. 2014 yılında Öğretim Görevlisi Yetiştirme Programı kapsamında Karabük Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen aynı yerde çalışmaya devam etmektedir. Aynı sene Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda başlamış olduğu Yüksek Lisans eğitimini 2017 yılında tamamlamıştır.