İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YEMEKHANE VE HAYVANSAL KAYNAKLI FARKLI ORGANİK KATI ATIKLARIN BİRLİKTE TERMOFİLİK VE AŞIRI TERMOFİLİK ORTAMDA HAVASIZ ARITIMININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahar DİCLE

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

ŞUBAT, 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YEMEKHANE VE HAYVANSAL KAYNAKLI FARKLI ORGANİK KATI ATIKLARIN BİRLİKTE TERMOFİLİK VE AŞIRI TERMOFİLİK ORTAMDA HAVASIZ ARITIMININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahar DİCLE
(501081704)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Ali Fuat AYDIN

ŞUBAT, 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501081704 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Bahar DİCLE** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Yemekhane Ve Hayvansal Kaynaklı Farklı Organik Katı Atıkların Birlikte Termofilik ve Aşırı Termofilik Ortamda Havasız Arıtımının İncelenmesi "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof.Dr. Ali Fuat AYDIN** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Bahar İNCE** .....
Boğaziçi Üniversitesi

Doç.Dr. Osman Atilla ARIKAN .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **17 Şubat 2012**
Savunma Tarihi : **23 Şubat 2012**

Dedem
Prof.Dr. Abdulhalik ELBEYATİ'ye,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca ve bu çalışmanın yürütülmesi sürecinde tüm yoğunluğuna rağmen her düşünceme ve talebime ilgiyle yaklaşan, hiç unutmayacağım çok değerli danışman hocam, İTÜ Rektör Yardımcısı Sayın Prof. Dr. Ali Fuat AYDIN'a sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bana yoğun ve etkili şekilde danışmanlık yapan, ufak tüyolarıyla çalışmamı yönlendirmemde büyük yardımı dokunan çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mahmut ALTINBAŞ'a saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

Çalışmamın yürütülmesi esnasında bu yolculukta bir nevi kader arkadaşım olan Onur Kasarcı'ya, Murat Sönmez'e ve laboratuvarda birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu süreçte verdikleri motivasyon ve güçle hep yanımda olan geniş aileme, maddi-manevi tüm desteğini sabırla veren, tecrübelerinden çokça yararlandığım annem Dr. Emel Türkay ELBEYATİ'ye, babam Ahmet Kemal DİCLE'ye, kardeşim Ömer DİCLE'ye ve nişanlım Alican MERT'e sevgiyle teşekkür ederim.

Son olarak isimlerini tek tek sayamadığım, zaman zaman başlarını ağrıttığım sevdiklerime şükranlarımı sunarım.

Şubat 2012

Bahar DİCLE
(Çevre Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ……...……...vii
İÇİNDEKİLER……..ix
KISALTMALAR…….……..xi
ÇİZELGE LİSTESİ……xiii
ŞEKİL LİSTESİ…….…..xv
ÖZET…….....xix
SUMMARY……..……....xxi
1. GİRİŞ 1
1.1 Konunun Anlam Önemi..... 1
1.2 Tezin Amaç ve Kapsamı..... 3
2. ORGANİK KATI ATIKLAR.....5
2.1 Evsel Organik Katı Atıklar 5
2.1.1. Yemekhane Atıkları..... 8
2.2 Hayvansal Atıklar..... 9
2.2.1. Büyükbaş Hayvan Atıkları.....9
3. ORGANİK KATI ATIKLARIN ANAEROBİK (HAVASIZ) ARITIMI.....11
3.1 Anaerobik Arıtma Basamakları.....13
3.1.1. Hidroliz 14
3.1.2. Asit Üretimi (Asidojenesis) 15
3.1.3. Asetat Üretimi (Asetojenesis) 16
3.1.4. Metan Üretimi (Metanojenesis) 17
3.2 Anaerobik Arıtmanın Avantajları ve Dezavantajları.....18
3.3 Anaerobik Arıtmayı Etkileyen Faktörler 19
3.3.1. Sıcaklık 19
3.3.2. Uygun pH.....20
3.3.3. Hidrolik bekletme süresi.....21
3.3.4. Organik yükleme hızı 22
3.3.5. Nütrientler.....22
3.3.6. Toksisite.....23
3.4 Birlikte Arıtım Kavramı 24
3.4.1. Yemekhane atıklarının ve hayvansal atıkların birlikte arıtılması.....25
3.5 Katı Atıklar İçin Anaerobik Çürütme Sistemleri.....29
3.5.1. Tek aşamalı sistemler 31
3.5.2. Tek aşamalı tam karışımlı ıslak sistemler.....31
3.5.3. Tek aşamalı kuru sistemler 33
3.5.4. İki aşamalı sistemler 34
3.5.5. Kesikli sistemler.....35
4. HİDROJEN ÜRETİMİ.....37
4.1 Hidrojen Üretimini Etkileyen Faktörler.....39
4.1.1. Uygun pH ve kontrolü 39

4.1.2. Reaktör tipi 41
4.1.3. Substrat tipi 41
4.1.4. Sıcaklık 42
4.2 Hidrojen Üretimi ile İlgili Literatür Araştırması 42
5. MATERYAL VE METOD 45
5.1 Atık Karakterizasyonu 45
5.2 Aşı Karakterizasyonu 46
5.3 Deneysel Düzenek 47
5.4 Reaktörlerin İzlenmesi 53
5.5 Çevrimiçi Performans Değerlendirmesi 54
5.6 Sabit Aşı/Substrat ve Farklı Yemekhane- Hayvan Atığı Oranlarında Biyogaz Üretim Hızı ve Potansiyeli 55
5.7 Farklı Aşı/Substrat ve Sabit Yemekhane- Hayvan Atığı Oranlarında Biyogaz Üretim Hızı ve Potansiyeli 56
5.8 Analitik Yöntemler 59
6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLME 63
6.1 Aşırı Termofilik Koşullarda İşletilen Tek Kademeli Biyometan (BM70) Reaktörü ... 63
6.2 Termofilik Koşullarda İşletilen Tek Kademeli Biyometan (BM55) Reaktörü 72
6.3 İki Kademeli Olarak İşletilen Aşırı Termofilik Biyohidrojen + Termofilik Biyometan Reaktörü 81
6.4 Çevrimiçi Performans Değerlendirmesi 96
6. 4.1 1. Dönemde yapılan çevrimiçi performans değerlendirmesi 96
6.4.2 2. Dönemde yapılan çevrimiçi performans değerlendirmesi 98
6.5 Farklı Aşı/Substrat ve Farklı Hayvan Atığı –Yemekhane Atığı Oranlarında Biyogaz Üretim Hızı ve Potansiyeli Belirlenmesi için Yapılan Çalışma 100
6.5.1. BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında giderim değerleri 101
6.5.2. BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında giderim değerleri 104
6.5.3. İki kademeli BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında giderim değerleri 107
6.5.4. BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında giderim değerleri 110
6.5.5. Farklı aşı/substrat ve farklı hayvan atığı- yemekhane atığı oranlarında biyogaz üretim hızı ve potansiyeli belirlenmesi için yapılan çalışmada UYA giriş ve çıkış değerleri 113
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 121
KAYNAKLAR 127
ÖZGEÇMİŞ 131

KISALTMALAR

$KOİ_{çöz}$: Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
$KOİ_{top}$: Toplam Kimyasal Oksijen İhtiyacı
GC : Gaz Kromotograf
OYH : Organik Yükleme Hızı
SGÜ : Spesifik Gaz Üretimi
EOKA : Evsel Organik Katı Atık
C/N : Karbon Azot Oranı
KM : Katı Madde
UKM : Uçucu Katı Madde
UYA : Uçucu Yağ Asitleri
FID : Alev İyonlaşma Dedektörü
BM70 : 70 derece Tek Kademeli Biyometan Reaktörü
BM55 : 55 derece Tek Kademeli Biyometan Reaktörü
BH70 : 70 derece İki Kademeli Biyohidrojen Reaktörü
BHM55 : 55 derece İki Kademeli Biyometan Reaktörü

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çalışmalarda kullanılan evsel organik katı atık türlerinin özellikleri.. 6
Çizelge 2.2 : Çalışma süresince yürütülen işletme şartları ve elde edilen sonuçlar.. 8
Çizelge 2.3 : Farklı katı konsantrasyonlarında çürütücülerin performansları.....10
Çizelge 3.1 : Başlıca anaerobik mikroorganizma grupları 11
Çizelge 3.2 : Anaerobik arıtmada polimerik bileşiklerden metan gazı oluşumuna kadar gerçekleşen dönüşümler 12
Çizelge 3.3 : Asit oluşturan mikroorganizmalar ve oluşturdukları asitler.....16
Çizelge 3.4 : Farklı deney koşullarında biyogaz üretimlerinin karşılaştırılması 26
Çizelge 3.5 : Yemekhane ve büyükbaş hayvan atığı birlikte arıtımı.....27
Çizelge 3.6 : Yemekhane atığı, büyükbaş hayvan atığı ve aşı çamuru karakteristik özellikleri.....28
Çizelge 3.7 : Kesikli arıtmada alınan sonuçlar.....29
Çizelge 3.8 : Tek aşamalı ıslak sistemlerin avantaj ve dezavantajları 33
Çizelge 3.9 : Kesikli sistemlerin avantaj ve dezavantajları 36
Çizelge 4.1 : Laboratuvar ölçekli işletim parametreleri 43
Çizelge 4.2 : Laboratuvar ölçekli hidrojen üretim parametreleri.....44
Çizelge 4.3 : Hidrojen üretim özellikleri 44
Çizelge 5.1 : Atık karakterizasyonu……..……...46
Çizelge 5.2 : Aşı çamuru karakterizasyonu 47
Çizelge 5.3 : Reaktörler ve kısa isimleri.....49
Çizelge 5.4 : Reaktörlerin hidrolik bekletme süreleri 50
Çizelge 5.5 : Reaktörlerdeki işletme parametreleri.....51
Çizelge 5.6 : Numune alma sıklıkları.....53
Çizelge 5.7 : Numunelerde yapılan ölçüm sıklıkları.....54
Çizelge 5.8 : Çevrimiçi performans için numune alma saatleri.....55
Çizelge 5.9 : Sabit I/S ve farklı yemekhane atığı- hayvan atığı oranları..……...56
Çizelge 5.10 : Sabit atık karışım oranına bağlı farklı aşı/substrat oranları.....56
Çizelge 5.11 : Anaerobik mineral çözelti bileşimi.....58
Çizelge 5.12 : Ölçüm yöntemleri 62
Çizelge 6.1 : BM70 reaktöründe parametrelerin istatistiksel değerleri.....70
Çizelge 6.2 : BM55 reaktöründe parametrelerin istatistiksel değerleri.....79
Çizelge 6.3 : BH70 reaktöründe parametrelerin istatistiksel değerleri.....92
Çizelge 6.4 : BHM55 reaktöründe parametrelerin istatistiksel değerleri 94
Çizelge 6.5 : Sabit I/S ve farklı yemekhane – hayvan atığı oranları 100
Çizelge 6.6 : Sabit yemekhane – hayvan atığı ve farklı I/S oranları 101
Çizelge 6.7 : BM70 aşısı için giderilen KOİ ve eklenen UKM'ye göre üretilen CH_4 miktarları.....104
Çizelge 6.8 : BM55 aşısı için giderilen KOİ ve eklenen UKM'ye göre üretilen CH_4 miktarları.....107
Çizelge 6.9 : BH70 aşısı için eklenen UKM'ye göre üretilen H_2 miktarları 110
Çizelge 6.10 : BHM55 aşısı için giderilen KOİ ve eklenen UKM'ye göre üretilen CH_4 miktarları 113

Çizelge 6.11 : BM70 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada giriş UYA değerleri..... 114
Çizelge 6.12 : BM55 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada giriş UYA değerleri..... 114
Çizelge 6.13 : BH70 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada giriş UYA değerleri.....115
Çizelge 6.14 : BHM55 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada giriş UYA değerleri..... 115
Çizelge 6.15 : BM70 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada çıkış UYA değerleri 116
Çizelge 6.16 : BM55 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada çıkış UYA değerleri 117
Çizelge 6.17 : BH70 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada çıkış UYA değerleri 118
Çizelge 6.18 : BHM55 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada çıkış UYA değerleri 119

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Anaerobik arıtma basamakları....13
Şekil 3.2 : Mezofilik ve termofilik kurulu reaktör kapasitelerinin yıllara göre mukayesesi....20
Şekil 3.3 : Metan bakterilerinin relatif aktivitelerinin pH ile değişimi....21
Şekil 3.4 : EOKA ile birlikte arıtım prensibi....24
Şekil 3.5 : Katı atıkların anaerobik çürütülmesinde kullanılan proses örneği....30
Şekil 3.6 : Tek aşamalı ıslak sistem dizaynı. 33
Şekil 4.1 : Hidrojen verimi – pH ilişkisi....40
Şekil 4.2 : Hidrojen üretiminde pH değerlerinin etkisi 41
Şekil 5.1 : Proses akım şeması....48
Şekil 5.2 : Su banyosunda aşırı termofilik şartlarda çalışan Biyohidrojen (BH70) ve Biyometan (BM70) reaktörlerinin görünümü……...52
Şekil 5.3 : Biyometan (BM55) ve iki kademeli (BHM55) reaktörlerinin görünüm 52
Şekil 5.4 : Tek kademeli Biyometan (BM55) reaktörü....53
Şekil 5.5 : Termofilik şartlarda tutulan serum şişeleri 57
Şekil 5.6 : 1750 A Shimadzu- 2100 GC cihazı....59
Şekil 5.7 : Ölçümlerde kullanılan pH metre 60
Şekil 5.8 : Gaz ölçer 60
Şekil 5.9 : Perichrom P 1525 marka GC cihazı 61
Şekil 5.10 : Sistemdeki gazın toplandığı sızdırmaz balon....61
Şekil 6.1 : BM70 reaktöründe KM'nin zamana bağlı değişimi 64
Şekil 6.2 : BM70 reaktöründe UKM'nin zamana bağlı değişimi 64
Şekil 6.3 : BM70 reaktöründe KOİ'nin zamana bağlı değişimi 65
Şekil 6.4 : BM70 reaktöründe $KOİ_{çöz}$'nin zamana bağlı değişimi....66
Şekil 6.5 : BM70 reaktöründe zamana bağlı pH değişimi....66
Şekil 6.6 : BM70 reaktöründe zamana bağlı alkalinite değişimi 67
Şekil 6.7 : BM70 reaktöründe zamana bağlı biyometan üretimi 68
Şekil 6.8 : BM70 reaktöründe zamana bağlı UYA miktarları 69
Şekil 6.9 : BM55 reaktöründe KM'nin zamana bağlı değişimi 72
Şekil 6.10 : BM55 reaktöründe UKM'nin zamana bağlı değişimi 72
Şekil 6.11 : BM55 reaktöründe KOİ'nin zamana bağlı değişimi 74
Şekil 6.12 : BM55 reaktöründe $KOİ_{çöz}$'nin zamana bağlı değişimi....74
Şekil 6.13 : BM55 reaktöründe zamana bağlı pH değişimi....75
Şekil 6.14 : BM55 reaktöründe zamana bağlı alkalinite değişimi 76
Şekil 6.15 : BM55 reaktöründe zamana bağlı biyometan üretimi 76
Şekil 6.16 : BM55 reaktöründe zamana bağlı UYA miktarları. 77
Şekil 6.17 : BH70 reaktöründe KM'nin zamana bağlı değişimi....81
Şekil 6.18 : BH70 reaktöründe UKM'nin zamana bağlı değişimi....82
Şekil 6.19 : BHM55 reaktöründe KM'nin zamana bağlı değişimi 83
Şekil 6.20 : BHM55 reaktöründe UKM'nin zamana bağlı değişimi....83
Şekil 6.21 : BH70 reaktöründe KOİ'nin zamana bağlı değişimi 84
Şekil 6.22 : BH70 reaktöründe $KOİ_{çöz}$'nin zamana bağlı değişimi....84

Şekil 6.23 : BHM55 reaktöründe KOİ'nin zamana bağlı değişimi 85
Şekil 6.24 : BHM55 reaktöründe KOİçöz'nin zamana bağlı değişimi 85
Şekil 6.25 : BH70 reaktöründe zamana bağlı pH değişimi. 86
Şekil 6.26 : BHM55 reaktöründeki zamana bağlı pH değişimi. 87
Şekil 6.27 : BH70 reaktöründe zamana bağlı alkalinite değişimi 88
Şekil 6.28 : BHM55 reaktöründe zamana bağlı alkalinite değişimi 88
Şekil 6.29 : BH70 reaktöründe zamana bağlı biyohidrojen üretimi 89
Şekil 6.30 : BHM55 reaktöründe zamana bağlı biyohidrojen üretimi 89
Şekil 6.31 : BH70 reaktöründe zamana bağlı UYA miktarları..... 90
Şekil 6.32 : BHM55 reaktöründe zamana bağlı UYA miktarları 90
Şekil 6.33 : 1.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı KM değişimi..... 96
Şekil 6.34 : 1.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı UKM değişimi..... 96
Şekil 6.35 : 1.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı KOİ değişimi..... 97
Şekil 6.36 : 1.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana $KOI_{çöz}$ değişimi 97
Şekil 6.37 : 2.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı KM değişimi..... 98
Şekil 6.38 : 2.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı UKM değişimi..... 98
Şekil 6.39 : 2.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı KOİ değişimi..... 99
Şekil 6.40 : 2.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana $KOI_{çöz}$ değişimi 100
Şekil 6.41 : BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM giderimi 101
Şekil 6.42 : BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında UKM giderimi 102
Şekil 6.43 : BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ giderimi 102
Şekil 6.44 : BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında $KOİ_{çöz}$ giderimi 103
Şekil 6.45 : BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında biyometan üretimleri 103
Şekil 6.46 : BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM giderimi 104
Şekil 6.47 : BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında UKM giderimi 105
Şekil 6.48 : BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ giderimi 105
Şekil 6.49 : BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında $KOİ_{çöz}$ giderimi 106
Şekil 6.50 : BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/s oranlarında biyometan üretimleri 107
Şekil 6.51 : BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM giderimi. 108
Şekil 6.52 : BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında UKM giderimi 108
Şekil 6.53 : BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ giderimi 109
Şekil 6.54 : BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında $KOİ_{çöz}$ giderimi 109
Şekil 6.55 : BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında biyometan üretimleri 109
Şekil 6.56 : BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM giderimi 110
Şekil 6.57 : BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında UKM giderimi 111
Şekil 6.58 : BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ giderimi 111
Şekil 6.59 : BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında $KOİ_{çöz}$ giderimi..... 112

Şekil 6.60 : BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında biyometan üretimleri.....112

YEMEKHANE VE HAYVANSAL KAYNAKLI FARKLI ORGANİK KATI ATIKLARIN BİRLİKTE TERMOFİLİK VE AŞIRI TERMOFİLİK ORTAMDA HAVASIZ ARITIMININ İNCELENMESİ

ÖZET

Katı atık kaynaklı kirlilikle oluşması muhtemel risk boyutunun artması, doğal kaynakların hızla tüketilmesi, sosyal ve ekonomik etkenlerin de varlığı nedeniyle katı atık yönetiminin önemi artmakta ve her geçen gün bu durum karmaşık hale gelmektedir. Mevcut bulunan düzenli depolama alanlarının kapasiteleri, hızla artan atık miktarıyla ters orantılıdır. Bunun yanı sıra bir çok Avrupa ülkesinde düzenli depolama hem yeterli alan sorunu hem de kontrol edilemeyen gaz emisyonları ile sızıntı suyu problemleri sebebiyle uygun bir atık yönetim metodu olmaktan çıkmıştır.

Düzenli depolama yerine, çevresel etkileri daha kolay kontrol edilebilen diğer alternatif yöntemler (kompostlaştırma, anaerobik çürütme v.b.) de yaygın olarak kullanılma yolundadır. Organik katı atıkların anaerobik şartlar altında biyolojik olarak arıtılması sayesinde atığın organik madde içeriği azaltılmakta, besi maddeleri geri kazanılmakta, elde edilen son ürün toprak şartlandırıcı olarak kullanılmakta ve üretilen biyogaz da enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir.

Katı atık, sürdürülebilirlik açısından değerlendirildiğinde yalnızca bir atık akımı olarak görülmeyip, aynı zamanda bir çok ürünün geri kazanılabileceği değerli bir kaynak olarak düşünülmelidir. Bu durum, katı atık yönetimini daha kapsamlı hale getirmenin önemini göstermektedir.

Türkiye'de yaygın olan büyükbaş hayvancılığıyla elde edilen hayvan atığı ve yemekhane atığı biyolojik olarak parçalanabilir maddeler içermektedir. Büyükbaş hayvan atığı ve yemekhane atığının birlikte arıtılması, fazla katı madde içeriğine sahip bu iki atık türünün değerlendirilebilir birer kaynak olduklarını ve atıkların stabilizasyonunun sağlanmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Yemekhane atığı hızlı ayrışabilir ve biyogaza kolayca dönüşebilir bileşikler içerir fakat tamponlama kapasitesi düşüktür ve bu durum asitleşme riskini arttırır. Büyükbaş hayvan atığının ise tamponlama kapasitesi yüksektir ve asitlerle ön arıtıma tabi tutulduğunda yüksek ayrışma performansı sağlanır. Bu durum bu iki atık türünün birbirlerini arıtmada desteklediklerini ve sistem performansını attırdığını göstermektedir.

Bu çalışmada hayvan ve yemekhane atığı karışımlarının farklı işletme koşullarında metan ve hidrojen geri kazanımını sağlayacak anaerobik koşullarda arıtımı incelenerek, sistem performansının ortaya konmuştur.

Bu çalışma, büyükbaş hayvan atıkları ile evsel nitelikli organik katı atık üretimi içerisinde önemli bir yeri olan yemekhane atıklarının birlikte % 50- % 50 oranında (UKM bazında) karıştırılarak, anaerobik şartlarda laboratuvar ölçekli anaerobik arıtılmasının deneysel olarak gerçekleştirilmesini ve sistem performansının incelenmesini kapsamaktadır.

Ayrıca çalışmanın ileriki aşamalarında hayvan ve yemekhane atıklarının katı madde oranları sabit tutulup, aşı/substrat oranları değiştirilerek sistem performansının incelenmesini ve en uygun aşı/substrat oranının saptanmasını kapsamaktadır.

THE CO-DIGESTION OF KITCHEN WASTE AND CATTLE MANURE AT THERMOPHILIC AND EXTREME THERMOPHILIC CONDITIONS

SUMMARY

Solid waste management has gained great importance because of increasing potential risks that comes out of solid waste sources, consuming of natural sources and social and economic factors. This situation has become more complicated with each passing day. The capacities of current incineration plants and landfills is opposite to the increasing amount of wastes. In addition to this, waste management has become more difficult because of continiously reducing land fill capacities, site finding problems for new landfills, uncontroled gas emissions and leachate treatment.

Instead of landfills, other alternative methods (compost, anaerobic digestion, etc.) are preferable because of simplicity in control of their environmental impacts. Thus, biological teratment of organic fraction of municipal solid waste under anaerobic conditions, organic matter content of waste is decreased, nutrients are recovered, end product is used as compost, produced biogas is considered as energy source.

On the basis of growing needs of people, energy demand and enviromental problems have been increased and become a major problem. Solid waste shall be utilized to meet energy needs of people, to prevent enviromental problems and also to make our country and world more livable.

Therefore, solid waste management has been more comprehensive day by day. Solid wastes which are produced as result of livestock industry and food wastes produced in cafeterias contains easily biodegradable substances.

Treatmenf of livestock industry and food wastes in same system indicates that solid waste can be reused and stabilization of these kind of waste is also applicable. Livestock industry waste has high buffer capacity and when it is treated with acids it has high biodegredability capacity.

On the other hand , kitchen waste which is easily biodegredable has low buffer capacity and high biogas production yield. During biogas production , acidification is one of the problem which is caused by low buffer capacity.

In this study, the treatment of the mixture of cattle manure and kitchen waste in different operating conditions to ensure recovery of methane and hydrogen under anaerobic conditions is examined and system performance is presented. The main aim of co-digestion of cattle manure and kitchen waste is to supply balance different substrates in a mixture. Co-digestion of organic wastes has many advantages like raising the methane yield, balance of the system, creating a new type of waste and economic benefits.

Anaerobic treatment with two stage has a great importance in energy efficiency. In two stage systems, it is possible to obtain biomethane and also biohydrogen which is clean.

Hydrogen is a clean and efficient energy source and has been deemed as one of the most promising carriers of new energy for the future. From an engineering point of view, producing hydrogen by mixed cultures is generally preferred because of lower cost, ease of control, and the possible use of organic waste as feedstock. The biological hydrogen production has been intensively studied in recent decades. So far, most investigates of biohydrogen production are still confined to using pure carbohydrates and carbohydrate-rich wastewater. Nowadays, the large amounts of livestock manure, which come from cattle feedlots, poultry, and swine buildings, are

causing a major environmental issue because it has become a primary source of odors, gases, dust, and groundwater contamination. The increasingly stringent requirements for pollution control on livestock manures are challenging the scientific community to develop new waste treatment strategies. Thus, there is a pressing need to develop nonpolluting and renewable energy source utilizing the organic waste (e.g., livestock manure). It is well known that anaerobic digestion had successfully been used for the disposal of manures to produce methane in the last two decades. Recently, an alternative strategy has been developed to convert livestock manures (e.g., dairy manures) to biohydrogen as a high value-added clean energy source instead of methane. However, little information is available on hydrogen production from dairy manure via the mixed anaerobic microbe. As far as we know, the hydrogen production is habitually accompanied with production of volatile fatty acids (VFAs), such as acetate, butyrate, and propionate, which are also an optimal feedstock for production of methane by anaerobic digestion. Provided that the biohydrogen production from dairy manure is further combined with the anaerobic digestion of the effluent from the producing hydrogen reactor that would be a one-stone two-bird paradigm, it not only produces a clean and readily usable biologic energy but also cleans up simultaneously the environment in a sustainable fashion.

Biohydrogen production at extreme thermophilic temperatures has many advantages when comparing with mesophilic and thermophilic conditions. Extreme thermophilic conditions increase the hydrogen production yield, overcome pathogens.

The organic waste consisted of Istanbul Technical University kitchen waste was crushed and mixed in particle size by mechanical pre-treatment to make it suitable for feeding to reactor and relatively homogenous. Fresh cattle waste was taken and fed to reactors without any pre-treatment. The type of waste that fed reactors was a mixture of cattle manure and milled halls waste and kept on +4℃ .

Inoculum/substrate ratios on those systems are kept constant, the cattle manure and kitchen waste are treated together in different rates of solids (%1.7, 3, 6) to examine the system performance and the most suitable ratio of solid matter is determined.

In addition, different inoculum/substrate (1:2, 1, 3:2, 2, 3) and different ratios of cattle manure and kitchen waste mixture (100:100, 75:25, 50:50, 25:100, 0:100) are used to examine the system performance and the most suitable ratio of mixture and ratio of inoculum/substrate are determined in another study.

In this study, different amount of wastes mixtures were treated in four reactors. One of them is single stage thermophilic biomethane reactor, one of them is single stage extreme thermophilic biomethane reactor. The others which are called extreme thermophilic biohydrogen and thermophilic methane reactors, were operated in two stage systems.

One sample was taken from reactors every two days. Samples were taken in two different ways as input and output of reactors, the day input sample was taken, output sample was not taken. And vice versa, the day output sample was taken, input sample was not taken. In that case, every input and output sample were taken in every 4 day average.

In reactor BM70 the highest methane production is obtained as 811 mL CH_4/day, VSS treatment efficiency as 13%, COD efficiency as 14%. Those values are very low in terms of methane production potential of organic waste .

In the first part of study, inoculum/substrate ratios are taken as 1:2, 1, 3:2, 2, 3, and cattle manure and kitchen waste ratios as 1:1. On the other part of study, inoculum/substrate ratio is kept constant , but ratio of cattle manure and halls waste is taken as 100:100, 75:25, 50:50, 25:100, 0:100. The inoculum of extreme thermophilic biomethane reactor has the most reduction of COD, COD_{dis} and VS when cattle manure and kitchen waste ratios is 1:1. When I/S is 3, the amount of producted biomethane is 35,4 mL according to COD removal.

The inoculum of extreme thermophilic biohydrogen reactor has the most reduction of COD, COD_{dis} and VS when cattle manure and kitchen waste ratios is 1:1. When I/S is 3, the amount of producted biohydrogen is 87,15 mL according to VS addition.

The inoculum of two stage thermophilic biomethane reactor has the most reduction of COD, COD_{dis} and VS when cattle manure and kitchen waste ratios is 1:1. When I/S is 3, the amount of producted biohydrogen is 201,42 mL according to COD removal.

At this point, it can be said that a system operated in two stage is better in a high efficiency than a system operated in single stage. On two-stage system , it is able to achieve 88 m^3 H_2 and 742 m^3 CH_4 for per added tons.

The reactions that occured in different steps of anaerobic threatment process with two-stage system were optimized in separate reactors, so the reaction speed and the amount of biogas can be increased.

It can be said that two stages systems are more succesful than single stage systems, according to treatment performance. At extreme thermophilic conditions, biohydrogen productivity is high and it can be achieved in full-scale studies.

In addition, it is an important competitive advantage to produce hydrogen called as one of the clean energy sources as today, except to produce methane in high efficiency with two-stage system.

Finally, high amount of cattle manure and kitchen waste should be co-digested and supported by the government in Turkey. Full scale systems will provide high amount of energy.

1.GİRİŞ

1.1.Konunun Anlam ve Önemi

Enerji gereksinimi ve çevre sorunları, insanların artan ihtiyaçları nedeniyle giderek artış göstermiş ve büyük bir problem haline gelmiştir. Hem çevre sorunlarının önüne geçmek hem de insanların ihtiyaç duyduğu enerji gereksinimlerini karşılamak, dünyayı daha yaşanılabilir bir hale getirmek için katı atıklardan yararlanılmalıdır. Günümüzde katı atıkların geri kazanımı ve katı atığın organik kısmından enerji eldesi çalışmaları önem kazanmaktadır. Organik katı atıkların anaerobik (havasız) ortamda arıtılması ile hem biyogaz oluşumu ile enerji elde edilmekte hem de bu atıklar yüksek verimi olan gübrelere dönüştürülmektedir. Böylece katı atıklardan, enerji elde edilmekte ve geri kazanım sonucu çevre kirliliğinin önüne geçilmektedir. Özellikle son yıllarda fosil yakıtlardan elde edilen enerjinin tükenmek üzere olması ve bu yakıtların çevreye verdiği zarar dolayı katı atıklardan elde edilen biyogaz gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini arttırmaktadır.

Katı atığın, atık akımı olarak görülmesi yerine birçok ürünün geri kazanabileceği değerli bir kaynak olarak düşünülmesi, atık oluşumundan son bertarafa kadar bütün kademeleri içine alan entegre bir katı atık yönetiminin unsurlarını ve bunların birbirleri ile ilişkilerinin çok iyi bilinmesini zorunlu kılmaktadır. Bu nedenle sürdürülebilirlik açısından da büyük öneme sahip kompost ve geri kazanım uygulamaları (maddesel, termal veya biyogaz), 1980'lerin sonundan itibaren giderek önem kazanmaktadır (Sezer, 2010).

Ülkemizde günde yaklaşık 70 bin ton çöp üretilmektedir. Türkiye'de çöp miktarının yaklaşık % 15–20'sini geri kazanılabilir nitelikli atıklar oluşturmaktadır ve günde kişi başına bir kg evsel katı atık üretilmektedir. Üretilen evsel katı atık miktarının yaklaşık %50'sini organik atıklar, % 25'ini geri dönüşüme uygun maddeler ve %25'lik kısmı değerlendirilemez atıklar oluşmaktadır (Arıkan, 2008). Katı madde içeriği yüksek olan organik katı atıklar, daha düşük katı maddeli atıklarla (arıtma çamurları, hayvan atıkları vb.) karıştırılarak birlikte anaerobik olarak arıtılabilir.

Birlikte arıtım ile substrat madde içerisindeki toksik bileşenler seyreltilebilir, nutrient dengesi sağlanabilir, biyolojik olarak parçalanabilir maddenin organik yüklemesi arttırılabilir ve çürütücü hacminin her ünitesi için daha iyi verim elde edilebilir.

Ülkemizde hayvancılık faaliyetlerinin ekonomik katkısı göz önüne alındığında, hayvancılığın yapıldığı bölgelerde ayrı bir önem kazanmaktadır. Özellikle kırsal kesimlerde her geçen gün artan büyükbaş hayvan sayısına bağlı olarak büyükbaş hayvan atık miktarında artış gözlenmektedir. Hayvancılığın yapıldığı bölgelerde hayvan atıkları büyük sorun yaratmakta ve bu nedenle hayvan atıklarının bertarafı ayrı bir önem kazanmaktadır. Ülkemizde hayvan atıklarının bertaraf yöntemi olarak yakma ve atığın gübre olarak kullanması gibi küçük çaptaki uygulamalar göze çarpmaktadır. Söz edilen bu yöntemler atıkların tamamının bertarafı için yeterli olmamaktadır. Hayvan atıklarının yüksek konsantrasyonlarda amonyak içermesi sebebi ile bu atıklar yüksek tamponlama kapasitesine sahiptir (Coşkun ve diğ. 2010). Hayvan atıklarının katı madde içeriği domuz çiftliği atıklarında %3,5 KM, büyükbaş hayvan atıklarında %6-9 KM arasında değişmektedir. Bu atıklar mikrobiyolojik çoğalma için gerekli nütrientler bakımından da zengin olup, tarımsal değeri çok yüksektir (Öztürk, 2007). Anaerobik arıtma teknolojisinin yüksek performansı, düşük maliyeti, bir yan ürün olarak enerji elde edilmesi ve düşük miktarda çamur üretimi gibi avantajları ile büyükbaş hayvan atıklarının bahsedilen özellikleri göz önüne alındığında anaerobik arıtım ile hayvan atıklarının bertarafı için etkin bir yol olarak gösterilebilmektedir.

Hayvan atıkları tek başlarına arıtıldığında metan üretim verimi düşük olmaktadır. Bu durumun temel nedeni katı madde içeriği ve atığın içerisindeki yüksek ligno-selülozik madde içeriğidir. Ligno-selülozik lifler anaerobik ayrışmaya karşı çok dayanıklıdır ve reaktörden çürütülmeden çıkarlar. Çürüme verimini arttırmak için anaerobik arıtma öncesi, ayrışamayan bu maddeler için bir ön arıtma (hidroliz) yapılabilmektedir.

Bu nedenler göz önüne alındığında büyükbaş hayvan atıklarının arıtılması amacıyla anaerobik arıtma yönteminin kullanılması son zamanlarda yaygınlaşan bir yöntem olarak uygulanmaktadır.Birçok ülke için düzenli depolamadaki alan sıkıntısı, kontrol edilemeyen gaz ve sızıntı suyu emisyonları nedeniyle basit bir atık bertaraf yöntemi olmaktan çıkarak entegre arıtma yöntemlerinin birarada değerlendirildiği kompleks yönetim sistemine geçiş yapılmaya başlanmıştır (Hartman ve Ahring, 2005).

Anaerobik çürütme prosesi, oluşan düşük miktardaki çamur, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilen biogaz oluşumu, oluşan gazın yüksek kalorifik değerinin olması, az enerji tüketimi, az alan gereksinimi, düşük yatırım maliyeti gibi çeşitli avantajları bulunan bir arıtma yöntemidir (Gosh ve Pohland, 1974). Anaerobik biyolojik arıtma yöntemi düşük işletme maliyeti ve organik atıklardan sağladığı enerji geri kazanımı nedeniyle cazip bir arıtma yöntemidir (Lettinga ve diğ., 1979; Jetten ve diğ., 1997; Lettinga, 2005). Tek kademeli anaerobik sistemlerde tüm reaksiyonlar tek bir tankta gerçekleşirken iki kademeli sistemlerde iki tankta gerçekleşmektedir. İki kademeli sistemler organik yüklemedeki değişkenliklere karşı daha iyi dengeleme ve koruma sağlamaktadır (Weiland, 1992). İki kademeli sistemlerin kullanım amacı anaerobik arıtma sürecinin farklı adımlarında gerçekleşen reaksiyonlarını, ayrı ayrı reaktörlerde optimize etmektir, böylece reaksiyon hızı ve biyogaz miktarı arttırılabilir (Ghosh ve diğ., 1999).

Birinci reaktörde hız sınırlayıcı kademe olan hidroliz-asidifikasyon reaksiyonları, ikinci reaktörde ise yavaş mikrobiyal büyümenin hız sınırlayıcı olduğu asetojenesis ve metanojenesis reaksiyonları gerçekleşir (Liu ve Ghosh, 1997; Palmowski ve Müller, 1999). Bu iki ana kademe farklı reaktörlerde gerçekleştiğinden, metan üretiminin gerçekleştiği ikinci reaktörü yüksek biyokütle konsantrasyonlarında ve yüksek çamur yaşlarında çalıştırmak mümkündür (Weiland, 1992; Kübler ve Wild, 1992).

1.2 Tezin Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmada katı atık kirliliği açısından büyük öneme sahip yemekhane atıklarının ve büyükbaş hayvan atıklarının birlikte termofilik ve aşırı termofilik ortamda anaerobik olarak arıtılması incelenmiştir. Arıtmanın performansı, gaz üretim süreci ve değişik katı atık karışım oranlarında performans izlemesi takip edilmiştir.

Bu çalışmada amaç; aşırı termofilik sıcaklıkta (70^0C) ve termofilik sıcaklıkta (55^0C) anaerobik ortamda büyükbaş hayvan atığı ve yemekhane atığının belirlenen değişik yükleme oranlarında birlikte arıtımının incelenmesi, biyohidrojen ve biyometan üretim performanslarının iki kademeli (biyohidrojenden biyometan) ve tek kademeli (sadece biyometan) olarak belirlenmesi ve karşılaştırılması ve iki farklı sıcaklıkta biyometan üretiminin değerlendirilip arıtma ve performans için en uygun şartların belirlenmesidir. Bu amaçla, aşı/substrat oranı sabit tutulup, farklı katı madde

oranlarında havyan ve yemekhane atıkları birlikte arıtılarak sistemin performansı incelenmiş, en uygun katı madde oranının saptanması amaçlanmıştır. Ayrıca çalışmanın ileriki aşamalarında hayvan ve yemekhane atıklarının katı madde oranları sabit tutulup, aşı/substrat oranları değiştirilerek sistemin performansı incelenmiş ve en uygun aşı/substrat oranının saptanması amaçlanmıştır. Reaktörlerin çalıştırıldığı süre boyunca alınan numuneler analiz edilerek ve çıkan biyogaz analiz edilerek performans değerlendirmesi yapılmıştır.

Konuyla ilgili çalışmalar kapsamında kullanılan katı atık türü olan yemekhane ve büyükbaş hayvan atıkları için karakterizasyon çalışması yapılmıştır. İki kademeli ve tek kademeli anaerobik biyolojik arıtma uygulanan atıklar sistemlere verildikten ve sistemler stabil hale geldikten sonra yarı kesikli olarak beslemeler yapılmıştır ve çıkış numuneleri alınarak bu numunelerde çeşitli parametre izlemeleri yapılmıştır. Çalışmaya esas olan bir adet tek kademeli aşırı termofilik biyometan, bir adet tek kademeli termofilik biyometan ve iki adet iki kademeli aşırı termofilik biyohidrojen –termofilik biyometan reaktörlerinde ayrıca üretilen gaz miktarları periyodik olarak kayıt edilmiş ve gaz içerikleri belirlenmiştir. Her reaktör için işletme süreci reaktör içi katı madde bakımından 3 ayrı döneme ayrılmış ve incelenmiştir. Böylece laboratuvar ölçekli çalışmanın ana unsurları ortaya çıkarılmıştır.

Çalışmaya paralel olarak reaktörlerde 1. ve 2. dönemlerde iki kere çevrimiçi çalışma yapılmış ve iki besleme süresi arasında reaktörlerde gaz üretim performansı ve çeşitli parametrelerin zamana bağlı değişimi gözlemlenmiştir.

Rutin reaktör çalışmaları devam ederken son olarak da farklı aşı/substrat ve farklı yemekhane atığı-hayvan atığı oranlarında serum şişelerinde her reaktörün kendi aşısı için biyogaz üretim hızı ve potansiyeli belirlenmesi amacıyla çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada biyogaz üretimi bakımından en uygun şartların belirlenmesi amaçlanmıştır.

Sonuç olarak; yemekhane atığı ve büyükbaş hayvan atıklarının birlikte laboratuvar ölçekli reaktörlerde farklı sıcaklık şartlarında arıtılmasıyla biyohidrojen ve biyometan eldesi konusuyla ilgili önemli bulgular elde edilmiştir.

2. ORGANİK KATI ATIKLAR

Katı atık; üreticisi tarafından atılmak istenen ve toplumun huzuru ile özellikle çevrenin korunması bakımından, düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken katı maddeler ve arıtma çamurundan oluşmaktadır (Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, 1995). Katı atıklar genel olarak; evsel atıklar, mezbaha ve ahır atıkları, bahçe atıkları, iri ve hurda çöpler, cadde süprüntüleri, sanayi atıkları, enkaz ve toprak olmak üzere ayrılmıştır. İçerisinde organik karbon bulunan ve okside olabilen bileşiklerden oluşan maddelere organik madde denir (Van Haandel ve Lettinga, 1994). Organik katı atıkların % 40'dan fazlası biyolojik yollarla kolay parçalanabilir organik maddelerden oluşmaktadır (Björnsson, 2000).

2.1 Evsel Organik Katı Atıklar

Şehirleşme ile birlikte katı atık oluşumu hızla artmakta, evsel ve endüstriyel katı atık yönetimi konusu günümüzde en önemli çevre konularından biri haline gelmektedir. Ülkemizde günde yaklaşık 70 bin ton çöp üretilmektedir. Türkiye'de çöp miktarının yaklaşık % 15–20'sini geri kazanılabilir nitelikli atıklar oluşturmaktadır. Türkiye'de günde kişi başına bir kg evsel katı atık üretilmektedir. Evsel katı atık miktarının yaklaşık %50'sini organik atıklar, % 25'ini geri dönüşüme uygun maddeler ve % 25'lik kısmı değerlendirilemez atıklardan oluşmaktadır. Evsel katı atıkların bertarafında genellikle karışık olarak toplanan atıklar düzensiz olarak depo alanlarına taşınmaktadır. Depo alanlarına taşınan atıkların değerlendirilebilir olanları çok basit ve sağlıksız şartlar altında satılmak amacıyla ayrılmaktadır. Kalan organik atıklar ve değerlendirilemeyen atıklar ise depolanmaktadır (Arıkan, 2008). Düzensiz depolama sonucu yeraltı ve yüzey suları kirlenmekte, kötü kokulara, sera etkisine, yangınlara neden olmaktadır. Sinek üremesi gibi problemler ortaya çıkararak burada beslenen kuş ve diğer hayvanlar bulaşıcı hastalıkların yayılmasına neden olmaktadır (Arıkan, 2008).

Türkiye'de depolama tesislerine gönderilen evsel katı atıklar içerisindeki organik atıkların ayrılarak kompost ve/veya biyometan tesislerine yönlendirilmesi AB

hedeflerinin sağlanması açısından büyük önem taşımaktadır. Evsel katı atığın organik kısmının anaerobik arıtımı, yenilenebilir enerji geri kazanımı ve atığın stabilizasyonunu sağlaması nedeniyle, özellikle Avrupa'da gün geçtikçe önem kazanmakta olup Türkiye için de oldukça cazip bir arıtma yöntemi haline gelmektedir.

Rao ve diğerleri 2000 yılında Hindistan - Indora'nın organik atık oranı zengin olan evsel organik katı atıklarından biyogaz üretim veriminin 429- 568 m^3/ton-UKM, en yüksek ise 661 m^3/ton-UKM olduğunu bildirmişlerdir. Evsel organik atığın kalorifik enerji değeri ise 5,04 kwh/ton-UKM'dır. Rao ve ark. yaptıkları deneyler sonucunda evsel atıkların yüksek potansiyelli biyoenerji kaynağı olduğunu ve biyogaz üretiminde faydalı olduğunu ispatlamışlardır.

Katı atığın, atık akımı olarak görülmesi yerine birçok ürünün geri kazanabileceği değerli bir kaynak olarak düşünülmesi, atık oluşumundan nihai bertarafa kadar bütün kademeleri içine alan entegre bir katı atık yönetiminin unsurlarını ve bunların birbirleri ile ilişkilerinin çok iyi bilinmesini zorunlu kılmaktadır. Bu nedenle sürdürülebilirlik açısından da büyük öneme sahip kompost ve geri kazanım uygulamaları (maddesel, termal veya biyogaz), 1980'lerin sonundan itibaren giderek önem kazanmaktadır.

Farklı evsel organik katı atık türlerinin anaerobik arıtılması ile ilgili birçok çalışma literatürde bulunmakla birlikte bu farklı türlerdeki arıtılabilirlik performansını değerlendirebilmek mümkün olmaktadır. Farklı oranlarda birleştirilmiş evsel organik katı atık karışımlarının termofilik ve yarı kuru şartlarda tek kademeli anaerobik arıtımı incelenmiştir (PAVAN ve diğ., 2000). $3m^3$ ve $1m^3$'lük pilot ölçekli tam karışımlı reaktörlerde, Çizelge 2.1'de karakterizasyonu görülen evsel organik katı atık türleri anaerobik şartlarda arıtılmıştır.

Çizelge 2.1 : Çalışmalarda kullanılan evsel organik katı atık türlerinin özellikleri.

Parametre	MA-EOKA (*)	KA-EOKA (**)
TKM (g/kg)	647,2	163,9
TUKM (%TKM)	46,5	90,6
TKOİ (kgO_2/kg)	0,5	1,1
N (%TKM)	1,4	2,1
P (%TKM)	1,9	2,1

* 45 numunenin ortalaması, ** 115 numunenin ortalaması

5 set halinde yapılan deneysel çalışmanın sonuçları Çizelge 2.2'de özetlenmektedir. İşletme şartları sıcaklık bakımından her set için 55-56^{0}C arasında tutulmuştur. Deneysel çalışmada, her sette arıtılan atık içerisindeki katı atık- evsel organik katı atık oranı arttırılmaktadır. Besi maddesi karakterizasyonu incelendiğinde, substratın UKM içeriğinin içerisindeki KA-EOKA oranı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Reaktöre beslenen atık içerisindeki KA-EOKA oranı arttıkça spesifik biyogaz üretimi 0,32 m^3/kg-UKM beslenen (Set 1)'den 0,78 m^3/kg-UKM beslenen (Set 5)'e yükselmektedir (Çizelge 2.2).

Set 3'te hidrolik bekletme süresi 11,6 gün olup, organik yükleme hızı 12,1 kgTUKM/m^3.gün'dür. Sistemde gözlenen yüksek gaz üretim hızı ve özgül gaz üretim hızlarına rağmen, Set 3'de sistemin maksimum organik yükleme kapasitesine ulaşılmaktadır. Set 3'de reaktör içerisindeki TUA konsantrasyonu 6,3 g HAc/L olup, bu konsantrasyonun büyük bir kısmı propiyonik asitten kaynaklanmaktadır (3,5 g HAc/L). Bu durum, sistemin aşırı yüklendiğinin bir göstergesidir (Çizelge 2.2) (Pavan ve diğ., 2000).

Set 4'de sadece KA-EOKA arıtılmasına rağmen, organik yükleme 6 kgUKM/m^3.gün'e düşürüldüğünden dolayı reaktör içerisindeki TUA konsantrasyonu 1,4 g HAc/l olmaktadır. Set 4'te hidrolik bekletme süresi 11,2 gündür. Ayrıca Set 4 yaz mevsiminde gerçekleştiğinden dolayı, substrat besleme tanklarındaki atık, sıcaklık ve uzun bekleme süresinin de etkisiyle bir miktar hidroliz olmuş olabilir ve bu yüzden sistem 2 kademeli konfigürasyona yaklaşmış olabilir.

Bu çalışmalardan elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir:

Orta derecede kolay ayrışabilir substratlar (UKM/KM $\leq$ 0,7) 12 günlük hidrolik bekleme süresi ve 12 kg $UKM_{beslenen}/m^3$.gün'e kadar olan organik yüklemelerle termofilik ve yarı kuru olarak tek kademeli anaerobik sistemlerde arıtılırsa yüksek reaksiyon verimleri (SGÜ = 0,5 m^3/kg $UKM_{beslenen}$, GÜH = 6 m^3/m^3.gün) elde edilebilir.

Kolay ayrışabilir substratların (UKM/KM > 0,7) arıtımında, organik yükleme hızının 6 kg $UKM_{beslenen}/m^3$.gün değerlerinin üzerine çıkılması tavsiye edilmez.

KA-EOKA yalnız başına arıtılacaksa, 2 kademeli sistemlerin kullanılması daha yararlı olur. Bu sayede daha yüksek organik yüklemeler yapılabilir.

Çizelge 2.2 : Çalışma süresince yürütülen işletme şartları ve elde edilen sonuçlar

Set	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**
KA-EOKA (%TS)	0	15	30	50	100
İşletme Şartları					
T (^{0}C)	56,2	55,5	55,9	55,7	55,1
Hidrolik Bek. Süresi (gün)	11,7	12,5	11,6	11,2	11,8
OYH (kgTUKM/m^3.gün)	9,7	7,5	12,1	12,6	6
Verim					
GÜH (m^3/m^3.gün)	3,1	3,1	5,9	6,2	4,9
SGÜ (m^3/kgTUKM.gün)	0,32	0,42	0,49	0,5	0,78
TUKM giderimi (%)	37,3	42,8	59,3	57,9	82,2
KOİ giderimi (%)	34,8	44,2	47,4	53,2	79,8
Atık Karakterizasyonu					
TKM (g/kg)	252,5	140,3	202,2	185,9	98,2
TUKM (%TKM)	45,6	65,3	69,3	75,8	81,9
Çözünmüş KM (%TKM)	7,4	17,5	26,5	37	41,7
TKOİ (gO_2/kg)	140	117,8	192,5	177,8	95,1
$KOİ_{çöz}$ (gO_2/kg)	21,6	16,8	43,9	51,3	33,4
TUA (gHAc/L)	13	15,5	7,8	8,9	7,6
pH	6,4	5,7	5,2	4,4	4,4
Reaktör Karakterizasyonu					
TKM (g/kg)	142,4	82,1	86,6	96,7	52,1
TUKM (%TKM)	54,2	53,7	54,3	55,2	55,4
Çözünmüş KM (%TKM)	5,5	14,6	14,2	17,2	24,6
TKOİ (gO_2/kg)	99,1	55,9	58,3	66,4	31,9
KOİçöz (gO_2/kg)	5,3	4,8	5,7	14,1	5
TUA (gHAc/L)	0,4	1,3	1,8	6,3	1,4
pH	7,6	7,6	7,8	7,8	7,9
Alk(4) ($gCaCO_3$/L)	10	7,9	10,8	15,8	10,7
NH_4-N (mg/L)	806	826	1150	2750	1200

GÜH: Gaz üretim hızı, SGÜ: Spesifik gaz üretimi, OYH: Organik yükleme hızı

2.1.1 Yemekhane atıkları

Evsel katı atıkların önemli bir kısmını organik maddeler oluşturmaktadır. Evsel atıklardan ise mutfak atıkları, yemek atıkları organik atık grubuna girmektedir. Özellikle üniversitelerin, büyük şirketlerin, restoranların yemekhanelerindeki ve yemek bölümündeki atıklar çevreyi kirletmektedir ve bu atıkların yenilenebilir enerji eldesi kapsamında havasız (anaerobik) olarak arıtılması hususu önem kazanmaktadır. Yapılan çalışmalar yemekhane atıklarının organik madde içeriğinin yüksek olduğunu ve havasız (anaerobik) arıtımda çok etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca yemekhane atıklarının özellikle büyükbaş hayvan atıklari gibi diğer atık türleriyle birlikte arıtımında, arıtmayı performansını arttırıcı etkisi olduğu yapılan çalışmalarla da bilinmektedir.

2.2 Hayvansal Atıklar

Hayvansal katı atıklar gübre olarak veya kurutulduktan sonra yakıt kaynağı şeklinde tarih boyunca kullanılmıştır. Geçtiğimiz yıllardaki çiftlik kapasitelerinde ve dolayısıyla gübre miktarlarındaki büyük artışlar nedeniyle gübreden kaynaklanan çevre problemleri gündeme gelmiştir. Hayvan atıklarından kaynaklanan çevre sağlığı sorunları bazı endüstriyel atıklar dolayısıyla oluşan problemler kadar zararlı olabilmektedir. Özellikle yüzey sularının alıcı ortama drenajı, tarımdan dönen sular ve hayvan atıklarının nihai depolama alanı olarak kullanılan araziler su kirliliğinin başlıca kaynakları olarak ortaya çıkmaktadır. Fosil yakıtların azalması dolayısıyla karşılaşılması olası enerji krizi hayvan atıklarından kaynaklanan çevre problemleri ile birlikte düşünüldüğünde ise her iki olgunun ileriye yönelik olarak birlikte ele alınmasının avantajlı olduğu görülmüştür. Hayvan atıkları için çevresel açıdan kabul edilebilir bertaraf yöntemleri büyük ölçekte biyokütle-enerji dönüşüm sistemi olarak dikkate alındığında bu atıklardan enerji elde edilmesi ve ayrıca yan ürün şeklinde besin değeri olan gübre elde edilmesi de mümkün olmaktadır (Tübitak, 2001).

Fosil yakıtların tükenme sürecine girdiği günümüzde hayvan atıklarının enerji potansiyelinden dünya ölçeğinde çeşitli boyutlarda gelişmekte olan ve gelişmiş ülkeler tarafından yararlanılmaktadır. Uygulanan teknolojiler ile hayvan atıklarının çevreye olan etkilerini minimum düzeye indirilirken enerji elde etmek, hayvan atıklarının gübre veya toprak şartlandırma özelliklerinden de yararlanmak mümkün olmaktadır. Hayvan atıklarından bahsedilen şekilde yararlanma günümüzde birçok ülkede sürdürülebilir kalkınmanın vazgeçilmez bir unsuru, bir politikası olarak benimsenmiştir.

Hayvan atıklarından enerji eldesinde ve bu atıkların çevre ve ekonomi üzerindeki olumsuz etkilerini önlemede etkili metodlardan biri anaerobik arıtmadır. Anaerobik arıtma sayesinde hayvan atıklarının gelişigüzel depolanmasıyla oluşan hidrojen sülfür gibi koku verici gazların oluşumunun da önlenmesi sağlanır.

2.2.1 Büyükbaş hayvan atıkları

Hayvansal katı atıklar içinde büyükbaş hayvan atıklarının anaerobik arıtımda değerlendirilme oranı oldukça yüksektir. Günümüze kadar sığır yetiştiriciliği, süt ineği besiciliği yapılan çiftliklerin hayvan atıklarının anaerobik arıtımı hakkında çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Liu ve diğerlerinin 2009 yılında büyükbaş hayvan atıklarıyla anaerobik arıtımı inceledikleri bir çalışmada termofilik ortamda pH değerinin 7,5-7,8 arasında tutulduğu belirtilmiştir. pH kontrolü 1N HCl eklemesiyle gerçekleşmiştir. Proses, tam karışımlı sürekli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör çalışma hacmi 1,5 litredir. Yapılan çalışmaya göre büyükbaş hayvan atığının tek başına arıtıma tabi tutulduğu durumla evsel çöplerle birlikte arıtıma tabi tutulduğu durum performansı değerlendirilmiştir. Sonuç olarak; büyükbaş hayvan atığının birlikte arıtımda daha iyi performans verdiği, arıtımı olumlu yönde etkilediği kararına varılmıştır.

Singh ve diğerleri (1984) sığır atığından farklı katı konsantrasyonlarında biyogaz elde eden günlük 25 g/L beslemeli çürütücülerde 20 günde 30^0C'de metan gazı üretimini ve verimini ölçmüşlerdir. Toplam katısı % 9 olan katı atıktan, metan gazı üretimini 620 mL, verimini ise 163 m^3/ton-UKM ölçmüşlerdir. Toplam katısı % 2,25 olan katı atıktan metan gazı üretimini 140 mL, verimini ise 37 m^3/ton-UKM ölçmüşlerdir. Çizelge 2.3'te farklı katı konsantrasyonlarında çürütücülerin performansları verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Farklı katı konsantrasyonlarında çürütücülerin performansları (sabit yükleme hızı 3,8 UKM/L/gün.

Ort. Toplam Katı(%)	Bekletme Zamanı (gün)	Parçalanma yüzdesi			Gaz Üretimi	
		Toplam Katı	Uçucu Katı	Selüloz	Günlük (mL)	m^3 / ton UK
2,25	5	17,4	20,6	21,5	140	37
4,5	10	21,2	23,3	14,9	440	115
6,75	15	24,4	25,7	23,1	530	139
9	20	27,8	29,7	32,9	620	163
13,5	30	36,1	38,2	41,8	600	157
18	40	33,9	35,8	32,0	530	139

3. ORGANİK KATI ATIKLARIN ANAEROBİK (HAVASIZ) ARITIMI

Anaerobik (havasız) arıtma, mikroorganizmaların organik atıkları, serbest oksijensiz bir ortamda, metan, karbondioksit, hücresel ve diger organik maddelere çevirdigi, çok adımlı biyokimyasal reaksiyonlardan oluşan biyolojik bir prosestir (İleri, 2000; Ubay, 1993) .

Bu prosesin ilk adımında polisakkarit, karbonhidrat, protein, lipid gibi polimerik yapıdaki kompleks organik maddeler hücre dışı enzimler tarafından daha küçük boyutta ve hücre zarından geçebilecek şekildeki çözünebilir ürünlere dönüştürülmektedir. Nispeten basit ve çözünebilir yapıdaki bu bileşikler fermentasyon veya anaerobik oksidasyonla kısa zincirli yağ asitleri, alkoller, karbondioksit, hidrojen ve amonyağa dönüştürülmektedir. Asetat dışındaki kısa zincirli yağ asitleri ise asetat, hidrojen ve karbondioksite dönüştürülmektedir. Prosesin son safhasında asetatın parçalanması veya H_2 ile CO_2'nin sentezi yoluyla CH_4 üretimi gerçekleştirilmektedir (Ubay, 1993).

Havasız arıtma farklı mikroorganizma gruplarının rol aldığı oldukça kompleks bir biyokimyasal süreçtir. Bununla birlikte genelde asit bakterileri ve metan bakterileri olan başlıca 2 grup bakterinin esas görevi üstlendiği bilinmektedir Bu iki grup da kendi içinde her biri ikişer şekilde alt gruba ayrılmaktadır (Öztürk, 1999) .

Çizelge 3.1 : Başlıca anaerobik mikroorganizma grupları (Öztürk, 1999)

Asit Bakterileri	Bütirik ve propiyonik asit üretenler
	Asetik asit üretenler
Metan Bakterileri	Asetik asit kullananlar
	Hidrojen kullananlar

Anaerobik bakteriler inert parçacıklara veya birbirlerine tutunarak oluşturdukları kümeler halinde bulunmaktadırlar. Böylece kolonileşme bakterilere simbiyoz ortam

açısından iyi bir ortam sağlamaktadır (Ülkü, 2006). Yapılan çalışmalara bağlı olarak gözlemlenen şudur ki; anaerobik mikroorganizmalar üç yıldan daha fazla süre kadar beslenmeden granüler yapılarını koruyabilmekte ve metan üretme etkinliğini yeniden sağlayabilmektedir (Wu ve diğ., 1995). Saklanan granüllerin anaerobik metabolik aktivitelerini etkileyen en önemli faktörler; havaya maruz kalma, muhafaza süresinin uzunluğu ve muhafaza sıcaklığı olarak sayılabilmektedir (Wu ve diğ., 1995).

Anaerobik arıtmada polimerik bileşiklerden metan gazı oluşumuna kadar gerçekleşen dönüşümler Çizelge 3.2'de verilmektedir.

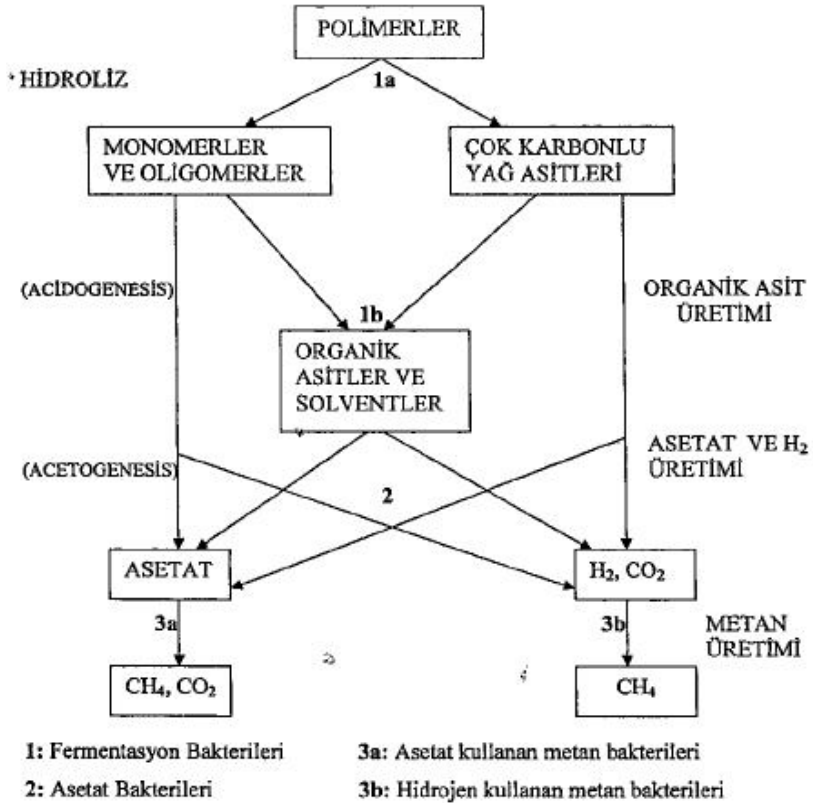
Çizelge 3.2 : Anaerobik arıtmada polimerik bileşiklerden metan gazı oluşumuna kadar gerçekleşen dönüşümler (İleri, 2000; Metcalf&Eddy, 2003).

Reaksiyona giren ürünler	**Mikroorganizmalar**	**Reaksiyon sonucu oluşan ürünler**
Proteinler Yağlar Nişasta Selüloz	Hidrolizi gerçekleştiren mikroorganizmalar	Aminoasitler Yağ asitleri, Gliserin Glükoz Dextroz
Karbonhidratlar Aminoasitler Yağ asitleri Alkoller	Asit oluşturan mikroorganizmalar	Valerik asit Bütirik asit Propiyonik asit Laktik asit Etanol
Valerik asit Bütirik asit Propiyonik asit Laktik asit Etanol	Asetik asit oluşturan mikroorganizmalar	Asetik asit CO_2 H_2
Asetik asit Organik asitler Alkoller CO_2 H_2	Metan oluşturan mikroorganizmalar	$CH_4 + CO_2$

Anaerobik parçalanmayla metan gazı elde edilir. Metan gazı oluşum reaksiyonlarında hidrojen, formik asit, karbon monoksit, metanol, metilamin ve asetattan metan gazı oluşmaktadır (Metcalf&Eddy, 2003; Juanga, 2005). Anaerobik arıtma basamaklarında metan gazı oluşum süreci gösterilmektedir.

3.1 Anaerobik Arıtma Basamakları

Anaerobik arıtma basamakları aşağıda Şekil 3.1'deki gibi özetlenebilir:



Şekil 3.1: Anaerobik arıtma basamakları (Ülkü, 2006).

1. Çözünmemiş biyolojik olarak giderilebilen polimerlerin hidrolizi

2. Şeker ve aminoasitlerin fermantasyonu

3. Uzun zincirli yağ asitlerinin ve alkollerin anaerobik oksidasyonu (β oksidasyonu)

4. Uçucu yağ asitleri gibi ara ürünlerin anaerobik oksidasyonu

5. Asetatın metana dönüşümü (Asetatın dekarbonizasyonu)

$$CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_4 + HCO_3^-$$

6. Hidrojenin metana dönüşümü

$$CO_2 + 4H^+ \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Karmaşık makro moleküllerin transferi mikroorganizmalar aracılığıyla olmaktadır. Anaerobik arıtmada yüksek molekül ağırlıklı katı ve çözünmüş organik maddelerin parçalanması dört farklı basamakla gerçekleşmektedir. Bunlar hidroliz, asit üretimi(asidojenesis), asetat üretimi (asetojenesis) ve metan üretimi (metanojenesis)

olarak adlandırılırlar (Van Haandel ve Lettiga, 1994; Mata-Alvarez, 2003; Arıkan, 2008).

3.1.1 Hidroliz

Karmaşık yapıdaki moleküllerin fermantasyon bakterileriyle hidrolize olabilen çözünebilir bileşiklere daha sonra basit yapılı moleküllere dönüştürülmesine hidroliz adı verilmektedir (Van Haandel ve Lettiga, 1994). Anaerobik çürütmede ilk adım olan enzimatik hidrolizde, polimerik yapıdaki organik maddeler hücre dışı enzimler tarafından hücre zarından geçebilecek ve mikroorganizmalarca kullanılabilecek daha basit yapıdaki çözünmüş ürünlere dönüştürülür (Mata-Alvarez 2003; Van Haandel ve Lettiga, 1994). Hidroliz basamağında hidroliz bakterileri rol almaktadır. Hidroliz oldukça yavaş bir süreçtir, özellikle yağlar, lignin ve bazı selüloz gibi yavas hidrolize olan maddeler içeren atıkların havasız arıtımında hidroliz, hız sınırlayıcı bir faktör olabilmektedir (Öztürk, 1999 ve Yıldız, 2007). Reaksiyon hızını etkileyen en önemli faktörler pH, sıcaklık ve çamur yaşı (mikroorganizma bekletme süresi)dır (Öztürk, 1999). Hidrolik bekletme süresi yeterli olmadığında organik maddeler tam olarak hidrolize olamaz. Dolayısıyla bir sonraki safhada asit bakterilerinin uçucu asitlere dönüstürmek üzere ihtiyaç duydugu basit yapılı organik maddelerin miktarı yetersiz olmuş olur. Bu da zincirleme olarak daha az organik madde giderimine ve daha az metan üretimine sebebiyet verir (Coşkun, 2006). Karbonhidratlar, proteinler ve lipidler olmak üzere, kimyasal bileşimleri açısından üç tür kompleks organik madde bileşeni vardır. Anaerobik arıtma açısından değerlendirildiğinde organik katı atıklar polisakkaritler, lignin, proteinler, azotlu bileşikler ve lipidler olmak üzere 5 farklı grupta ele alınırlar (Sezer, 2010). Bu grupların her birini hidrolizleri açısından değerlendirme şöyledir: Polisakkaritler, selüloz, hemiselüloz ve pektinleri ihtiva etmektedirler (Öztürk, 2007). Selüloz, kimyasal ve fiziksel yapısından dolayı çok zor hidrolize olur. Bazı protozoa ve bakteri türlerinin (Clostridium gibi) selülozları fermente olabilen dimer sellobiyozayı hidrolize ettiği bilinir. Selülozik atıkların anaerobik mikrobiyolojik parçalanmasında, hidroliz safhası tüm prosesin reaksiyon hızını sınırlayıcı basamağıdır (Demir ve diğ., 2000). Hemiselüloz ve pektinler, selülozun aksine belirsiz yapıdaki maddelerin heterojen karışımlarıdır ve muhtelif çözücülerdeki çözünürlükleri ile ayırt edilirler. Polisakkaritler genel olarak havasız ortamda ayrışabilmektedir (Öztürk, 2007). Lignin, branşmanları çapraz olarak birbirine bağlanmış fenil propan türevlerinin kompleks polimeridir. Diğer

polimerlerden farklı olarak lignin aynı tip monomerlerin ardışık bağlanmış şekli olmayıp, farklı tip monomerlerden oluşur. Lignini oluşturan monomerler en az 5 farklı şekilde bir araya gelebilmekte ve bunlardan hiçbiri anaerobik olarak kolay hidroliz olmamaktadır (Öztürk, 2007).

Proteinler, yirmi kadar doğal aminoasitin polimeridir (Öztürk, 1999). Proteinler, proteazlar ve peptidaz enzimleri tarafından hidrolize edilir. Bu enzimler kısmen hücre duvarında kısmen de reaktör sıvısı içinde bulunurlar. Çözünebilir proteinler, çözünür olmayanlara göre çok daha hızlı hidrolize olurlar. Çözünür olmayan besi maddelerinin hidrolize edilebilmesi için mikroorganizmalar besi maddelerine yapışarak faaliyet gösterir (Demir ve diğ., 2000). Havasız fermentasyon öncesinde protein bünyesindeki azot, amonyak, asetat, propiyonat ve bütirat gibi belli başlı fermentasyon ürünlerine dönüştürülerek uzaklaştırılırlar (Öztürk, 2007).

Azotlu bileşiklerin fermentasyonu sonucu formik, asetik, propiyonik, laktik asit gibi yağ asitleri ve CO_2, H_2 gibi gazlar oluşmaktadır. Azotlu bileşik olarak bilinen en önemli azotlu bileşik hayvansal organik atık olan üredir ($CO(NH_2)_2$). Üre anaerobik bakterilerce amonyak ve karbondioksite parçalanır (Öztürk, 2007).

Yağlar (lipidler) suda çözünmeyen, ancak organik çözücülerde çözünebilen heterojen yapıdaki organik bileşiklerdir. Havasız şartlarda, lipaz olarak adlandırılan enzim lipidleri parçalayıp uzun zincirli yağ asitleri, galaktoz ve gliserol oluşturmaktadır. Uzun zincirli yağ asitlerinin anaerobik süreçlerle asetata dönüştürülmesi, sistemin gaz üretimi ve KOI giderimi bakımından sınırlayıcı durumdadır (Öztürk, 2007).

3.1.2 Asit üretimi (asidojenesis)

Asit üretimi basamağında hidrolize uğrayan çözünebilir organik moleküller asit oluşturan mikroorganizmalar vasıtasıyla valerik, bütirik, propiyonik, izobütirik, izovalerik asit gibi yağ asitlerine ve alkollere dönüştürülür (Öztürk, 1999; İleri, 2000; Fang, 2010; Van Haandel ve Lettiga, 1994). Asit üreten bakteriler metan üretenlere göre daha hızlı büyürler ve pH değişimine karşı çok fazla hassas değildirler. Asitojen bakteriler fakültatif anaeroblar (oksijen mevcudiyetinde de yaşayabilen), zorunlu anaeroblar veya her ikisinin karışımı olabilir (Demir ve diğ., 2000).

Asit üretim basamağı, kompleks organik bileşiklerin anaerobik arıtımında en hızlı basamak olarak kabul edilir (Vavilin ve diğ., 1996).

Çizelge 3.3: Asit oluşturan mikroorganizmalar ve oluşturdukları asitler (İleri, 2000).

Mikroorganizma	Asit
E. Coli, E aerogenes	Formik, asetik, butandiol, asetoin, CO_2, H_2
Clastridia	Valerik, bütirik, bütanol, aseton, CO_2, H_2
Propionibacteriae	Propiyonik, CO_2, H_2
Lactobacillus, Streptococcus, Leuconoctoc	Lactic, etanol, CO_2
Sacharomyces sp.	Etanol, CO_2

Asit üretim hızı metan üretim hızına göre daha büyük olduğu için, çözünmüş organik madde konsantrasyonundaki ani artış, asit üretiminin artması sonucu sistemde asit birikimine yol açmaktadır. Böyle bir durum bir sonraki adım olan metan üretimi safhasında inhibisyona sebep olabilmektedir. Asit üretimine paralel olarak, proteinlerin ve aminoasitlerin uçucu yağ asitlerine dönüşümü sırasında ortama amonyak salınır (Öztürk, 1999).

3.1.3 Asetat üretimi (asetojenesis)

Uzun zincirli yağ asitleri ve uçucu yağ asitleri, asetik asit üreten (asetojen) bakteriler tarafından asetat, CO_2 ve H_2'ye dönüştürülür. Uçucu yağ asitleri ve uzun zincirli yağ asitleri bu reaksiyonlarda elektron verici olarak görev yaparlar. Bu reksiyonların

elektron alıcısı hidrojendir. Reaksiyonların termodinamik olarak ürünler yönünde ilerleyebilmesi için ortamdaki hidrojen konsantrasyonunun düşük olması gerekmektedir. Hidrojen kullanarak metan üreten bakteriler ise H_2'yi elektron verici, CO_2'yi de elektron alıcı olarak kullanarak ortamdaki hidrojen konsantrasyonunu kontrol ederler. Bu nedenle asetat üretimi ve hidrojen kullanarak metan üretimi prosesleri birbirleriyle yakın ilişki içerisindedir. Termodinamik sebeplerden dolayı asetik asit bakterileri sadece H_2 kullanan mikroorganizmalar ile birlikte yaşarlar. Asetik asit bakterileri aynı zamanda H_2 üreten asetojenik bakteriler olarak da bilinmektedir (Sezer, 2010).

3.1.4 Metan üretimi (metanojenesis)

Metan üretimi yavaş bir süreçtir ve anaerobik çürütmede genellikle hız sınırlayıcı kademe olarak kabul edilmektedir. Metan, asetik asitin parçalanması ve/veya H_2 ile CO_2'nin sentezi sonucu üretilmektedir. Anaerobik reaktörlerde üretilen metanın yaklaşık olarak %30'u H_2 ve CO_2'den, %70'i ise asetik asitin parçalanmasından oluşmaktadır. H_2 ve CO_2'den metan üreten arkeler, asetik asit kullanan arkelere oranla çok daha hızlı çoğalmaktadır. Dolayısıyla ortamda yeterli H_2 ve CO_2 bulunduğu sürece, bu yolla CH_4 üretimi devam etmektedir (Öztürk, 1999)

Metan üretiminde iki grup metan üreten (metanojenik) organizma rol almaktadır. Birinci grup asetotrofik metanojenler olarak adlandırılır. Bu grup mikroorganizmalar asetatı, metan ve karbondioksite ayırırlar. Böylece asetotrofik metanojenler kompleks moleküllerin biyogaza dönüştürülmesine bağlı olarak genellikle hız sınırlayıcıdırlar (Van Haandel, 1994).

İkinci grup metanojenler, hidrojenotrofik metanojenler olarak adlandırılırlar. Bunlar da hidrojeni elektron verici, karbondioksiti ise elektron alıcı gibi kullanarak metan üretirler. Anaerobik proseslerdeki asetojenler olarak adlandırılan bakteriler de karbondioksiti kullanarak hidrojen ve asetik asit formuna okside edebilirler. Anaerobik çürütmede üretilen metanın çoğu asetik asitten oluştuğu için hidrojen kullanan metanojenler ikincil önem arz ederler (Arıkan, 2008).

Metan üreten bakteriler, fizyolojik yapıları gereği en etkili şekilde pH = 6,7-8,0 aralığında faaliyet göstermektedir. Grup halinde metan bakterilerinin kullanabilecekleri besin maddeleri oldukça sınırlı olup bunlar asetik asit, hidrojen ve tek karbonlu bileşiklerdir (Öztürk, 1999).

3.2 Anaerobik Arıtmanın Avantaj ve Dezavantajları

Anaerobik arıtmayla ilgili yapılan çalışmalar sonucunda bu arıtma şeklinin avantaj ve dezavantajları sıralandığında avantajlarının dezavantajlarına üstün geldiğini görmek mümkündür. Anaerobik arıtmanın avantajları düşünüldüğünde tercih edilebilirliği yüksektir.

Anaerobik arıtmanın avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

Avantajları;

- Daha az biyolojik çamur oluşturması
- Besi maddesi ihtiyacının düşük olması
- Havalandırma için enerji ihtiyacı olmaması
- Potansiyel enerji kaynağı olan metan üretimi
- Havalı arıtmaya göre 5-10 kat daha yüksek organik yüklerde etkili olması
- Anaerobik biyokitlenin aktivitesini kaybetmeden aylarca tutulabilmesi
- Meydana gelen çamurun oldukça stabil olması
- Tropik iklimlerde kullanma imkanlarının üstün olması
- Mekanik ekipman maliyetinin düşük olması
- Kapladığı alanın az olması

Yukarıda belirtilen avantajların yanı sıra anaerobik arıtmanın bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Özellikle atık türüne bağlı olarak değişebilen bir takım sıkıntılar meydana gelebilmektedir. Bu dezavantajlar şunlardır:

Dezavantajları;

-İşletmeye alma devresinin uzun olması

-Seyreltik ve karbonhidratlı atıklarda düşük alkalinitiye bağlı ilave alkalinite ihtiyacı

-Anaerobik ortamdaki metan fermantasyon bakterilerinin çok hassas organizmalar olmaları

-Sisteme dışarıdan ısı girdisinin olması

-Nitrifikasyon imkanı olmaması

-Düşük sıcaklıklarda arıtma hızının düşük olması (Öztürk, 1999; İleri, 2000).

3.3 Anaerobik Arıtmayı Etkileyen Faktörler

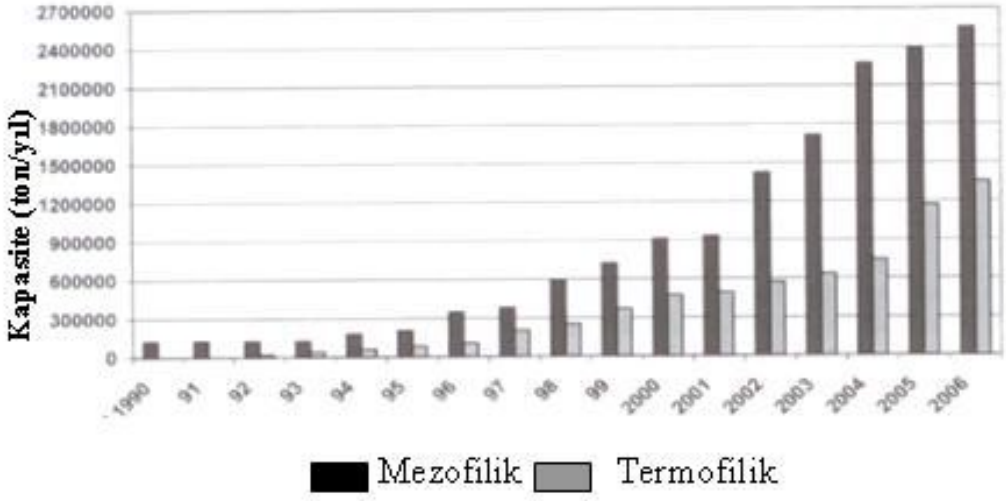
Anaerobik arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizma topluluğundan en yüksek şekilde faydalanabilmek için reaktörde optimum çevre şartlarının sağlanabilmesi gereklidir. Bu şartların sağlanabilmesi ve devamlılığının korunabilmesi için bazı temel faktörlere özellikle dikkat edilmesi gereklidir. Anaerobik arıtmaya etki eden başlıca faktörler sıcaklık, pH, hidrolik bekletme süresi, organik yükleme hızı, nütrientler ve toksisitedir.

3.3.1 Sıcaklık

Genel uygulamalara bakıldığında anaerobik arıtmada başlıca iki sıcaklık aralığı vardır. Bunlar literatürde mezofilik (25-40^{0}C) ve termofilik (50-60^{0}C) sıcaklık kademeleri olarak adlandırılır. Mezofilik reaktörde optimum sıcaklık 35^{0}C, termofilik reaktörde optimum sıcaklık ise 55^{0}C'dir. Termofilik sıcaklık 50–60^{0}C arasında olmasına rağmen gerekli bekletme zamanını azaltmak ve hidroliz safhasını hızlandırmak ve hidroliz oranını arttırmak için daha yüksek sıcaklıklarda da çalışmalar yapılır (Juanga, 2005). Nadir olarak aşırı termofilik sıcaklıkta (70^{0}C) çalışmalar yapılmıştır. Bu sıcaklık değerinde metan üretim performansıyla ilgili literatür çalışmalarına aşağıda yer verilmiştir.

Sıcaklık artışı ile biyokimyasal reaksiyonlar ve mikroorganizmaların büyümesi artmaktadır. Anaerobik canlılar, mezofilik ve termofilik şartlarda daha aktiftirler (Arıkan, 2008). Biyokimyasal reaksiyonlarda sıcaklık artışı ile metan üretim hızı artar. Mezofilik sıcaklıklara göre termofilik sıcaklıklarda biyokimyasal reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşir. Termofilik şartlarda mezofilik şartlara göre aynı hidrolik bekleme süresinde daha yüksek organik yükleme yapılabilir (Juanga, 2005). Biyoreaktörü termofilik şartlarda çalıştırmak için ilave ısıya ihtiyaç vardır. Yüksek sıcaklıkta çalışıldığı zaman serbest amonyak miktarının sıcaklık artışı ile arttığı unutulmamalıdır. Bu da biyoreaktör performansını olumsuz yönde etkileyerek verimliliği azaltabilir (Arıkan, 2008). Son yıllarda yapılan çalışmalar anaerobik parçalanmanın 65^{0}C sıcaklıkta hidrolik aktiviteyi arttıracağını bildirmektedir (Hartmann ve Ahring, 2005). Anaerobik çürütme genelde mezofilik sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bunun ana nedeni, termofilik sistemlerin kararlılığının daha düşük

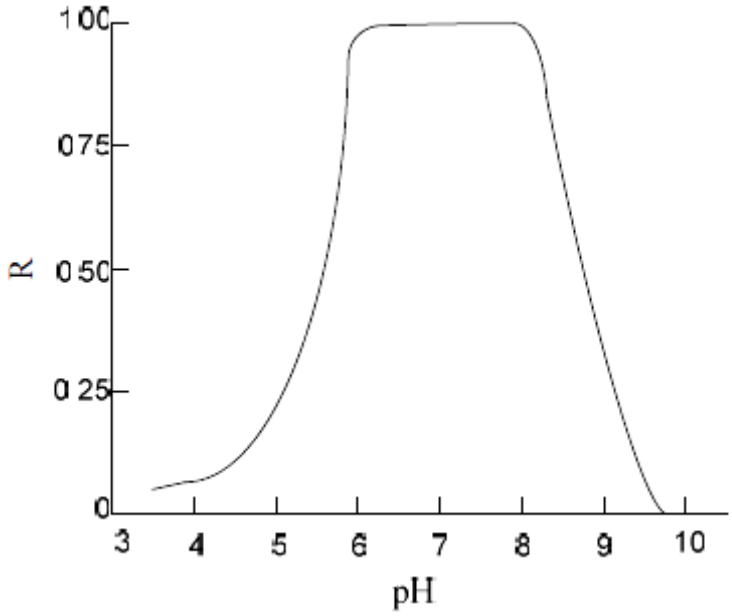
olması ve daha kolay proses arızaları oluşturma riskidir. Buna rağmen son 15 senede birçok tam ölçekli termofilik tesis devreye alınmıştır (Şekil 3.2). Ayrıca Danimarka'daki tüm merkezi biyogaz tesisleri de termofilik şartlarda çalışmaktadır. Tüm bunlar termofilik proseslerin etkin izleme ve kontrol yoluyla oldukça kararlı bir şekilde çalıştırılabildiğinin bir göstergesidir. Termofilik şartlarda reaksiyon hızları daha yüksek olduğundan, sistem daha düşük bekletme sürelerinde işletilebilir. Termofilik işletme şartları atığın daha iyi hijyenize olmasını sağlar. EOKA, hayvan atıkları ve arıtma çamurunda bulunabilecek patojenler termofilik şartlarda bir kaç saat içinde yok edilebilmektedir. Ayrıca atık içerisinde bulunabilen zararlı ot tohumları ve fitalatlar, bilhassa aşırı termofilik (67^0C) şartlarda yok edilebilir ve bu sayede çürütücü çıktısının tarımsal amaçlı kullanım kalitesi arttırılabilir (Hartmann ve Ahring, 2005).



Şekil 3.2 : Mezofilik ve termofilik kurulu reaktör kapasitelerinin yıllara göre mukayesesi (De Baere, 2005).

3.3.2 Uygun pH

Anaerobik arıtmada pH'ın kararlılığı ve değeri çok önem arz etmektedir. Anaerobik fermantasyonda pH, mikroorganizmaların büyümesine etki eden önemli bir parametredir. Metan üretim safhasında metan bakterileri için optimum pH aralığı 6.5-8.2 kabul edilir (Öztürk,1999). Özellikle tek basamaklı sistemlerde asit ve metan oluşumu 6.8-7.2 pH değerleri arasında gerçekleştirilebilir. Bunun için de pH kontrolü önemlidir.



Şekil 3.3: Metan bakterilerinin reaktif aktivitelerinin pH ile degisimi (Öztürk, 1999).

Organik asitlerden metan oluşum hızı, asit oluşum hızından daha düşük olduğu için reaktörde genellikle asit birikir ve pH düşer. pH'ı uygun aralığı getirebilmek için reaktöre $CaCO_3$ ya da $Ca(OH)_2$ ilave edilir (İleri, 2000).

3.3.3 Hidrolik bekletme süresi

Hidrolik bekletme süresi, atık içindeki organik maddelerin bakteriler tarafından çürütülmesi sonucu biyogaz üretmesi için gerekli olan süre olarak tarif edilmektedir. Bu aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir (Arıkan,2008). Bekleme Süresi = Reaktör hacmi / Günlük debi = $m^3/(m^3/gün)$ Çamurun reaktörde kaldığı zaman dilimi hidrolik bekletme süresi olarak tanımlanmaktadır. Reaksiyona giren madde, parçalanma işlemi tamamlanıncaya kadar geçen sürede reaksiyonun gerçekleşmesi için uygun koşullarda bekletilir. Reaksiyonun hızı, ancak bekletme süresinin artmasıyla azalmaktadır. Reaksiyonun tamamlanması için optimum zaman, en az maliyetle en iyi çürütmenin sağlandığı süredir. En uygun zaman; reaksiyona giren madde içeriği, proses sıcaklığı, çevre koşullarına ve kullanılan çürütücünün tasarımına bağlıdır. Hidrolik bekletme süresinin bulunması için tüm bu faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Hidrolik bekletme süresinin düşürülmesiyle tesisin ilk yatırım masrafları azaltılabilmektedir. Çünkü çürütmenin daha kısa sürede tamamlanması reaktör hacmi başına daha yüksek üretim hızı oluşmasını sağlamaktadır. Hidrolik

bekletme süresini düşürmek için sürekli karıştırma yapılır ve katı içeriği az olan çamurlar kullanılır.

3.3.4 Organik yükleme hızı

Organik yükleme hızı, birim hacim (m^3) biyoreaktörlere günlük olarak beslenen organik madde miktarı olarak tarif edilmektedir (Arıkan, 2008). Organik yükleme hızı anaerobik parçalanmada diğer kontrol parametreleri gibi önemli bir parametredir.

Yüksek organik yükleme hızında daha fazla bakteriye ihtiyaç duyulmaktadır. Anaerobik çürütücüde maksimum organik yükleme hızı; reaktör tasarımı, biyokütle elde edilmesi ve biyokütle aktivitesi gibi parametrelere bağlıdır. Speece (1996) organik yükleme hızına etki eden çeşitli faktörleri;

1) Anaerobik reaktörde alıkonulan yaşayabilecek durumda olan biyokütle

2) Giren atık su ve alıkonulan biyokütle arasındaki kütle transferi

3) Metabolizma ve hidrojen arasındaki biyokütle yakınlığı şeklinde sıralamıştır.

Anaerobik parçalanmada mümkünse uygun değerdeki organik yükleme hızı korunmalıdır. Sistemde organik yükleme hızı yüksek olduğunda biyoreaktör içinde asit birikmesi olur ve pH düşer. pH'ın düşmesi metanojenik bakterilerin faaliyetlerini olumsuz yönde etkiler. Organik yükleme hızı düştüğü zaman gaz üretim hızı da düşer (Öztürk, 2005). Genellikle reaktörde oluşan hatalar (pH düşüşü, düşük gaz hacmi, düşük metan içeriği) yüksek organik yükleme hızlarında meydana gelir.

3.3.5 Nütrientler

Hayvan gübreleri, insan atıkları, mutfak atıkları gibi besi maddelerinin tümü belli oranlarda karbon, azot ve oksijen içerirler. Anaeorobik bakterilerin enerji ihtiyacının karşılanması için organik maddelerdeki karbon gereklidir. Karbondan başka en önemli besi maddeleri azot ve fosfordur. Azot bakterilerin büyümesi ve çoğalması için önemlidir. Verimli bir biyolojik parçalanmada, azot, fosfor ve iz elementler gibi besi maddelerine ihtiyaç vardır. En iyi C/N/P oranı 100/28/6'dır (Björnsson, 2000).

Azot ve fosfor gibi makro nütrientler yanında Na, K, Mg, Fe, S, Ni, Co, Mo, Se, W gibi iz elementlerin de anaerobik arıtma için gerekli olduğu saptanmıştır. İz elementlerin yüksek seviyelerde kesikli beslenmesi, bu maddelerin

mikroorganizmalarca daha etkin kullanımı bakımından tercih edilmelidir (Öztürk, 1999).

3.3.6 Toksisite

Anaerobik çürütmede her madde bazı konsantrasyonlarda zehirleyici olabilmektedir. Anaerobik parçalanmada ağır metaller, oksijen, mineral iyonlar, sülfit, kısa zincirli organik asitler ve diğer organik asitler mikroorganizmaların büyümelerini engelleyerek toksik etki yapabilirler (Hwu ve diğ., 1997; Björnsson, 2000).

Anaerobik çürütmede; sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt gibi minerallerin az miktarda bulunması bakterilerin büyümelerini geliştirirken, fazla miktarlarda bulundukları zaman toksik etki yaparlar. Ağır metal zehirlenmesi birçok anaerobik proseste problemdir. Çinko, bakır, nikel, krom, kurşun gibi ağır metaller çok az miktarlarda mikrobiyal büyümeyi önemli ölçüde arttırırken, yüksek konsantrasyonlarda ise toksiktirler (Arıkan, 2008).

Uzun zincirli yağ asitleri, mezofilik ve termofilik anaerobik çürütmede toksik etki gösterirler. Atık su çamurunu anaerobik çürütülmesinde, uçucu yağ asitleri konsantrasyonunun 2000 mg/L'yi aşması durumunda, toksik etkiler görüldüğü 1960'lı yıllardan bu yana bilinmektedir (Hwu ve diğ., 1997). Anaerobik çürütmede metanojenler amonyak (NH_3) ve H_2S'e duyarlı organizmalardır. Uçucu yağ asitleri ve H_2S, pH 7'nin altında zehirliyken, amonyak ise pH 7'den yüksek olduğu zaman zehirlidir. Serbest amonyak seviyesi 150 mg/L'de zehirli olabilir (Björnsson, 2000). Anaerobik proseste toksik bileşikler, oksijen ve sülfit de olabilmektedir. Anaerobik proseste sülfat indirgenmesinde sülfit bulunabilmektedir. Ama yüksek oranlarda bulunması (>50 mg/L) toksik etki gösterebilir (Van Haandel, 1994). Yüksek sülfat konsantrasyonunda sülfit zehirliliği, organik atıkların parçalanmasında genel bir problemdir. Sülfat organik atıkların parçalanmasında elektron alıcıdır ve sülfüte dönüşür. Sülfit, demir, bakır ve çinko gibi ağır metallerle bileşik halindeyken zehirli değildir. İyonize olmamış sülfit formu en zehirlidir. Çözünebilir sülfitin 50– 100 mg/L arasındaki konsantrasyonu çok az veya hiç zehirli değildir. Sülfit 200 mg/L üzerinde zehirlidir (Arıkan, 2008). Anaerobik proseste zehirlilik oksijen açısından değerlendirildiğinde, metanojenik bakteriler oksijene çok duyarlı olmalarına rağmen fakültatif anaerobik bakteriler çürütücünün bir yanında oksijeni tüketirler (Björnsson, 2000).

3.4 Birlikte Arıtım Kavramı

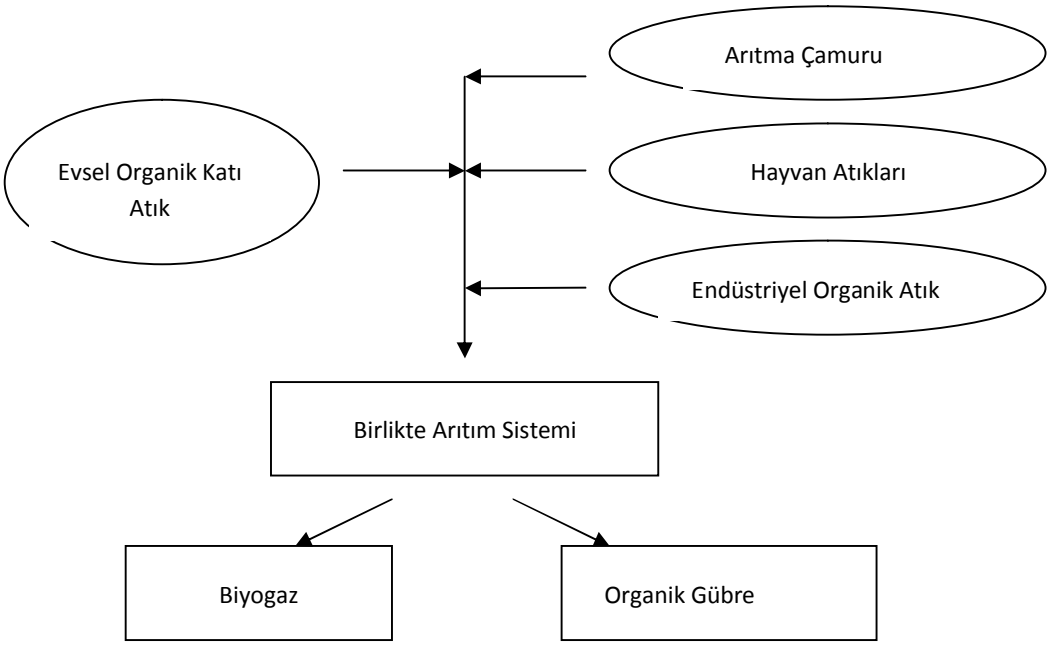
Birlikte arıtım en az iki farklı atık türünün karışımının anaerobik ortamda arıtılması olarak tanımlanmaktadır. Çeşitli atık tiplerinin karışımının, hem anaerobik çürütme prosesi hem de arıtma ekonomisi açısından pozitif etkileri vardır. Anaerobik çürütme prosesinde birlikte arıtımın faydaları;

- Metan verimini arttırması, sistemin denge durumunu sağlaması
- Ortaya yeni bir atık türü çıkarması ve bu atık türünün nütrient bakımından zengin olması nedeniyle daha başarılı bir arıtma sağlanması

olarak sıralanabilir. Birlikte arıtımın arıtma ekonomisi açısından faydaları ise şöyledir:

- Farklı atık akımlarının tek bir arıtma tesisinde toplanmasının getireceği ekonomik yararlar.
- Daha büyük kapasitedeki merkezi arıtma tesisleriyle arıtılabilecek atık miktarının artmasının getireceği yararlar (Mata-Alvarez, 2003).

Birlikte arıtım yolu ile organik atığın anerobik arıtımı sonucunda atık stabilizasyonu ve gübre (kompost) edilebildiği gibi enerji üretimi de sağlanmaktadır.



Şekil 3.4 : EOKA ile birlikte arıtım prensibi, (Öztürk, 2007).

Evsel organik katı atığın (EOKA) anaerobik arıtımı yüksek C/N oranı, pH ve yüksek katı madde içeriği gibi özellikleri nedeniyle zorlaşmaktadır. EOKA ile farklı atık

türlerinin birlikte arıtımı anaerobik çürütme proseslerinin atık yönetimi çerçevesinde optimize edilmesine olanak sağlamaktadır. Kararlı bir proses performansı için besi maddelerinin dengelenmesi, uygun bir C/N oranı ve stabil pH değeri gerektirmektedir. Yüksek C/N oranı sistemde azot eksikliğine sebep olurken, düşük C/N oranı amonyak toksisitesine neden olur. Örneğin, atıktaki nutrient yetersizliği problemi nutrient bakımından zengin bir atık tipiyle yapılacak birlikte arıtım neticesinde çözülebilir ya da amonyak toksisitesi, başka bir atık türü ile sıvı fazdaki amonyak konsantrasyonu seyreltilerek veya C/N oranı ayarlanarak giderilebilir (Mata-Alvarez, 2003) .

2003 yılında Sosnowski ve diğerleri yaptıkları bir çalışmada, farklı özelliklerdeki organik katı atıklar ve atıksu çamurundan anaerobik çürütücüde termofilik ve mezofilik şartlarda metan gazı üretimini incelemiştir. Beş farklı atık özellikleri ile termofilik ve mezofilik şartlarda metan gazı üretim miktarı ve hızları karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.4'te deneylerin şartları ve atık özellikleri verilerek biyogaz üretim verimi karşılaştırılmıştır.

Birinci ve ikinci deneyler ve diğer üç deneyin ikinci reaktörleri yukarı akışlı çamur yataklı anaeorobik reaktördür. Üçüncü, dördüncü ve beşinci deneylerin ilk reaktörleri ise sürekli akışlı tank reaktördür. Tüm deneylerde reaktörler mekanik karıştırıcılarla karıştırılmıştır. Reaktör sıcaklıkları 56^0C ve 36^0C'ye ayarlanmıştır. Çizelge 3.4'te görüldüğü gibi en çok biyogaz üretimi ve diğer üçüne göre en hızlı organik yükleme yalnızca aktif çamurun substrat olarak kullanıldığı Deney 4'te elde edilmiştir. Diğer beş deneyde de etkili biyogaz verimi sağlanmıştır. Aktif çamurla organik katı atığın birlikte arıtımı açısından değerlendirme yapıldığında, organik yükleme hızı yüksek olan durumun daha etkili biyogaz verimi gösterdiği görülmektedir.

3.4.1 Mutfak (yemekhane) atıklarının ve hayvansal (büyükbaş hayvan) atıkların birlikte arıtılması

Çiftlik ve hayvan atıkları uzun yıllardan beri anaerobik reaktörlerde biyogaz elde etmek amacıyla arıtılmaktadır. Hayvan atıkları yüksek konsantrasyonlarda amonyak içerdiğinden oldukça yüksek tamponlama kapasitesine sahiptir. Ayrıca hayvan atıklarının katı madde içeriği EOKA'ya göre daha düşüktür (Domuz çiftliği atıklarında %3,5 KM, büyük baş hayvan atıklarında %6-9 KM). Hayvan atıkları

mikrobiyolojik çoğalma için gerekli nütrientler bakımından da zengin olup, tarımsal gübre değeri çok yüksektir.

Çizelge 3.4 : Farklı deney koşullarında biyogaz üretimlerinin karşılaştırılması (Sosnowski ve diğ., 2003).

	Deney 1	**Deney 2**	**Deney 3**	**Deney 4**	**Deney 5**
Atık özellikleri	Aktif çamur	Aktif ç. (%75)+ Org.katı atık(%25)	Organik katı atık	Aktif çamur	Aktif ç.(%75)+Org .katı a.(%25)
Reaktör Hacmi (dm^3)	30	30	9(reaktör1) 14(reaktör2)	9(reaktör1) 14(reaktör2)	9(reaktör1) 14(reaktör2)
Reaktör sıcaklığı (^0C)	56	56	56(reaktör1) 36(reaktör2)	56(reaktör1) 36(reaktör2)	56(reaktör1) 36(reaktör2)
Ort.Org. yük.hızı (gUAK/d m^3 gün)	0,392	1,512	2,76	0,669	3,084
H.beklme zamanı (gün)	35	38	8,9(reaktör1) 20,9(reaktör2)	7,33(reaktör1) 44,2(reaktö2)	11,1(reaktör) 17,13(reak.2)
Aşı bakteri (g/ dm^3 UK)	16,2	15,0	4,79(reaktör1) 1,34(reaktör2)	20(reaktör1) 16,2(reaktör2)	25,6(reaktör) 18,4(reaktör2)
Gaz üretimi (m^3/gUK)	580	427	419	554	532
Biyogaz verimi (m^3 / m^3 ton UK)	19	14	18	24	23

Hayvansal atıklar tek başlarına anaerobik olarak arıtıldıklarında metan verimi 10-20 m^3CH_4/ton gibi düşük değerlerde kalmaktadır. Bunun temel sebebi, düşük katı madde içeriği ve yüksek orandaki ligno-selülozik madde içeriğidir. Ligno-selülozik lifler anaerobik arıtmaya karşı çok dayanıklıdır (inert) ve reaktörden çürütülmeden çıkarlar. Tarıma dayalı endüstrilerin atıkları ve yemekhane atıkları, hayvan

atıklarıyla birlikte arıtım için çok uygundur ve biyogaz potansiyelini arttırırlar (Mathrani ve diğ., 1994, Ahring ve Johansen, 1992). Ayrıca hayvan atığının yüksek alkalinite içeriği proseslerin inhibisyona uğramadan yürüyebilmesini sağlamaktadır.

Mutfak (yemekhane) atığı gibi kolay ayrışabilen ama düşük tamponlama kapasitesine sahip bir atık türüyle, büyükbaş hayvan atığı gibi zor ayrışan ama tamponlama kapasitesi yüksek bir atık türünün birlikte arıtımı, sistemin dengeli çalışmasını, yüksek verim elde edilmesini ve yukarıda bahsedilen faydaların gerçekleştirilmesini sağlamaktadır (Li ve diğ., 2009). Bu durum her iki atık türünün kendi arasında sinerjistik etkilerini ortaya koymaktadır.

Li ve diğerleri (2009) yılında yaptıkları çalışmada mutfak (yemekhane) atığı, büyükbaş hayvan atığı ve bu atık türlerinin her ikisinin birlikte arıtımını incelemişlerdir. İki ayrı organik yükleme ile çalışılmıştır: 10 ve 20 g-UKM/L. Çizelge 3.5'te çalışmanın ana unsurları ve işletme parametreleri verilmiştir.

Çizelge 3.5: Yemekhane ve büyükbaş hayvan atığı birlikte arıtımı (Li ve diğ., 2009).

Substrat	**Aşı**	**Reaktör Tipi**	**Ön İşlem Uygulaması**	**Önemli İşletme Parametreleri**
Mutfak atığı (Yemekhane) Büyükbaş Hayvan Atığı	Domuz atığı arıtma tesisinden alınan çamur	*Laboratuvar ölçekli *Kesikli *1L. Hacimli reaktörler	NaOH ilavesi Sülfürik asit ön arıtımı	*Sıcaklık (T = 35 ^{0}C) *Organik yükleme = 10 ve 20 g-UKM/L

Reaktörlerde kullanılan aşı ve substratın karakterizasyonu aşağıdaki Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Deneylerde 8 adet ayrı reaktör kullanılmıştır. Deneyler R1'den R8'e kadar isimlendirilmiştir. R1, R2, R3 deneyleri sırasıyla yemekhane atığı, büyükbaş hayvan atığı ve ikisinin uçucu katı olarak 1:1 oranında karışımı şeklinde işletilmiştir. Her üç deney için 10 g-UKM/L organik yükleme hızı uygulanmıştır. R4, R5 ve R6 için 20 g-UKM/L organik yükleme hızı uygulanmıştır.

Çizelge 3.6: Yemekhane atığı, büyükbaş hayvan atığı ve aşı çamuru karakteristik özellikleri (Li ve diğ., 2009).

Parametre	**Yemekhane Atığı**	**Büyükbaş Hayvan Atığı**	**Aşı Çamuru**
Katı Madde (KM) (g/L)	246,6 (0,8)[a]	196,3 (1,2)	85,1 (0,3)
Uçucu Katı Madde (UKM) (g/L)	232 (0,2)	166,4 (0,7)	49,6 (0,8)
Toplam KOI (g O_2/L)	255,7 (11,1)	274,2 (14,0)	60,1 (1,8)
pH	5,1 (0,2)	7,8 (0,1)	7,6 (0,1)

[a]Not: Parantez içindeki sayılar standart sapmaları göstermektedir.

R7'de alkalinitenin etkisini araştırmak için yemekhane atığına 0,82g NaOH ilavesi yapılıp, 10g-UKM/L organik yükleme hızı uygulanmıştır. R8'de ise büyükbaş hayvan atığı 3 gün boyunca pH = 6'da % 1 sülfürik asitle ön arıtıma tabi tutulmuş, organik yükleme hızı da 10 g-UKM/L seçilmiştir. Bu şartlara göre metan üretimi, uçucu katı madde giderimi ve pH değişimi ayrı ayrı incelenmiş ve Çizelge 3.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.7 metan üretimi açısından değerlendirildiğinde yemekhane atığının tek substrat ve organik yüklemenin 10g-UKM/L olduğu R1 deneyinin en yüksek metan verimi verdiği görülmüştür (313,4 mL/g). R4 prosesi 3. ve 15. günler arası pH değeri 5,4'e düşmüştür, bu durumda asidifikasyon meydana geldiği söylenmiştir. Bu duruma yüksek organik yükleme hızının sebep olduğu düşünülmüştür (Aşı/Substrat = 1,9 g-UKM/g-UKM). Çünkü kesikli sistemde aşı-substrat oranı önemli bir parametredir. Yüksek aşı-subsrat oranı, düşük metanojenik aktiviteye neden olur. Yemekhane ve büyükbaş hayvan atığının birlikte çürütüldüğü R6 prosesinde ise yüksek organik yükleme hızı, başka destekleyicilerin kullanılmasıyla asidifikasyon problemi yaratmamıştır. Aslında bu durumu büyükbaş hayvan atığının tamponlama kapasitesinin sağladığı düşünülmüştür.

R2 ve R5 proseslerinde yalnız büyükbaş hayvan atığı çürütülmüş, farklı organik yükleme hızları kullanılmıştır. İki proses de benzer değerler vermiştir, diğer değerlerden düşüktür. Buna hayvan atığının ayrışması zor lifleri sebep olmuştur.

Çizelge 3.7 : Kesikli arıtmada alınan sonuçlar (Li ve diğ., 2009).

Reaktör	İlk pH	Son pH	Kümülatif Metan Verimi (mL,STP)	Metan Verimi (mL/g-UKM)	UKM giderimi (%)
R1	7,3	7,3	3134	313,4	67,7 ± 0,4
R2	7,7	7,3	357	35,7	44,6 ± 0,2
R3	7,6	7,2	2986	298,6	52,5 ± 0,3
R4	7,2	6,2			
R5	7,7	7,7	750	37,5	44,0 ± 0,3
R6	7,5	7,4	6216	310,8	65,8 ± 0,2
R7	8,6	7,4	4584	458,4	74,9 ± 0,2
R8	7,7	7,4	770	77,0	77,5 ± 0,2

Sonuç olarak; yemekhane atığı ve büyükbaş hayvan atığının birlikte çürütülmesinin anaerobik çürütme prosesinde biyogaz üretimi için uygun olduğu ispatlanmıştır. Her biri ayrı ayrı ya da birlikte etkili metan verimleri vermişlerdir. Sinerjistik etki, % 44 daha fazla metan üretimi sağlamıştır.

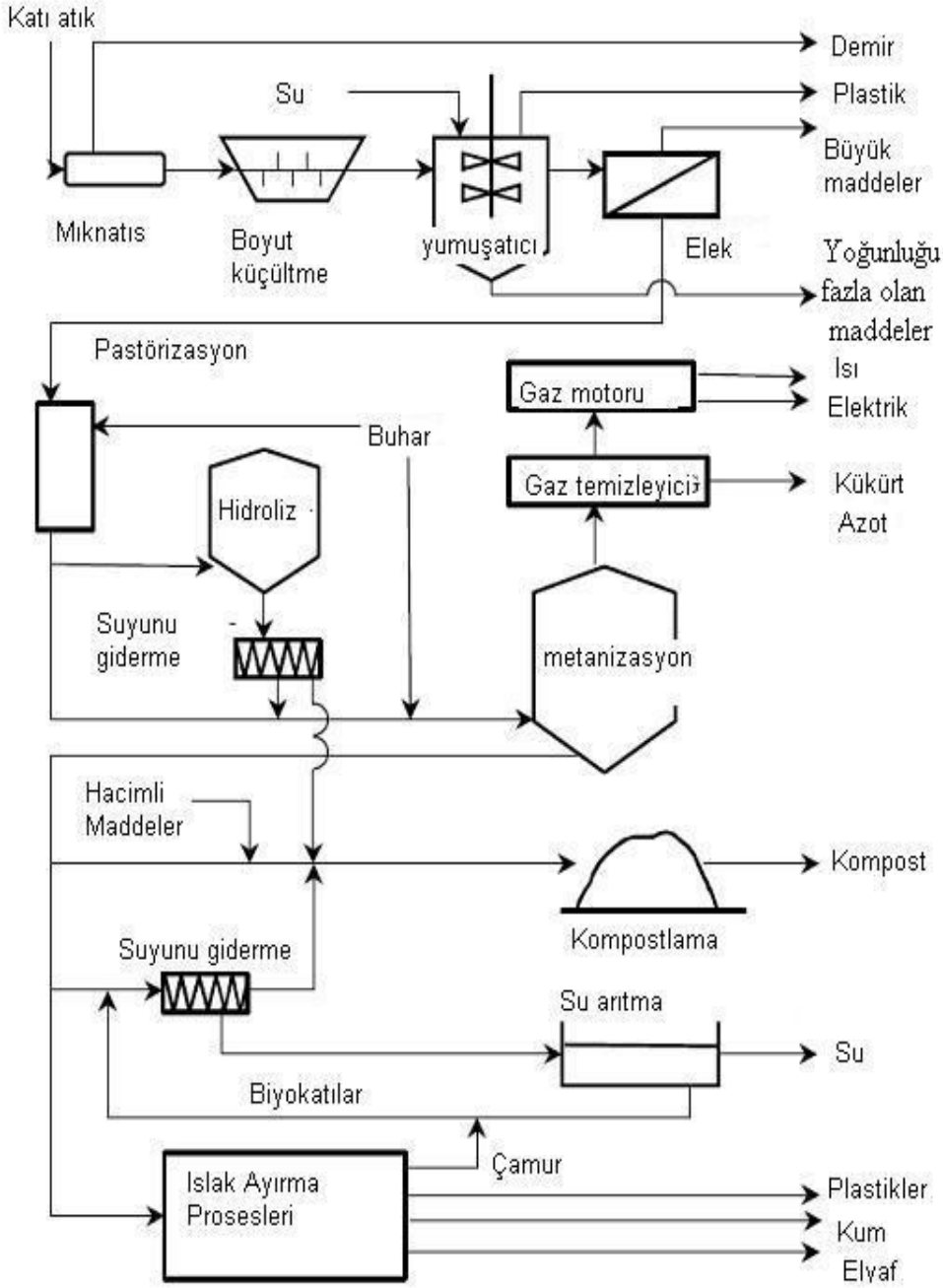
3.5 Katı Atıklar İçin Anaerobik Çürütme Sistemleri

Katı atıklar için en uygun olan anaerobik çürütücüler, biyolojik ve teknik performans ve dayanıklılıklarına göre seçilir. Anaerobik çürütücüler; tek aşamalı, iki aşamalı ve kesikli sistemler olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır. Bu sistemlerin seçimi ve tasarımı teknik, biyolojik ve ekonomik özellikler dikkate alınarak yapılır.

Anaerobik parçalanma sistemlerinin sınıflandırılması, katı atığın toplam katı içeriğine bağlıdır. Düşük katı içeriğinde % 10'dan az toplam katı bulunur. Orta katılar % 15–20 arasında katı madde içerir. Yüksek katı içeren proseslerde ise katı madde oranı % 22–40 arasındadır (Verma, 2002).

Reaktör dizaynlarının kararlaştırılması ve değerlendirilmesinde biyolojik, teknik, ekonomik ve çevresel esaslar göz önüne alınmaktadır. Biyolog; hız, stabilite ve

biyokimyasal reaksiyonların yerine getirilmesiyle ilgilenirken, mühendis; elektro-mekanik donanımların bakımı ve dayanıklığına odaklanmaktadır. Diğer taraftan çevre mühendisi; enerji ve materyalin iyileştirilmesi ve kirlilik emisyonlarını dikkate almaktadır (Vandevivere ve diğ., 1999). Şekil 3.5'te katı atıkların anaerobik çürütülmesinde genellikle kullanılan proses örneği görülmektedir.



Şekil 3.5: Katı atıkların anaerobik çürütülmesinde kullanılan proses örneği (Vandevivere ve diğ., 1999)

3.5.1 Tek aşamalı sistemler

Organik atıkların biyometanizasyonu bir dizi biyokimyasal dönüşümle tanımlanır. Bu biyokimyasal dönüşümlerde ilk adım hidroliz, asidifikasyon ve sıvılaştırma olarak sayılmakla birlikte, ikinci adım olarak asetat, hidrojen ve karbondioksitin metana dönüşmesi sayılmaktadır. Tek aşamalı sistemlerde bütün bu reaksiyonlar tek bir reaktörde gerçekleşmekteyken, iki ve daha fazla aşamalı sistemlerde reaksiyonlar en az iki reaktörde gerçekleşmektedir (Vandevivere ve diğ., 1999).

Tek aşamalı sistemler basit yapıları sebebiyle tercih edilir. Yüksek katı içerikli tek aşamalı sistemler düşük katı içeriklilere göre daha sağlam ve pahalıdır. Yüksek katı içerikli tek aşamalı sistemler düşük katı içerikli sistemlere göre düşük organik yükleme hızına sahiptir (Arıkan, 2008).

Avrupa'da bugünlerde kullanılan, evsel katı atıkların organik kısımlarının ve biyoatıkların çürütüldüğü anaerobik çürütme sistemlerinin % 90'ı tek aşamalı sistemlerdir. Bu sistemler ıslak ve kuru işletme şartlarına göre ikiye ayrılır. Bu endüstriyel eğilim bilimsel literatürle aynı değildir. Bu farklılık sebebiyle iki ve daha çok aşamalı sistemler araştırmacılara çürütme proseslerinin ara adımlarını inceleme ve kontrol açısından daha fazla olanak sağlar. Ayrıca daha basit tasarım, daha az sıklıkta tekrarlanan teknik hatalar ve daha düşük yatırım masrafları sebebiyle tek aşamalı reaktörler sanayiciler tarafından çok tercih edilir. İyi tasarlanmış ve işletim koşulları dikkatli seçilmiş bir çok tek aşamalı organik atık çürütme sistemlerin biyolojik performansı iki aşamalı sistemler kadar yüksektir (Vandevivere ve diğ., 1999).

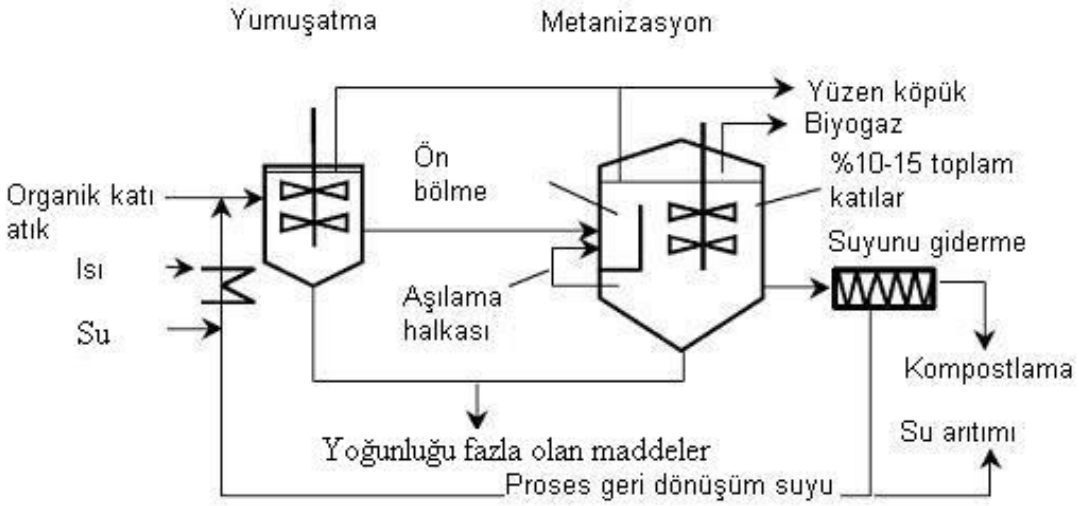
3.5.2 Tek aşamalı tam karışımlı ıslak sistemler

Tek aşamalı ıslak reaktörler atık su arıtma sistemlerinden çıkan biyokatıların anaerobik çürütülmesinde yıllardır kullanılması sebebiyle tercih edilir. Tek aşamalı ıslak prosesler çok aşamalı proseslere göre basit görünmesine karşın proses performansını yeteri kadar garanti altına almak için teknik açıdan birçok hesaplamalar gerektirir. Bu sistemlerdeki en önemli biyolojik performans göstergeleri prosesin hızı, tamamlanma derecesi ve biyokimyasal reaksiyonların kararlılığıdır. Bu sistemlerde biyogaz veriminin ise çok az kullanılmasının sebebi, verimin atık oranından çok prosesin performansına bağlı olmasıdır. En çok kullanılan biyolojik performans ölçütleri maksimum yenilenebilir reaksiyon hızı (substrat

ekleme hızı ve ürün oluşturma hızı), kuru biyogaz ve metan (standart sıcaklık ve basınç şartlarında) miktarıdır. Sistemin biyolojik performansının belirlenmesinde bu üç belirtecinde aynı zamanda kullanılması gereklidir. Bu indikatörler biyogaz verimi ve uçucu katılardan daha fazla kullanılır. Fazla kullanılmasının sebebi ise belirsiz atık oluşumuna daha az duyarlı olması ve reaktör tasarımında verilen biyolojik aktivite seviyesinin daha uzun süreli olmasıdır. Kullanılan diğer bir parametre ise bekleme süresidir. Bekleme süresi sistemin katı bileşimine ve proses suyuyla seyrelmesine bağlıdır. Ayrıca sistemin biyolojik performansı hakkında fazla bilgi vermez. Katı atıkların seyreltilmesi ucuz materyal kullanılmasıyla ekonomik avantaja sahip olabilir. Fakat bu avantaj, daha geniş reaktör ihtiyacı nedeniyle susuzlaştırma, donanım ve karıştırıcıyla birlikte daha yüksek yatırım masrafları ve gerekli ön işlem aşamasıyla dengelenir. Tüm bu masraflar kuru sistemlerle karşılaştırılabilir. Ayrıca fazla su tüketimi hem çevresel açıdan hem de su masrafı açısından reaktör seçiminde göz önünde bulundurulan bir faktördür (Vandevivere ve diğ., 1999).

Tek kademeli ıslak sistemlerin en önemli kısıtlarından biri, atılan köpük tabakası ve ağır maddelerle kaybedilen UKM sonucu biyogaz veriminin düşmesidir. Bir diğer kısıt ise atığı seyreltmek için oldukça fazla miktarda temiz su gerektirmesidir ($\approx 1 m^3$ musluk suyu/ton katı atık). Su tüketimi hem ekolojik hem de ekonomik bakımdan mahsurludur. Zira bazı durumlarda suyun satın alınması ve atıksuyun arıtılması gerekebilir. Bu yüzden atığı seyreltmek için temiz su yerine, evsel organik katı atıktan daha az katı madde içeriğine sahip farklı sübstratların (atıksu arıtma tesisi çamurları, çiftlik ve hayvan atıkları) kullanımına öncelik verilmelidir. Ayrıca atığın seyreltilerek hacminin arttırılması reaktör hacimlerini ve bu reaktörleri ısıtmak için gerekli buhar ihtiyacını artırır. Ancak reaktörleri ısıtmak için kullanılan buhar genelde üretilen biyogazdan elektrik elde etmede kullanılan motorların soğutulmasıyla sağlanan atık ısıdan karşılandığı için, tesisin net enerji üretimi değişmeyecektir. Şekil 3.6.'da tek aşamalı ıslak sistem dizaynı görülmektedir. Çizelge 3.8 'de tek aşamalı ıslak sistemin avantaj ve dezavantajları karşılaştırılmıştır.

Tam karışımlı ıslak sistemlerde organik katı atıklar % 15'den az su ile seyreltilmişlerdir (Vavilin ve Angelidaki, 2005). Günümüzde su içeriği fazla olan atıkların anaerobik çürütülmesinde tek aşamalı anaerobik çürütücüler büyük oranda kullanılmaktadır (Cirne ve diğ., 2006).



Şekil 3.6: Tek aşamalı ıslak sistem dizaynı (Vandevivere ve diğ., 1999).

Çizelge 3.8: Tek aşamalı ıslak sistemlerin avantaj ve dezavantajları (Vandevivere ve diğ., 1999)

Kriter	Avantaj	Dezavantaj
Teknik	Önceki çalışmalardan esinlenebilir	-Kısa devir -Kumla aşınma -Karışık ön işlem
Biyolojik	Engelleyicilerin taze suyla seyreltilmesi	-Engelleyicilerin reaktörde ani dağılımı gibi yüklemelere duyarlı
Ekonomik	Ekipmanlar daha ucuz (Fakat ön arıtma aşamasının eklenmesiyle denge sağlanır)	-Yüksek miktarda su -Yüksek değerlerde ısıtma için yüksek ısı tüketimi

3.5.3 Tek aşamalı kuru sistemler

Tek aşamalı ıslak sistemler organik çamurun çürütülmesinde kullanılan teknolojiden esinlenmiştir. Fakat 1980'lerdeki araştırmalarda üretim hızı ve biyogaz veriminin su eklemeden orijinal katı halinin korunduğu kuru sistemlerde de yüksek olduğu ispatlanmıştır. 1980'lere kadar birçok endüstride ıslak sistemler kullanılırken, son on yılda yapılan yeni sistemlerde kuru sistemler de tercih edilmektedir. Kuru sistemlerde reaktörde fermente edilmiş kütlede toplam katı içeriği % 20–40 arasındadır. Bu sebeple sadece toplam katı oranı % 50'den fazla olan çok kuru

maddelerin sulandırılmaya ihtiyacı vardır. Kuru sistemlerde atığın yüksek katı oranı gibi fiziksel özelliklerinin ıslak sistemlerden farklı olması nedeniyle toplama, karıştırma gibi ön işlem donanımları farklıdır. Kuru sistemler yaş sistemlere göre inhibasyona daha az duyarlıdır. Yaş sistemlerle kuru sistemler arasındaki gider ve işletim masrafları açısından ekonomik farklılıklar azdır. Çevresel açıdan iki sistem arasındaki fark; ıslak sistemlerde organik katı atıkların her bir tonu için 1 m3 su tüketimine karşın kuru sistemlerde 10'da biri kadardır. Kuru sistemlerin diğer bir çevresel avantajı ise son ürün olan kompostun en azından termofilik şartlarda tamamen hijyenize edilerek patojenden arınmış olmasıdır (Vandevivere ve diğ., 1999).

Elango ve diğerleri (2007) evsel atıkları ve atık su arıtma tesisi çamurunu tek aşamalı kesikli reaktörde farklı besleme oranlarında anaerobik parçalanmayla biyogaz elde edilmesi çalışmalarında maksimum biyogaz üretimini 0,36 m^3/kg/UKM, optimum organik besleme oranını 2,9 kg m^3/gün/UKM olarak belirtmişlerdir.

3.5.4 İki aşamalı sistemler

İki aşamalı sistemler anaerobik parçalanmada, sistemi geliştirmek amacıyla farklı aşamalar için ayrı reaktörlerin kullanıldığı sistemlerdir. Çoğunlukla birinci reaktörde hidroliz-asit oluşumu, ikinci reaktörde ise metan oluşumu gerçekleşmektedir. Reaksiyon hızı birinci reaktörde selülozun hidroliz hızıyla ikinci reaktörde ise mikroorganizmaların büyüme hızıyla sınırlıdır. İki aşamalı sistemlerde sisteme çok az miktarda oksijen girişi sağlanarak hidroliz hızı arttırılmaktadır. Bu tür reaktörlerde hidroliz aşamasından sonra oluşan askıda parçacıkların giderimi önemli bir gereksinimdir (Verma, 2002).

İki aşamalı sistemler, genellikle selülozun hız sınırlayıcı hidroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği sulandırma-asidifikasyon reaksiyonlarının beslendiği ilk aşama ve yavaş mikrobik büyüme hızıyla sınırlı asetojenesis ve metanojenezisin gerçekleştiği ikinci aşamadan meydana gelir (Arıkan, 2008). Bu iki farklı adımın oluştuğu sistemlerde ikinci reaktörün tasarımıyla metanojenezisin hızı arttırılır. İki aşamalı sistemlerin ana avantajı varsayılan yüksek reaktör hızı değil; tek aşamalı sistemlerde performansı kararlı olmayan atıkların daha çok biyolojik güvenilirlik sağlayabilmesidir. Biyoreaktör içerisindeki biyolojik kararlılığın tanımlanması biyokütlenin reaktörde bekletilmesiyle alakalı olması nedeniyle iki aşamalı

reaktörler, biyokütlenin bekleme aşamasının bulunduğu ve bulunmadığı olmak üzere iki kısma ayrılır. Her iki tür reaktörde de organik yükleme hızının değişimine karşı önlem alınır. Biyokütle biriktirmeli iki aşamalı sistem, aşırı azot veya zehirleyicilere karşı daha kararlıdır (Vandevivere ve diğ., 1999) İki kademeli sistemlerin işletilmesinin tek kademeli sistemlerden daha kompleks olması nedeniyle, beklenen hız ve biyogaz artışıları her zaman elde edilemeyebilir (Sezer, 2010).

Öktem ve Sivri (2005) yaptıkları çalışmada metan tankındaki biyokütlenin substrata tek aşamalı sistemdeki metan bakterilerinden daha çabuk adapte olduğunu belirtmişlerdir. Tek aşamalı anaerobik reaktörlere uygulanan organik yükün iki aşamalı sistemlere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Sözü edilen sonuçlar sistemin uygun işletme koşullarında işletilip işletilmediğine, substratın özelliklerine, proses tipine vb. bağlı olarak farklılık göstermektedir.

3.5.5 Kesikli sistemler

Kesikli reaktörlerde anaerobik çürütücüye başlangıçta belirlenmiş bekleme zamanında içerisindeki çürütülmüş madde alınarak yerine besin maddesi ilave edilir. Sürekli sistemlerde ise taze organik madde çürütücüye verilir ve aynı miktarda çürütülmüş madde sistemden alınır (Zaher ve diğ., 2007).

Kesikli sistemlerde, çürütücüye aşı maddesi eklenerek veya eklenmeden bir kez taze atıkla doldurulur. Tüm ayrışma adımları katı halde (%30–40 toplam katı) sıralı bir şekilde ilerler. Buna rağmen kesikli sistemler arazi doldurmadan ibaretmiş gibi görülebilirler. Fakat iki temel özelliği vasıtasıyla toprak doldurmada gözlemlenenden 50–100 kez daha fazla biyogaz üretebilirler. İlk temel özelliği asitler, besi maddeleri ve aşı bakterilerin ayrılmasını sağlayan sızıntı sıvısı sürekli geri dönüşümlüdür. İkinci temel özelliği ise kesikli sistemde toprak doldurmada gözlemlenenden daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmasıdır. Gelişmekte olan ülkelerde, basit tasarımı, proses kontrolü, sağlamlılık, ağır kirletici ve düşük yatırım masrafları gibi özellikleri kesikli sistemlerin tercih edilmesini sağlamaktadır. Kesikli sistemlerin teknik açıdan basit olması nedeniyle yatırım masrafları, sürekli beslemeli sistemlere göre gözle görünür oranda daha azdır (Vandevivere ve diğ., 1999).

Forster-Carneiro ve diğerleri 2007 yılında yaptıkları çalışmada evsel atıkların organik kısımlarının termofilik şartlarda anaerobik çürütülmesini incelemiş ve kesikli reaktörde atık su çamuru ekleyerek metan üretimini 0,29 L CH_4 /g-UKM bulmuştur.

Çizelge 3.9' da kesikli sistemlerin avantaj ve dezavantajları karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 3.9: Kesikli sistemlerin avantaj ve dezavantajları(Vandevivere ve diğ.,1999).

Kriter	**Avantaj**	**Dezavantaj**
Teknik	-Basit -Düşük teknoloji -Sağlamlık (Hacimli maddelerden engelleme yok)	-Tıkanıklık -Geniş hacim ihtiyacı -Reaktör boş kaldığında patlama riski
Biyolojik	-Proses güvenilirliği (reaktörlerin çeşitliliği)	-Düşük biyogaz verimi -Düşük organik yükleme
Ekonomik ve Çevresel	-Ucuz, gelişen ülkelerde uygulanabilirlik	-Çok geniş arazi alanı ihtiyacı

Forster-Carneiro ve diğerleri 2007 yılında yaptıkları başka bir çalışmada ise evsel atıkların ardışık kesikli reaktörde termofilik şartlarda anaerobik parçalanmasında çürütülmüş evsel atık ve atık su çamurunu sisteme aşı çamuru olarak vermişlerdir. Atık su çamurunun aşı çamuru olarak kullanılmasının daha iyi sonuç verdiğini bildirmişlerdir.

4. HİDROJEN ÜRETİMİ

Hidrojen (H_2) hem çevresel yararları açısından, hem sosyo-ekonomik açılardan değerlendirildiğinde en ümit verici yakıt bulunmuştur. Hidrojen, bilinen diğer yakıtlardan daha yüksek enerji değerine sahip olup (122-142 kJ/g) (hidrokarbon yakıtlardan 2,75 kat daha yüksek) hidrokarbon içermeyen yeşil bir alternatiftir (Kapdan, 2006; Mohan, 2008). Endüstriyel ya da evsel tüketim için taşınabilir özellikte olmakla birlikte, kullanımı doğal gazdan daha emniyetlidir. H_2 çevresel açıdan güvenilir, yenilenebilir enerji kaynağıdır ve fosil yakıtlara alternatif olarak kabul edilmektedir (Mohan, 2008).

Biyolojik hidrojen üretim prosesleri sadece çevreye dost olmaları değil, ayrıca yenilenebilir kaynakların değerlendirilmesinde yeni bir açılım yaratması bakımından da önemlidir. Bu proseslerde çeşitli atık maddeler kullanılabilmektedir (Kapdan ve diğ., 2006; Das ve diğ., 2001). Biyolojik prosesler dört şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar: fotosentetik bakteri ile organik bileşiklerin fotoparçalanması, alg ve cyanobakter ile suyun biyofotolizi, organik bileşiklerden fermentatif hidrojen üretimi ve fotosentetik ve fermentatif bakteri kullanılarak oluşturulan hibrid sistemlerde hidrojen üretimidir (Das, 2001). Fermentatif hidrojen üretimiyle fotofermentasyon yöntemleri karşılaştırıldığında; ışık olmaksızın sürekli olarak yüksek hidrojen üretimine olanak veren fermentatif hidrojen üretim prosesinin, sanayileştirme çabaları için çok uygun olduğu, ayrıca basit kontrol ve düşük işletme maliyetine sahip olduğu da söylenebilir (Wang ve diğ., 2009). Fermentatif hidrojen üretim prosesi, son yıllarda laboratuvar ölçeğinde organik atıklardan hidrojen üretimi için geniş ölçüde kullanılmaktadır. Heterotroflar tarafından organik maddeden fermentatif hidrojen üretimi çoğu zaman "karanlık fermentasyon" olarak tanımlanmaktadır (Genç, 2010). Daha önce anlatıldığı üzere anaerobik prosesler tarafından organik atıklar mikroorganizma grubu tarafından bir seri zincirleme reaksiyon ile metana dönüştürülür. Kompleks organik maddeler önce hidrolizlenir ve yağ asitlerine fermente olur. Daha sonra yağ asitleri asetat ve hidrojene dönüşür. Son aşamada ise bu yan ürünler metana dönüşür. Son yıllardaki eğilim ise organik

kirleticilerin metan yerine hidrojene dönüştürülmesidir. Hidrojen aşağıda verilen iki sebepten dolayı metana karşı tercih edilebilmektedir (Li, 2007).

1- H_2, metana kıyaslandığında geniş bir aralıkta endüstriyel kullanıma sahiptir. Metan ise çoğunlukla yakıt olarak kullanılır.

2- H_2 ideal yakıttır, yandığı zaman sadece su oluşur.

Anaerobik fermentasyonda hidrojen gazı asidojenik fazda oluşmaktadır. Asıl ürün metan gazı olmasına rağmen, az miktarda hidrojen gazı da üretilmektedir. Bunun yanında asidojenik fazda organik asitler de oluşmaktadır. Asidojenik fazda oluşturulan hidrojen gazı, metanojenik fazda tüketildiğinden reaksiyonlar asidojenik fazda tutulmalıdır. Stokiyometrik olarak, 25^0C sıcaklık ve 1 atm basınç altında 1 gram nişastadan 553 ml H_2 (45 mg, 22,5 mmol) üretmek mümkündür (Zhang ve diğ., 2003). Fakat gerçekte, karbonhidratların bir kısmı biyosentezde kullanıldığı için üretilen hidrojen gazı stokiyometrik olandan daha az olmaktadır. Birçok anaerobik organizma karbonhidrat içeren organik atıklardan hidrojen gazı üretebilmektedir.

Karbonhidrat içeren çeşitli atıktan anaerobik fermentasyon ile hidrojen üretimi son yıllarda dikkat çeken bir gelişme olmuştur. Karbonhidrat fermentasyonunda en önemli ürün H_2 ile birlikte asetik asit ve bütirik asitlerdir. Bu asidifikasyon prosesi olup, model bileşik olarak glukoz kullanıldığında gerçekleşecek reaksiyonlar 1 ve 2'de verilmiştir.

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2 \quad (1)$$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2 \quad (2)$$

Stokiyometrik verim, üretilen uçucu yağ asitleri (UYA) tek asetik asit olduğu zaman ve elektronlar büyüme için kullanılmadığı zaman 1 mol glukoz için 4 mol H_2 (25^0C de 544mLH_2 /g hekzos veya hidrojen verimliliği %33), bütirik asit üretiminde 2 mol H_2 (25^0C de 277 mL H_2 /g hekzos veya hidrojen verimliliği %17) dır. Asetik asite ilaveten etanol de üretilebilir (reaksiyon 3).

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH + CH_3COOH + 2H_2 + 2CO_2 \quad (3)$$

Stokiyometrik verim,1 mol glukoz için 2 mol H_2'dir. Sadece etanol üretimi olması durumunda hidrojen üretimi olmaz bir başka deyişle hidrojen verimliliği %0 olur. Bu yüzden UYA'nın üretimi alkole, asetat bütirata karşı tercih edilir (Genç, 2010).

Proseste gerçek H_2 verimi aşağıda verilen sebeplerden dolayı düşük olabilir (Li, 2007).

1-Glukoz, hidrojen üretmeden diğer yolizleri ile parçalanabilir,

2-Glukozun bir kısmı biokütle oluşumu için kullanılabilir,

3-Stokiyometrik verim denge şartlarında elde edilir,

4-Üretilen H_2 , diğer yan ürünlerin üretilmesinde kullanılabilir.

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2H_2O \quad (4)$$

4.1 Hidrojen Üretimini Etkileyen Faktörler

Anaerobik arıtmada metan üretiminde olduğu gibi hidrojen üretimini de gerçekleştiren mikroorganizma topluluğundan en verimli şekilde yararlanabilmek için reaktörde optimum çevre şartlarının sağlanabilmesi gereklidir. Bu şartların sağlanabilmesi ve devamlılığının korunabilmesi için bazı temel faktörlere özellikle dikkat edilmesi gereklidir. Hidrojen üretimini etkileyen faktörler pH, reaktör tipi, substrat tipi, hidrolik bekletme süresi ve sıcaklıktır.

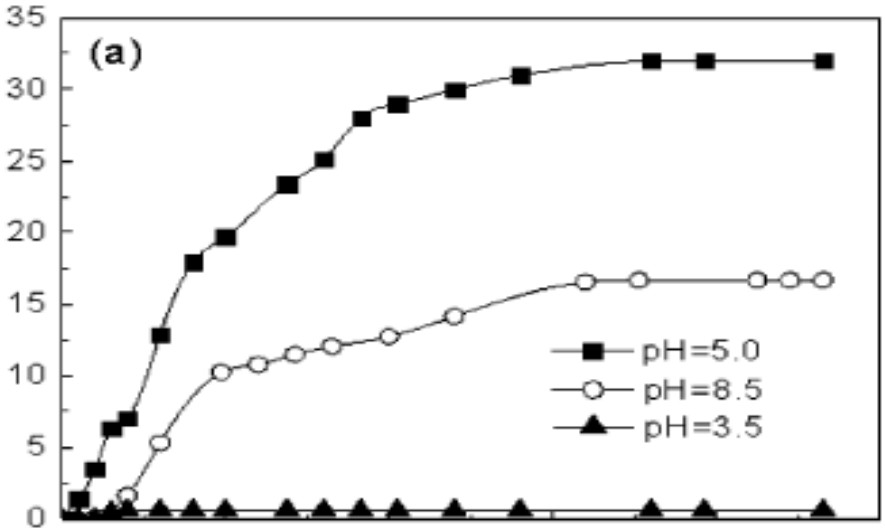
4.1.1 Uygun pH ve kontrolü

Hidrojen üretim prosesinde rol alan en önemli faktörlerden biri pH'tır (Wu ve diğ., 2010). pH kontrolü, organik asit oluşumundan dolayı kuvvetli asidifikasyon ile fermentasyon hızının belirlenmesinde önemli bir parametredir. pH hem hücre canlılığını, hem de ürün dağılımını etkiler (Hallenbeck, 2009). Bu durumda pH, hidrojen üretim verimini, biyogaz içeriğini, üretilen organik asit tipini ve spesifik hidrojen üretim hızını etkiler (Kapdan ve diğ., 2006). Özellikle kesikli proseslerde ilk pH, hidrojen üretim sistemi için önemlidir. Sürekli hidrojen üretiminde pH kontrolünün önemi daha önce nadiren araştırılmıştır. Bu durum kararlı hidrojen üretimini sağlamada boşluklara neden olmuştur (Wu ve diğ., 2010). Maksimum hidrojen verimi veya spesifik hidrojen üretim hızı için açıklanan pH aralığı 5-6'dır. Ancak bazı araştırmacılar optimum pH aralığını 6,8-8 olarak açıklamışlardır. Anaerobik hidrojen üretiminde en düşük pH 4-4,8 arasındadır. pH'daki bu ölçüde azalma hidrojen üretimini inhibe eder (Kapdan ve diğ., 2006).

Wu ve diğerleri 2010 yılında sıvı domuz atığında glukoz desteğiyle pH'ın hidrojen üretimi üzerine etkilerini araştırdığı bir çalışmada, anaerobik kesikli reaktörlerde pH

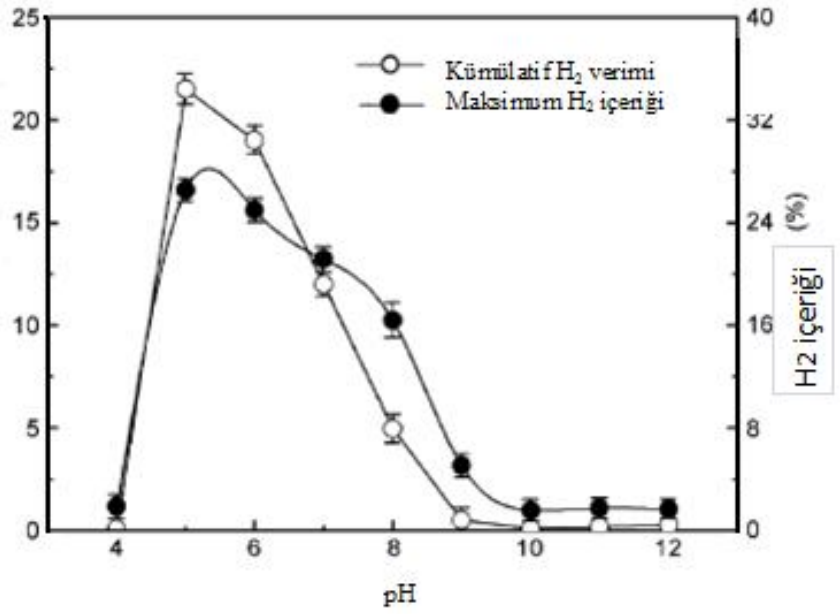
izlenmesinin ve kontrolünün hidrojen üretimi açısından çok etkili olduğu gösterilmiştir. Bu araştırmaya göre hidrojen üretiminde stabil olmayan fakat en yüksek verim gösteren pH değerinin 5 olduğu, bu değerde gazın hidrojen içeriğinin % 36,9 olduğu belirtilmiştir. pH değerinin 5,3 ve üzerinde olduğu durumlarda metan üretiminin arttığını, buna bağlı olarak hidrojen üretiminin azaldığını, bu pH değerinin üzerine çıkıldıkça metanojenlerin aktif hale geldiğini, pH = 5,6 olduğunda gazın metan içeriğinin %13,3'e yükseldiğini ve hidrojen içeriğinin %5,1'e düştüğünü gözlemlemişlerdir. En yüksek H_2 verimini, 1,5 mol H_2 / mol glukoz görüldüğü pH = 5 değerinde bulmuşlardır.

Xing ve diğerlerinin 2009 yılında süt ineği atıklarından biyohidrojen üretimini inceledikleri bir çalışmada ise substrat olarak asit ön arıtımına tabi tutulmuş süt ineği atığının kullanıldığı ve pH değerinin 5 olduğu durumda en yüksek hidrojen veriminin sağlandığı belirtilmiştir.



Şekil 4.1: Hidrojen verimi- pH ilişkisi (Xing ve diğ., 2009).

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'de de görüldüğü üzere pH değerinin 5 olduğu durumda kümülatif hidrojen veriminin 31,5 mL/g-UKM, hidrojen içeriğinin de % 38,6 olduğu görülmüştür. pH değerinin 6 ile 8 arasında olduğu durumlarda, pH yükseldikçe kümülatif hidrojen veriminin % 24'ten % 8'e düştüğü görülmüştür. pH = 8'den sonra hidrojen üretiminin nerdeyse gerçekleşmediği görülmüştür.



Şekil 4.2: Hidrojen üretiminde pH değerlerinin etkisi (Xing ve diğ., 2009)

4.1.2 Reaktör tipi

Konvansiyonel sürekli tam karışımlı tank reaktöründe (CSTR) biokütle, hidrolik bekletme süresi ile aynı alıkonma süresine sahip olduğu için biokütlenin reaktör dışına yıkanması çok kısa hidrolik bekletme süresinde meydana gelebilir. Ayrıca karışık sıvıdaki biokütle derişimi ve hidrojen üretimi sınırlanır. Tutuklanmış-hücreli reaktörler, bu tip reaktörlere bir alternatiftir. Hidrolik bekletme süresinin artışı hidrojen üreticilerinin yeteneğini artırır, ancak çok yüksek seviyelerde azalır. İşletim kolaylığı açısından sürekli tam karışımlı reaktörlerde maksimum karışım ve homojenite sağladığı için model çalışmalarda kullanmak faydalıdır. Ancak pratikte sabit yatak veya granüler tipli reaktörlerin bazı çeşitleri daha iyi adapte olduğu görülmüş. Çünkü bunlar çok yüksek hücre yoğunluğuna sahip olup reaktörlerin bakteri büyüme hızından bağımsız hidrolik bekletme sürelerinde çalışmasına olanak vermektedir. Böylece bu tip reaktörler ile çok yüksek hacimsel üretim hızları elde edilebilir, çoğunlukla sürekli tam karışımlı reaktörlerde elde edilenin 10 katı veya daha fazlasıdır (Genç, 2009).

4.1.3 Substrat tipi

Yüksek hidrojen verimi kolaylıkla parçalanabilen glukoz, sukroz gibi basit şekerlerin kullanımı ile elde edilebilir. Doğada bol miktarda bulunan ve hidrojen üretimi için karbonhidrat kaynağı olarak kullanılabilen nişasta içeren atıkların büyük bir

potansiyele sahip olduğu görülmüştür. Aynı şekilde bitki biokütlesinin en önemli bileşimi olan ve tarımsal atıklarda yüksek derecede mevcut olan, kağıt ve gıda endüstrisi gibi endüstriyel çıktılarda bulunan selüloz da hidrojen üretiminde substrat olarak kullanılabileceğini araştırmalar göstermiştir. Bunun dışında gıda endüstrisi atıkları ve atıksuları, arıtma çamurlarının da substrat olarak kullanımı söz konusudur. Kompleks substratlar, kompleks yapılarından dolayı hidrojen üretimi için ideal değillerdir. Ancak bazı metotlar ile ön işlemden geçirildikten sonra hidrojen üreticiler tarafından kolaylıkla kullanılabilirler (Genç, 2009).

4.1.4 Sıcaklık

Hidrojen üretim prosesinde sıcaklık da önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Farklı sıcaklık değerlerinde farklı hidrojen verimleri meydana gelmektedir. Uygun aralıkta sıcaklık artışı hidrojen üreten bakterinin yeteneğini arttırmakta fakat çok yüksek seviyelerdeki sıcaklık hidrojen üretimini azaltabilmektedir.

Hidrojen üretim sistemleri farklı sıcaklıklarda işletilebilmektedir. Bunlar; mezofilik (25-40^{0}C), termofilik (40-65^{0}C), aşırı termofilik (65-80^{0}C) ve hipertermofilik (80^{0}C üzeri)'dir. Aşırı termofilik sıcaklık (70^{0}C), mezofilik ve termofilik şartlarla kıyaslandığında çok sayıda avantaj sağlamaktadır (Liu ve diğ., 2008). Bu avantajlar şöyledir:

1-Hidrojen üretim verimi daha fazladır.

2-Çürütülmüş atıkta patojenlerin giderimi daha fazladır

3-Metanojenlerin ve solvent üreten bakterilerin kontamine olma riskini en aza indirir. Hidrojen fermentasyon prosesi, aşırı termofilik şartlarda farklı organik asitlerin özellikle asetatın üretimiyle ilişkilidir. Asit konsantrasyonu, aşırı termofilik hidrojen fermentasyon esnasında yüksektir (Liu ve diğ., 2008).

4.2 Hidrojen Üretimi ile İlgili Literatür Araştırması

Hidrojen temiz, yararlı bir gaz olup, gelecekte enerji temininde kullanılması ön görülen ve fosil yakıtlara alternatif sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır (Karakashev, 2009). Hidrojen fermentasyonu ile ilgili farklı parametrelerin ön plana çıktığı çeşitli

araştırmalar yapılmıştır. Yaptığımız çalışmaya örnek ve kıyas olabilecek nitelikteki önemli araştırmalardan bazıları aşağıdadır.

Liu ve diğerlerinin 2008 yılında aşırı termofilik sıcaklıkta evsel katı atıktan laboratuar ölçekli biyohidrojen üretimiyle ilgili yaptıkları bir çalışmadaki işletim elemanları ve sistem parametreleri Çizelge 4.1 'dedir.

Çizelge 4.1: Laboratuvar ölçekli işletim parametreleri (Liu ve diğ., 2008).

Substrat	**Aşı**	**Reaktör Tipi**	**Önemli İşletme Parametreleri**
Evsel katı atık	Büyükbaş Hayvan Atığı (İnek Atığı)	*Laboratuvar ölçekli *Kesikli *Serum şişeleri (350mL)	*Sıcaklık (T = 70 ^{0}C) *pH = 4 – 8,5 (özellikle pH=7)

Bu çalışmada asıl değerlendirilen konu; aşırı termofilik (70^{0}C) ortamda pH değişimiyle birlikte hidrojen veriminin incelenmesidir. Aşırı termofilik sıcaklıkta evsel katı atıkta hidrojen fermentasyonu için optimum reaktör pH'ının 7 olduğu sonucuna varılmıştır. Maksimum hidrojen üretimi 257±25 mL/g-UKM bulunmuştur. Ayrıca Yokoyama ve ark. 2007 yılındaki bir çalışmalarında büyükbaş hayvan atığından aşırı termofilik ortamda hidrojen üretiminin en yüksek olduğu pH değerini 7 olarak belirtmişlerdir. pH = 8,5 olduğunda hidrojen üretimi 153 ± 25 mL/UKM, pH = 5 olduğunda ise hidrojen üretimi 86 ± 26 mL/g-UKM bulunmuştur. Bu pH değerlerindeki hidrojen üretimi, evsel katı atık için mezofilik ve termofilik ortamlarda farklılaşmaktadır. Liu ve diğ. (2007) daha önceki bir çalışmasına göre mezofilik sıcaklıkta en uygun pH'ın 5,0-5,5 arasındaki değerler olduğu görülmüştür. 2009 yılında Yokohama ve diğerlerinin yaptıkları bir çalışmada aşırı termofilik anaerobik ortama alışkın büyükbaş hayvan atığı aşısının kullanımıyla glukozdan sürekli hidrojen üretimi üzerinde durulmuştur. Çalışmanın ana unsurları aşağıda Çizelge 4.2 'dedir. Aşırı termofilik ortama alışkın aşı 2 litrelik cam fermentörde alıştırılmıştır. Fermentörde % 50-100 glukoz giderimi için farklı hidrolik bekletme süreleri (0,67, 1,2,3gün) uygulanmıştır.

Çizelge 4.2: Laboratuvar ölçekli hidrojen üretim parametreleri (Yokoyama, 2009)

Substrat	**Aşı**	**Reaktör Tipi**	**Önemli İşletme Parametreleri**
Glukoz	Büyükbaş Hayvan Atığı (inkübe edilmiş - aşırı termofilik ortama alışkın)	*Laboratuvar ölçekli *Sürekli Karışım * Fermentör (2L)	*Sıcaklık (T = 75 ^{0}C) *pH = 7 *Hidrolik Bekletme Süresi = 0,67, 1, 2, 3 gün

Ortamdaki çözünmüş hidrojenin mikrobiyal hidrojen üretimini engellediği bilinmektedir. Bu yüzden çözünmüş hidrojen konsantrasyonunu azaltmak için daha geniş gaz toplama şişeleri (2 adet 3,5 litrelik şişe) ve gaz toplama balonları kullanılmıştır. Farklı hidrolik bekletme sürelerine göre hidrojen verimi aşağıda Çizege 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Hidrojen üretim özellikleri (Yokoyama ve diğ., 2009)

Hidrolik Bekletme Süresi (gün)	Hacimsel hidrojen üretimi (L/L/gün)	Hidrojen verimi (Giderilen glukoza göre) (mol/mol-giderilen glukoz)
0,67	1,22 ± 0,03	2,63 ± 0,08
1	1,00 ± 0,02	2,75 ± 0,03
2	0,72 ± 0,04	2,81 ± 0,16
3	0,76 ± 0,04	3,32 ± 0,18

Çalışmaya göre bütün hidrolik bekletme sürelerinde hidrojen üretimi gerçekleşmiştir ve metan üretimi görülmemiştir. Hidrolik bekletme sürelerine bağlı olarak glukoz giderimi lineer şekilde artmıştır ve hidrolik bekletme süresi 3 gün olduğunda % 100 glukoz giderimi gerçekleşmiştir. Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere, giderilen glukoza bağlı olarak en yüksek hidrojen verimi 3,32 ± 0,18 mol/mol-giderilen glukoz ile hidrolik bekletme süresi 3 gün olduğunda görülmüştür. Hidrojen veriminin aksine hacimsel üretimin en yüksek olduğu hidrolik bekletme süresi ise 0,67 gün olarak bulunmuştur. Aşırı termofilik ortamda hidrojen üretiminde hacimsel üretimi arttırabilmek için bazı taşıyıcılar kullanılabilmektedir.

5. MATERYAL VE METOD

Laboratuvar ölçekli olarak yapılan deneysel çalışmalarda yemekhane atıklarıyla büyükbaş hayvan atıklarının birlikte termofilik (55^0C) ve aşırı termofilik (70^0C) ortamda anaerobik arıtımı incelenmiş, metan ve hidrojen üretim verimlilikleri araştırılmıştır. Çalışmada bir reaktör aşırı termofilik şartlarda biyohidrojen üretimi için çalıştırılmış ve bu reaktörün çıkışı termofilik olarak çalışan bir biyometan reaktörüne beslenmek suretiyle iki kademeli biyometan + biyohidrojen üretimi sağlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca tek kademeli termofilik ve aşırı termofilik olarak çalışan iki farklı reaktörde de biyometan üretimi gerçekleştirilmiştir. Bütün reaktörler yarı kesikli ve sürekli karıştırılarak (tam karışımlı sistem) çalıştırılmıştır. Çalışma süresi boyunca tüm reaktörlerde sürekli olarak pH kontrolü yapılmış ve gerektiği takdirde asit/baz ilavesi yapılarak pH değeri 7-7,5 arasında tutulmuştur. Dört reaktörün ikisi mekanik düşey milli karıştırıcılarla, diğer ikisi de manyetik karıştırıcılarla sürekli karıştırılarak üniform bir dağılım elde edilmesi sağlanmıştır. Reaktörlerin etkin çalışma hacimleri 2 litredir.

5.1 Atık Karakterizasyonu

Reaktöre beslenen organik atık İstanbul Teknik Üniversitesi yemekhanesinden alınan yemek atığından oluşmuş ve atığın beslemeye elverişli olabilmesi ve nispeten homojen olabilmesi için önceden mekanik ön işlemden geçirilerek öğütülüp karıştırılmak suretiyle partikül boyutu küçültülmüştür. Çalışmada kullanılan büyükbaş hayvan atığı ise Silivri'de bulunan yaklaşık 200 dönümlük bir arazide 148 tane büyükbaş hayvana sahip olan, süt ineği yetiştiriciliği yapan bir çiftlikten alınmıştır. Büyükbaş hayvan atığı direk olarak taze şekilde alınmış ve hiçbir ön işlemden geçirilmeden reaktörlere beslenmiştir. Her iki atık türü de $+4^0$C'de muhafaza edilmiştir. Reaktörlere beslenen atık türü, öğütülmüş yemekhane atığı ve büyükbaş havyan atığı karışımıdır. Karışım hazırlanırken her iki atıktan hesaplanan miktarlarda alınmış ve mikserle daha küçük partikül boyutuna getirilmiştir. Karışımlar günlük olarak hazırlanmıştır.

Bütün reaktörler için büyükbaş hayvan atığı ve yemekhane atığı uçucu katı madde (UKM) bazında sırasıyla %50 ve %50 oranında karıştırılmıştır. Reaktörlere ilk doldurulan atık-aşı karışımının katı maddesi ortalama olarak %2,5'tur. Beslenen büyükbaş hayvan atığında ortalama UKM/KM oranı 0,90'dir, yemekhane atığında ise UKM/KM oranı ortalama olarak 0,75'tir. Reaktörlere beslenen atıkların karakterizasyonu Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Atık karakterizasyonu.

ATIK TÜRÜ	KM (mg/L)	UKM (mg/L)	KOI_{top} (mg/L)	$KOI_{çöz}$ (mg/L)	pH
Büyükbaş Hayvan Atığı 15.08.2010	141431	131542	175641	76030	7,9
Büyükbaş Hayvan Atığı 19.04.2011	130845	116407	163691	65494	7,8
Yemekhane Atığı 15.08.2010	255765	192514	375639	120903	6,1
Yemekhane Atığı 19.04.2011	242588	185550	373781	117346	6,4

5.2 Aşı Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan anaerobik aşı çamurları iki ayrı tesisten alınmıştır. İki adet termofilik biyometan reaktöründe ve 1 adet aşırı termofilik metan reaktöründe kullanılan aşı çamuru, alkollü içki üretimi yapılan bir tesisten alınmıştır. Bu aşının seçilmesinin sebebi termofilik ortama alışkın bir aşı olmasıdır. Aşırı termofilik ortamda hidrojen üretimi yapması planlanan reaktörde ise biyohidrojen aşısı kullanılmıştır. Metan ve hidrojen reaktörlerinde kullanılan aşı çamurlarının karakterizasyonu Çizelge 5.2'de verilmiştir. Termofilik aşı içerisindeki UKM/KM oranının çok düşük olduğu görülmüştür, bunun sebebi; tesise gelen atık içerisindeki inert madde miktarının yüksek olmasıdır. Yaklaşık 45 günlük devreye alma süresinden sonra reaktörlerde UKM/KM oranının artması sağlanmaya çalışılmıştır.

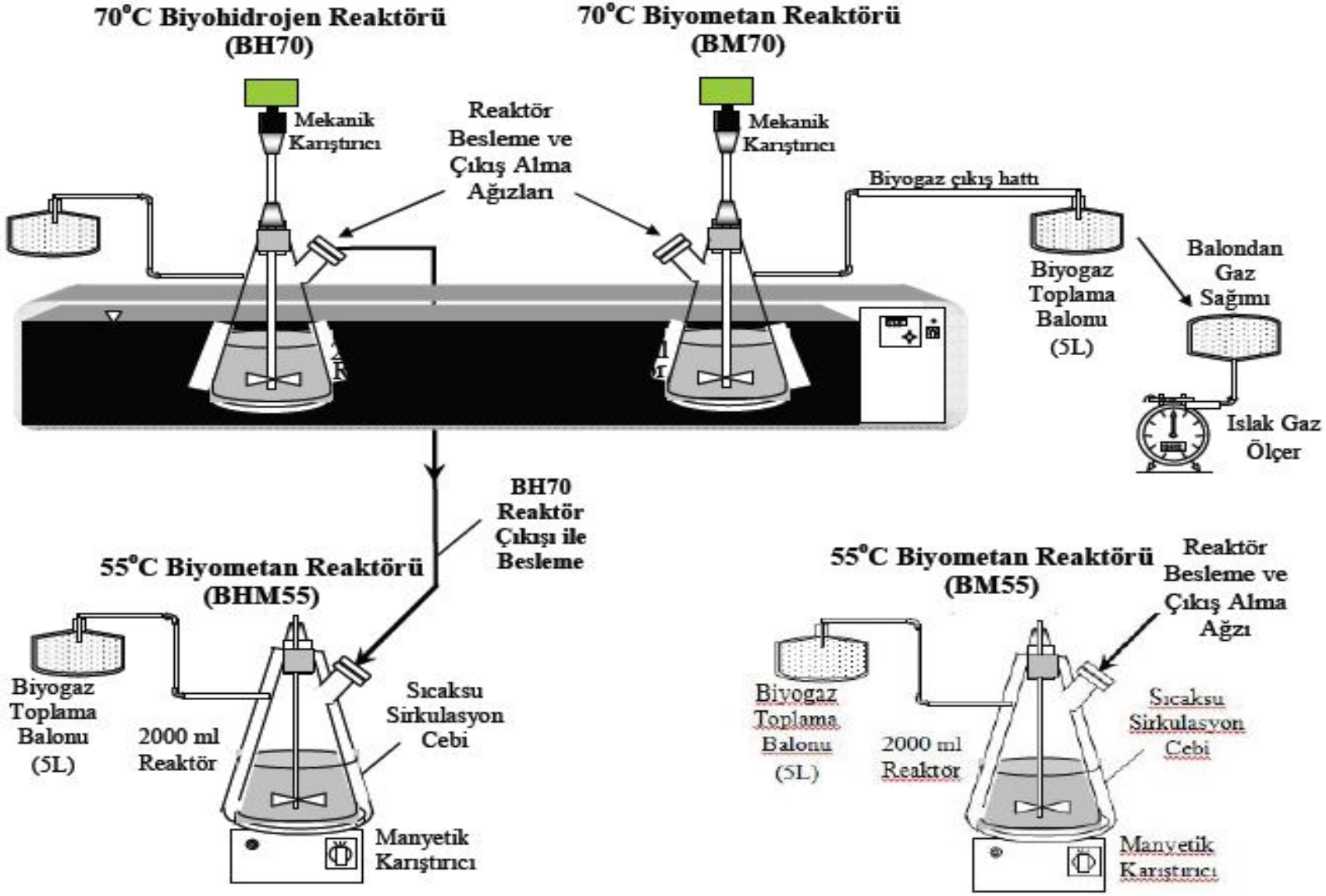
Çizelge 5.2: Aşı çamuru karakterizasyonu.

AŞI	KM (mg/L)	KM (%)	UKM (mg/L)	UKM (%)	KOI_{top} (mg/L)	$KOI_{çöz}$ (mg/L)	pH
Termofilik Aşı 15.08.2010	55600	5,56	51391	92,43	-	-	6,9
Termofilik Aşı 19.04.2011	11690	1,16	8860	75,3	12487	3358	6,9
Aşırı Termofilik Aşı	125300	12,53	116579	93,04	130000	102000	5,8

5.3 Deneysel Düzenek

Deneysel çalışmalarda aşırı termofilik (70^0C) ortamda çalıştırılan metan ve hidrojen reaktörleri cam malzemeden yapılmıştır. Reaktörler 2 litre hacimlidir. Reaktörlerin üst kısmına mekanik düşey milli karıştırıcıların takılabilmesi için yine camdan yapılmış 2 mm çaplı silindirik miller takılmıştır. Bu miller üst kısımdan karıştırıcılara birer plastik hortumla bağlanmış ve böylece reaktörde karıştırıcıların dönmeleri sağlanmıştır.

Millerin alt ucuna takılan, teflon malzemeden yapılmış paletler sayesinde reaktör içi karışım sağlanmıştır. Aşırı termofilik ortamı sağlayabilmek için bu iki reaktör yan yana bir su banyosuna yerleştirilmiştir. Su banyosu olarak, Nüve BM 402 marka 30 litre tank kapasiteli, 80^0C'ye kadar ısıtma yapabilen sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır ve su banyosu, reaktör içinde istenilen 70 ± 1^0C sıcaklığı sağlayabilmek için $73,5^0$C'de devamlı olarak çalıştırılmıştır. Termofilik (55^0C) ortamda çalıştırılan 2 adet metan reaktörü ise BELLCO marka olup cam malzemeden yapılmıştır. Bu reaktörlerin çalışma hacmi de 2 litredir. Reaktörlerin karıştırılabilmesi için Heidolph MR Hei-Mix L ısıtıcısız manyetik karıştırıcılar kullanılmış ve sabit hızda sürekli olarak karışım yapmaları sağlanmıştır. Reaktörlerin 55^0C'de ısıtılması görevi ise sisteme uygun dizayn edilen su banyosu tarafından gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 : Proses Akım Şeması

Çizelge 5.3: Reaktörler ve kısa isimleri.

Reaktörler	İsimleri	Sıcaklık(^{0}C)
Biyometan (Tek kademeli)	BM70	70
Biyometan (Tek kademeli)	BM55	55
Biyohidrojen (İki kademeli)	BH70	70
Biyometan (İki kademeli) (Biyohidrojen çıkışıyla beslenen)	BHM55	55

Tam karışımlı reaktörler yarı kesikli olarak (yani 2 günde 1) beslenmiştir. Ayrı ayrı hazırlanan yemekhane atığı – büyükbaş hayvan atığı karışımı yanı sıra hesaplananan miktar kadar aşı çamuru reaktörlere doldurulmuş ve 2 litreye musluk suyuyla tamamlanmıştır. Tüm reaktörlere beslemelerde ise yemekhane atığı – büyükbaş hayvan atığı aşıyı alıştırmak için kademeli olarak arttırılacak şekilde beslenmiştir. Bütün reaktörler başlangıç ve devamında aşı/substrat oranı 2 ve substrat oranı UKM bazında %50 yemekhane atığı, %50 büyükbaş hayvan atığı olacak şekilde doldurulmuştur ve beslenmiştir. Reaktörlerden çekilen aşı miktarı kadar yemekhane atığı- büyükbaş hayvan atığı- su karışımı beslenmiştir. Biyohidrojen reaktöründen alınan numunenin bir kısmı iki kademeli olarak çalışma yapıldığı için termofilik biyometan reaktörüne beslenmiş, bir kısmı da deneylere ayrılmıştır. Ayrıca diğer reaktörlerden de çeşitli parametrelerin ölçülebilmesi için periyodik olarak giriş ve çıkış numuneleri alınmıştır.

Reaktörler ilk olarak 02.12.2010 tarihinde doldurulmuş ve 17.01.2011 tarihine kadar alıştırma dönemi geçirmiştir. 17.01.2011 tarihinden itibaren düzenli olarak beslemeler başlanmış ve parametre ölçümleri yapılarak izleme ve değerlendirme süreci başlatılmıştır. Reaktörlerin 17.01.2011 tarihinden itibaren hidrolik bekletme süreleri Çizelge 5.4'te verilmiştir. BM70 (Biyometan 70^{0}C) ve BM55 (Biyometan 55^{0}C) reaktörleri sıcaklıkları dışında hidrolik bekletme süreleri de dahil olmak üzere aynı şartlarda işletilmiştir. Bu iki reaktörün sıcaklık dışındaki şartlarının aynı tutulmasının sebebi, sıcaklık faktörünün ortaya konulması ve iki reaktör arasında performans karşılaştırılması yapılmak istenmesidir.

Çizelge 5.4: Reaktörlerin hidrolik bekletme süreleri.

Reaktör	Hidrolik Bekletme Süresi (gün)	Hacimsel Yükleme Hızı (HYH) (g UKM/L.gün)
70^0C Biyometan (BM70)	10	1.dönem 1,5 2.dönem 3 3.dönem 6
55^0C Biyometan (BM55)	10	1.dönem 1,5 2.dönem 3 3.dönem 6
70^0C Biyohidrojen (BH70)	4	1.dönem 1,5 2.dönem 3 3.dönem 6
55^0C Biyometan (Hidrojen çıkışıyla beslenen) (BHM55)	6,6	1.dönem 1,5 2.dönem 3 3.dönem 6

Çalışmanın tüm dönemlerinde hidrolik bekletme süreleri (HBS) sabit tutulmuştur. Bütün reaktörler başlangıçta ortalama olarak %2,5 katı madde ile doldurulmuş ve 1. dönem olarak adlandırılan 30 günlük süreçte ortalama olarak %1,7 katı maddeyle besleme yapılmıştır. 2.dönem başlangıcı olarak kabul edilen 14.02.2011 tarihinde beslenen katı madde reaktörlerde 2 katına çıkarılmış ve reaktör içi katı madde ortalama olarak %3'e çıkarılmış ve 21.04.2011 tarihine kadar bu şekilde çalıştırılmıştır. 3.dönem 21.04.2011 tarihinde başlatılmış ve beslenen katı madde tekrar 2 katına çıkarılarak reaktör içi katı madde ortalama olarak %6'ya çıkarılmıştır ve 22.07.2011 tarihine kadar besleme yapılıp ve numune alınıp izlemeye devam edilmiştir. Çizelge 5.5 'te reaktörlerin işletme parametreleri gösterilmiştir.

Çizelge 5.5 : Reaktörlerdeki işletme parametreleri

Parametre	I. DÖNEM (KM: %1,7) 17.01.2011-14.02.2011				II. DÖNEM (KM:%3) 14.02.2011-23.04.2011				III. DÖNEM (KM:%6) 23.04.2011-22.07.2011			
	BM70	BM55	BH70	BHM55	BM70	BM55	BH70	BHM55	BM70	BM55	BH70	BHM55
Reaktör Hacmi, L	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Reaktöre Beslenen Debi, L/gün	0,2	0,2	0,5	0,3	0,2	0,2	0,5	0,3	0,2	0,2	0,5	0,3
Hidrolik Bekletme Süresi, gün	10	10	4	6,6	10	10	4	6,6	10	10	4	6,6
Hacimsel Yükleme, g UKM/L.gün	1,5	1,5	3,75	1,5	3	3	7,5	3	6	6	15	6
I/S	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Büyükbaş Hayvan Atığı / Yemekhane Atığı Oranı (UKM)	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50
Reaktör içi pH	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Sıcaklık, ℃	70	55	70	55	70	55	70	55	70	55	70	55



Şekil 5.2: Su banyosunda aşırı termofilik şartlarda çalışan Biyohidrojen (BH70) ve Biyometan (BM70) reaktörlerinin görünümü



Şekil 5.3: Biyometan (BM55) ve iki kademeli (BHM55) reaktörlerinin görünümü



Şekil 5.4: Tek kademeli Biyometan (BM55) reaktörü

5.4 Reaktörlerin İzlenmesi

Anaerobik reaktörler 02.12.2010 tarihinde çalıştırılmaya başlanmış ve 45 günlük devreye alma aşamasından sonra 17.01.2011 tarihinden 22.07.2011 tarihine kadar rutin olarak beslenmiştir. Bu süre, yukarıda da bahsedilen reaktör içi katı madde yüzdesi değişimi bakımından 3 ayrı döneme ayrılarak tamamlanmıştır. Böylelikle numuneler alınmaya ve reaktörler ayrı ayrı izlenmeye başlamıştır. 210 günlük süre boyunca haftada 3-4 numune alınarak reaktörlerin performanslarındaki değişimler izlenmiştir. Numune alma sıklıkları reaktörlere göre aşağıdaki Çizelge 5.6 'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.6: Numune alma sıklıkları

Reaktör	Numune Alma Sıklığı
BM70	4 Numune / Hafta (2 günde 1)
BM55	4 Numune / Hafta (2 günde 1)
BH70	4 Numune / Hafta (2 günde 1)
BHM55	4 Numune / Hafta (2 günde 1)

Numuneler, besleme yapıldığı gün beslemeden hemen sonra alınan reaktör içi giriş numuneleri ve 2 günün sonunda besleme yapılmadan önce alınan reaktör içi çıkış numuneleri olarak alınmıştır. Bu numunelerde toplam ve çözünmüş KOİ, katı madde (KM), uçucu katı madde (UKM), uçucu yağ asidi (UYA), alkalinite ve pH analizleri

yapılmıştır. Ayrıca haftada yaklaşık 4 gün reaktörlere bağlı gaz balonlarında iki besleme arasında biriken gaz hacimleri ve gaz bileşimleri ölçülmüştür. Numunelerdeki ölçüm sıklıkları ise Çizelge 5.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.7: Numunelerde yapılan ölçüm sıklıkları

Parametre	**Ölçüm Sıklığı**
KM	4/Hafta
UKM	4/Hafta
KOİ	3/Hafta
KOİçöz	3/Hafta
pH	2 günde 1
Gaz miktarı	2 günde 1
Gaz bileşimi	2 günde 1
Alkalinite	2 günde 1 (3.dönem)

5.5 Çevrimiçi Performans Değerlendirmesi

Reaktörler katı madde bakımından denge durumuna gelmeye ve reaktörlerdeki biyometan ve biyohidrojen üretim miktarları sabit değerlerde gözlenmeye başladıktan sonra 1. ve 2.dönem için çevrimiçi performans değerlendirmesi yapılmıştır. Katı madde miktarları arttırılırken reaktör içi performans değerlendirmesi yapılabilmesi için ayarlanan gün ve saatlerde reaktörlerden numune alınıp KM, UKM, toplam KOİ, çözünmüş KOİ, UYA analizleri yapılmıştır ve reaktör içi pH değerleri kaydedilmiştir. Ayrıca Çizelge 5.8 'de belirtilen saatlerde gaz toplama balonlarında biriken biyogaz sağılarak gaz hacmi ölçülmüştür. Reaktörlerde çevrim içi performans değerlendirilmesi için 10.02.2011 tarihinde rutin besleme yapılıp pH değerleri 7- 7,5 arasında ayarlandıktan sonra reaktörler belirtilen periyotlarda izlenmeye başlamıştır. Bu süreç 14.02.2011 tarihine kadar sürmüştür. Böylelikle 5 günlük süre içerisinde arıtımın seyrinin nasıl değiştiği çevrim içi performansla ortaya konmuştur. Bu çalışmanın ikinci kısmı 26.03.2011-30.03.2011 tarihleri arasında tekrarlanmıştır. Yine daha önce yapılan çalışmada bahsedildiği gibi ayarlanan gün ve saatlerde reaktörlerden numune alınmış ve bu numunelere aynı analizler yapılmıştır. Çevrimiçi performans izlemesinin yapıldığı yaklaşık 5 günlük süre içinde reaktörlere besleme yapılmamıştır.

Çizelge 5.8: Çevrimiçi performans için numune alma saatleri

TARİH VE SAATLER				
1.gün	**2.gün**	**3.gün**	**4.gün**	**5.gün**
09:00	07:30	08:30	10:30	10:30
13:00	11:30	18:30		
17:00	15:30			
21:00	19:30			

5.6 Sabit Aşı/Substrat ve Farklı Hayvan – Yemekhane Atığı Oranlarında Biyogaz Üretim Hızı ve Potansiyeli

Reaktörlerin işletildiği 17.01.2011- 22.07.2011 tarihleri arasında 4 adet reaktörde aşı/substrat oranı 2 olacak şekilde sabit tutulup, farklı hacimsel yükleme bazında büyükbaş hayvan atığı- yemekhane atığı olacak şekilde kurulmuş ve işletilmiştir. Bunun yanında aşı/substrat oranı sabitken (yani 2), hayvan atığı – yemekhane atığının UKM bazında değişik oranlarda beslenmesiyle meydana gelebilecek farklı biyogaz üretim hızları ve potansiyelinin tespit edilebilmesi için 30.07.2011 tarihinden başlamak suretiyle serum şişelerinde hazırlanan örneklerin biyogaz üretim hızı ve potansiyeli tayini için çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada amaçlanan; değişik aşı / substrat ve atık karışım oranlarının hangisinde biyometan ve biyohidrojen üretiminin daha iyi olduğunu görmektir. Böylelikle çalışmaya esas olan optimum değerler belirlenmektedir.

Bu sürecin öncesinde tüm reaktörlerden ayrı ayrı alınan aşı çamurları santrifüjden geçirilmek suretiyle susuzlaştırılmıştır. Sonrasında bu numunelerde KM ve UKM analizleri yapıldıktan sonra serum şişelerine konulması gereken aşı çamuru ve atık miktarları Çizelge 5.9 ‘a göre hesaplanmıştır.

Aşı / substrat oranı 2 olarak sabit tutulup, bu oranda substratın içindeki yemekhane ve hayvan atığı karışım oranları Çizelge 5.9 ‘da belirtilmiştir. Aşı/ substrat oranı rutin olarak işletilen diğer 4 adet reaktörde de 2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Böylelikle I/S=2 olduğunda hangi atık karışım oranında biyogaz üretim hızı ve potansiyelinin daha iyi olduğu belirlenmiştir.

I/S=2 iken Çizelge 5.9 ‘da istenen,atık oranları UKM bazında ayrı ayrı hesaplanıp 120 mL hacimli serum şişlerine doldurulmak suretiyle hazırlanmıştır. Rutin reaktör izlemesine paralel olması açısından hazırlanan her şişe, kendi aşı çamurunun alışkın

olduğu sıcaklık şartları sağlanarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.9 : Sabit I/S ve farklı yemekhane atığı/ hayvan atığı oranları

Aşı / Substrat (I/S = 2) iken	
Yemekhane Atığı : Hayvan Atığı	1:0
	0,75:0,25
	0,50:0,50
	0,25:0,75
	0:1

5.7 Farklı Aşı/Substrat ve Sabit Hayvan Atığı – Yemekhane Atığı (1:1) Oranlarında Biyogaz Üretim Hızı ve Potansiyeli

İşletilen reaktörlerden alınan aşı çamurlarının santirüjden geçirilip susuzlaştırılması sonrasında hayvan atığı - yemekhane atığı oranı sabit tutulup (1:1) , aşı / subsrat oranlarında değişik değerler belirlenerek kurulan serum şişeleri, her aşının alışkın olduğu sıcaklık ortamında tutularak, farklı aşı/substrat oranlarında biyogaz üretim hızları ve potansiyeli ortaya konulmuştur.

Çizelge 5.10 ‘da belirtilen aşı/substrat oranları ve atıkların UKM bazında 1:1 oranla karışımıyla serum şişeleri hazırlanmıştır.

Şişelerin herbirinin hacmi 120 mL olup, toplam reaktör hacmi 50 mL olacak şekilde 30.07.2011 tarihinde şişeler doldurulmuştur. Şişelerin her birinin içerisinde 10 mL mineral çözeltisi (medium) hazırlanarak eklenmiştir ve atık-aşı-mediumla birlikte çift distile su ilavesiyle şişelerin her biri 50 mL’ ye tamamlanmıştır.

Çizelge 5.10 : Sabit atık karışım oranına bağlı farklı aşı/ substrat oranları

Hayvan Atığı %50 – Yemekhane Atığı %50 iken	
Aşı / Subsrat (I/S)	0,5
	1
	1,5
	3

Bahsedilen mineral çözeltisi, anaerobik ortam için gerekli olan Asit Stok Çözeltisi (I), Alkali Stok Çözeltisi (II) ve resazurin ilavesi ile yapılmış ve mineral çözeltisi

içerisinde bulunabilecek O_2'nin giderilmesi için kaynatılmış ve N_2 gazından geçirilerek soğutulmuştur. Çizelge 5.11 'de mineral çözeltilerin bileşimi verilmektedir. Mineral çözeltisi serum şişelerinin içerisine ilave edildikten sonra serum şişeleri kauçuk tapalar ve alüminyum kapaklar ile kapatılmıştır. Kapatılan serum şişelerine doldur boşalt ekipmanı ile 1.7 atm N_2-CO_2 gaz karışımı uygulanarak şişelerin içerisinde kalmış olabilecek O_2 gazı tasfiye edilmiş ve şişeler basınçlandırılmıştır. Sonrasında tuzlar, vitaminler ve bikarbonat çözeltileri serum şişelerine eklenmiştir. Tamamen anaerobik şartların sağlanabilmesi için her bir şişeye indirgeyici olarak $Na_2S.9H_2O$ eklenmiştir. Anaerobik şartların sağlandığından emin olunduktan sonra serum şişeleri 55^0C sabit sıcaklıktaki etüve (Şekil 5.5) ve 70^0C'de çalıştırılan etüve konularak inkübasyona bırakılmıştır.



Şekil 5.5 : Termofilik şartlarda tutulan serum şişeleri

Üç tekrarlı olarak hazırlanan şişelerin her birinden KM, UKM, KOİ, KOİçöz,UYA, pH analizlerinin yapılabilmesi için 25'er mL numune alınmıştır. Bu numuneler + 4^0C'de çok kısa süre saklanmıştır. Hazırlanan şişelerde belirli zaman aralıklarında elektronik manometre (Lutron, PM-9107, Taiwan) yardımıyla basınç (mbar) ölçülerek basınç artışı izlenmiştir. Basınç artışları her ölçüm yapıldığında kaydedilmiştir. Basınç artışları sabitlenene kadar devam eden çalışma sonunda oluşan biyogazın içeriği ölçülmüştür. Toplam uçucu katı madde miktarı da belirlendikten sonra spesifik metan aktivite değerleri mgCH_4-KOİ/g-UAKM.gün olarak verilmiştir.

Çizelge 5.11 : Anaerobik mineral çözelti bileşimi

Bileşikler	**Konsantrasyon, mg/L**
Besi Elementleri	
KH_2PO_4	408
$Na_2HPO_4.2H_2O$	534
NH_4Cl	360
NaCl	360
$MgCl_2.6H_2O$	120
$CaCl_2.2H_2O$	132
$NaHCO_3$	4000
İndirgeyici Ajan	
$Na_2S.9H_2O$	240
Anaerobik Kontrol Ajanı	
Resazurin	5
Asit Stok Çözeltisi (I)	
HCl	1.800
H_3BO_3	0.062
$MnCl_2$	0.061
$FeCl_2$	0.944
$CoCl_2$	0.065
$NiCl_2$	0.013
$ZnCl_2$	0.068
$CuCl_2$	0.050
$AlCl_3$	0.050
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	0.050
Alkali Stok Çözeltisi (II)	
NaOH	0.400
Na_2SeO_3	0.017
Na_2WO_4	0.029
Na_2MoO_4	0.021
Vitaminler	
Biotin	0.02
Nicotinamid	0.20
p-Aminobenzoic acid	0.10
Thiamin (Vitamin B1)	0.20
Panthotenic acid	0.10
Pyridoxamine	0.50
Cyanocobalamine (Vitamin B12)	0.10
Riboflavine	0.10

5.8 Analitik Yöntemler

Kullanılan analitik yöntemler ölçülen ve analizi yapılan parametrelere göre belirlenmiştir. Bu parametreler katı madde (KM), uçucu katı madde (UKM), toplam ve çözünmüş KOİ, pH, çıkan gaz miktarı ve gaz bileşimidir. Ayrıca uçucu yağ asidi (UYA) tayini yapılmıştır. KM, UKM, $KOİ_{top}$ ve pH su ve atıksu analizleri için kullanılan Standart Yöntemlere göre analiz edilmiştir (Standart Methods for the Examination of Water & Wastewater, 2005). Çözünmüş KOİ ve çevrim içi çalışmadan alınan numunelerde ve ayrıca farklı atık oranları- farklı aşı/substrat oranları performanslarının incelendiği çalışmadan alınan numunelerde uçucu yağ asiti (UYA) analizi için numuneler 15000 rpm'de 15 dakika boyunca sanrifüj edilmiş, santrifüj sonrasında elde edilen saydam üst faz süzülerek çözünmüş KOİ analizleri yapılmıştır. UYA analizleri için 15000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilen numuneler Millipore PVDF filtre (0,22 μm) ile de süzülerek kullanılmıştır. UYA analizi yapılacak olan numuneler 2 mL'lik küçük şişelerde (GC için Agilent vial), 0,25 mL numune üzerine eklenen 0,2 mL 10 N H_3PO_4 ile birlikte hazırlanmış ve çift distile edilmiş suyla 1,2 mL'ye tamamlanıp $+4^0$C soğutucuda saklanmıştır. UYA konsantrasyonları alev iyonlaşma dedektörü (FID) ve Innowax (silikon merkezli polimerler, polisiloksanlar, polietilen glikoller ve katı adsorbanlar) ile doldurulmuş kapiler kolon donanımlı gaz kromotograf (1750 A Shimadzu-2100 marka) ile saptanmıştır. Gaz kromotografta enjeksiyon giriş ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 230^oC ve 250^oC'dir. Taşıyıcı gaz olarak 25 ml/dakika debide helyum kullanılmaktadır. İlaveten, 40 ml/dakika debide hidrojen gazı da kullanılmaktadır. Cihaz Şekil 5.6 'da gösterilmektedir.



Şekil 5.6 : 1750 A Shimadzu-2100 GC cihazı

pH ölçümleri için bütün reaktörlerde Thermo marka pH metre kullanılmıştır ve pH değerleri kayıt altına alınmıştır.



Şekil 5.7 : Ölçümlerde kullanılan pH metre

Reaktörlere bağlı gaz balonlarında her iki günlük süreç sonunda biriken gazın miktari, balonların Ritter TG05 marka bir gaz ölçere geçirimsiz hortumlar vasıtasıyla bağlanarak sağılması, sağılma esnasında gazmetre üzerindeki göstergede ilk ve son değerler arasındaki farkın alınmasıyla hesaplanmıştır.

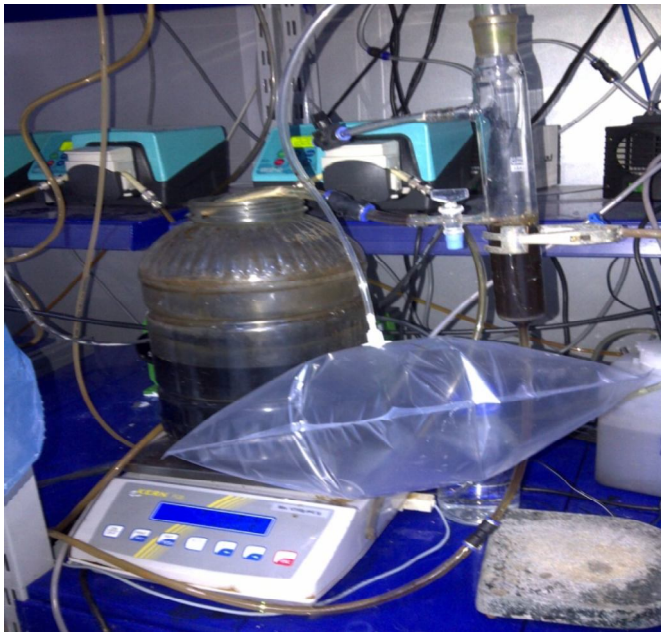


Şekil 5.8: Gaz Ölçer

Üretilen gazın kompozisyonunu belirlemek amacıyla üretilen gaz balonlarda biriktirilmiş ve TCD dedektörlü GC (Perichrom P1525, Fransa) kullanılarak gaz içeriği belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak ise helyum ve azot kullanılmaktadır. Gaz kromotografi her numune için 1,25 mL gaz enjekte etmekte ve otomatik valfler yardımıyla analizlerini yapmaktadır. 15 dakikalık analiz süresi sonunda gaz numunesinin bileşenlerini (H_2, CO_2, N_2, O_2, CH_4, H_2S) % cinsinden ifade edebilmektedir. Adı geçen cihaz ve sistemde biriken gazı toplamak için kullanılan balonlar Şekil 5.9 ve Şekil 5.10 'da gösterilmektedir.



Şekil 5.9: Perichrom P1525 marka GC cihazı



Şekil 5.10 : Sistemdeki gazın toplandığı sızdırmaz balon

Parametrelerin belirlenmesinde kullanılan ölçüm yöntemleri ve cihazları Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12 : Ölçüm yöntemleri

Parametreler	Ölçüm Yöntemleri	Cihaz Markası
KOİ	5220 B Titrimetrik Yöntem	-
UKM	2540 E: 550^{o}C Gravimetrik Yöntem	-
UYA	Gaz Kromatografisi	GC 1750 A Shimadzu-2100
KM	2540 B: 103-105^{o}C Gravimetrik Yöntem	-
Gaz Analizi	Gaz Kromatografisi	GC Perichrom P1525
Ph	pH Ölçer	Thermo

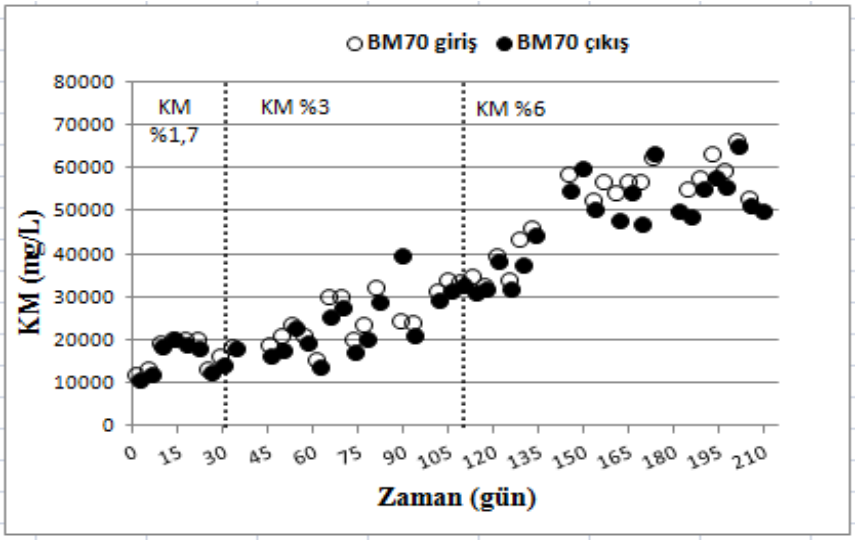
6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

Büyükbaş hayvan atığı ve yemekhane atığının birlikte termofilik ve aşırı termofilik ortamda anaerobik arıtımı 4 ayrı reaktörde (BM70, BM55, BH70, BHM55 reaktörleri) incelenmiştir. BM70 ve BM55 olarak adlandırılan biyometan reaktörlerinde sırasıyla aşırı termofilik ve termofilik olarak tek kademeli biyometan üretimi gerçekleştirilmiştir. İki kademeli çalıştırılan sistemde ise BH70 olarak adlandırılan biyohidrojen reaktöründe aşırı termofilik ortamda biyohidrojen üretimi ve devamında biyohidrojen çıkışıyla beslenen BHM55 olarak adlandırılan reaktörde biyometan üretimi gerçekleştirilmiştir. Büyükbaş hayvan atığı ve yemekhane atığı hacimsel yükleme bazında UKM değerleri göz önüne alınarak 1:1 oranında karıştırılmıştır. Karışımlar her besleme öncesi hazırlanıp reaktörlere beslenmiştir. Biyohidrojen (BH70) reaktöründen alınan çıkış numunesi, termofilik sıcaklıkta çalışan biyometan reaktörüne (BHM55'e) yarı kesikli olarak (2 günde 1) beslenmiştir. Diğer 2 biyometan reaktörü (BM55 ve BM70) ve biyohidrojen reaktörü (BH70) direk olarak hayvan atığı- yemekhane atığı karışımıyla beslenmiştir. Reaktör işletimleri 3 ayrı dönemde incelenmiştir. 1.dönemde reaktörler KM miktarı ortalama %1,7 olarak 28 gün işletilmiştir. 2.dönemde ise reaktörlere beslenen atık miktarı 2 katına çıkartılarak reaktör içi KM miktarı ortalama olarak % 3'e yükseltilmiştir ve 68 gün süreyle işletilmeye devam edilmiştir. 3.dönemde ise besleme miktarı tekrar 2 katına çıkarılarak reaktör içi katı madde %6'ya yükseltilmiştir ve bu süre 114 gün sürmüştür. Bunun yanında kesikli deneyler ile farklı substrat ve aşı oranları ile hız ve potansiyel çalışmaları yapılarak en uygun işletme koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Sistemlerin ayrı ayrı performansları ortaya konmuştur.

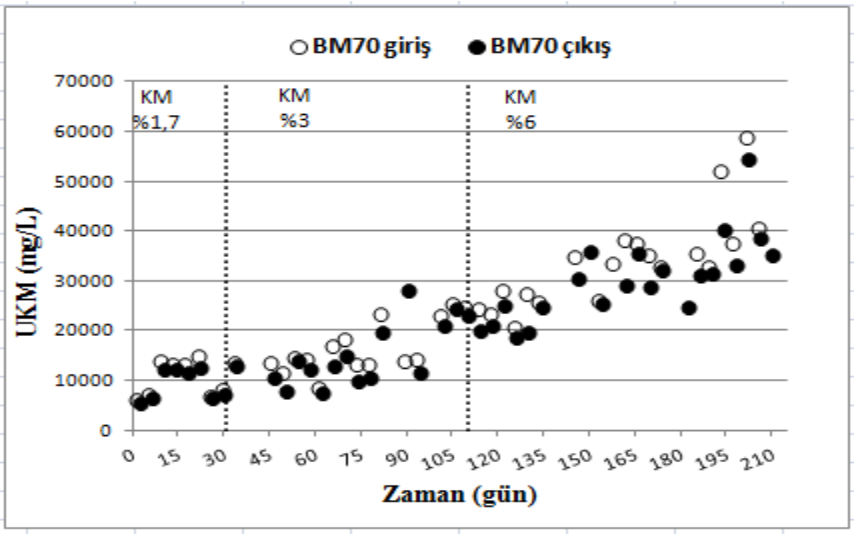
6.1 Aşırı Termofilik Koşullarda İşletilen Tek Kademeli Biyometan (BM70) Reaktörü

Aşırı termofilik koşullarda işletilen tek kademeli reaktörde biyometan üretim performansı 3 ayrı döneme ayrılarak incelenmiştir. 1.dönemde reaktör içi KM yüzdesi ortalama olarak 1,7'dir. 2.dönemde besleme miktarı iki katına çıkarılarak

reaktör içi KM ortalama olarak % 3'e çıkarılmış ve son dönemde besleme tekrar iki katına çıkarılarak % 6 KM ile performans değerlendirmesi ortaya konulmuştur. Rutin performans izlemesinde numunelerde KM, UKM, KOİ, $KOİ_{çöz}$, pH, alkalinite parametreleri ölçülmüş, gaz miktarı ve bileşimi belirlenmiş ve uçucu yağ asitleri tayini yapılmıştır.



Şekil 6.1: BM70 reaktöründe KM'nin zamana bağlı değişimi

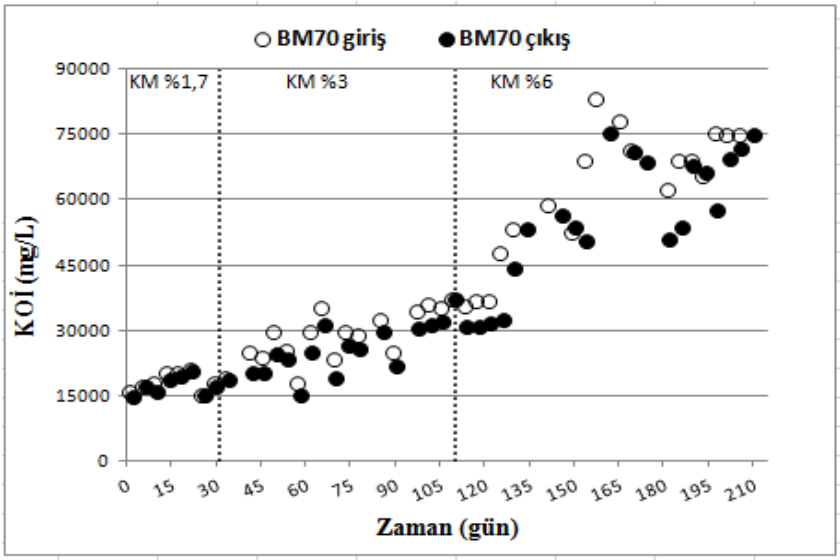


Şekil 6.2 : BM70 reaktöründe UKM'nin zamana bağlı değişimi

Anaerobik çürütmenin araştırıldığı BM70 reaktöründe 1.dönemde (reaktör içi KM %1,7) ortalama giriş KM ve UKM değerleri sırasıyla 17034 ± 3291 ve 11111 ± 3484 mg/L olup ortalama çıkış KM ve UKM değerleri sırasıyla 15758 ± 3609 ve 10713 ± 3191 mg/L'dir. Bu dönemde reaktör giriş UKM/KM oranı ortalama 0,64 iken çıkış UKM/KM oranı ortalama olarak 0,67'ye yükselmiştir. 16.02.2011 – 23.04.2011

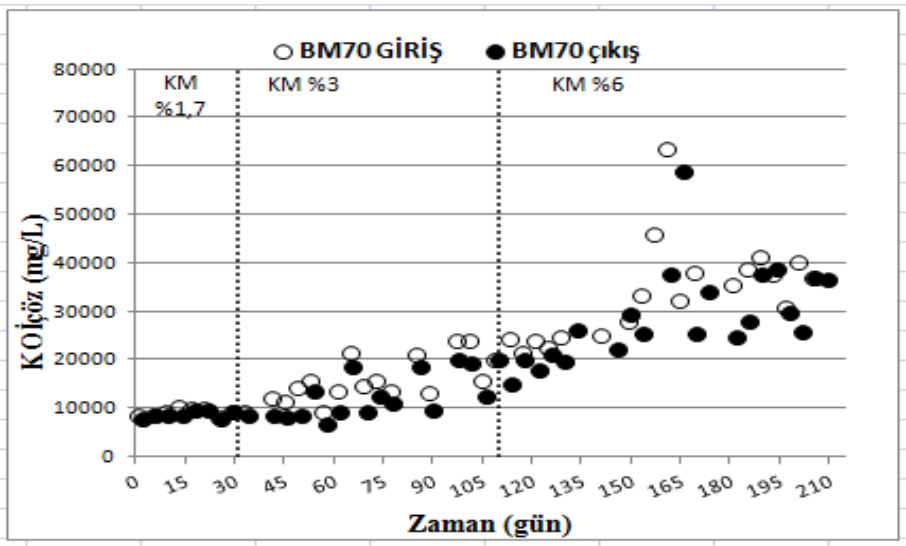
tarihleri arasındaki 2.dönemde (reaktör içi KM %3) ortalama giriş KM ve UKM değerleri sırasıyla 28868 ± 7233 ve 18954 ± 5933 mg/L olup çıkış KM ve UKM değerleri sırasıyla 25983 ± 7604 ve 16838 ± 6300 mg/L'dir. Bu dönemde reaktör giriş UKM/KM oranı ortalama olarak 0,65 iken dönem sonunda bu oran 0,64 olmuştur. 23.04.2011 – 22.07.2011 tarihleri arasındaki 3.dönemin başında (reaktör içi KM %6) UKM/KM oranı 0,66 iken dönem sonunda 0,65 olmuştur.

Şekil 6.1 ve Şekil 6.2 incelendiğinde reaktörde %1,7 katı madde ile işletilen 1.dönemde KM ve UKM değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Hacimsel yükleme hızının (HYH) 1,5 g UKM/L.gün olduğu bu dönemde, diğer iki döneme kıyasla daha az KM ve UKM giderimi olduğu görülmüştür. 2.dönemde sisteme beslenen atık karışımının hacimsel yükleme hızının arttırılarak 3 g UKM/L.gün olmasına rağmen sistemin ilk günlerinde bu artış KM ve UKM değerlerinde görülmemiştir. Bunun sebebi olarak sistem içi dengeye girme süresinin gerçekleştiği düşünülmüştür. HYH'nin 6 g UKM/L.gün olarak arttırıldığı 3.dönemde giriş KM ve UKM değerlerindeki artış net bir biçimde görülmüş, sistem dengede olduğu için KM ve UKM değerlerindeki giderim de önceki iki döneme göre daha iyi gözlemlenebilmiştir.



Şekil 6.3: BM70 reaktöründe KOİ'nin zamana bağlı değişimi

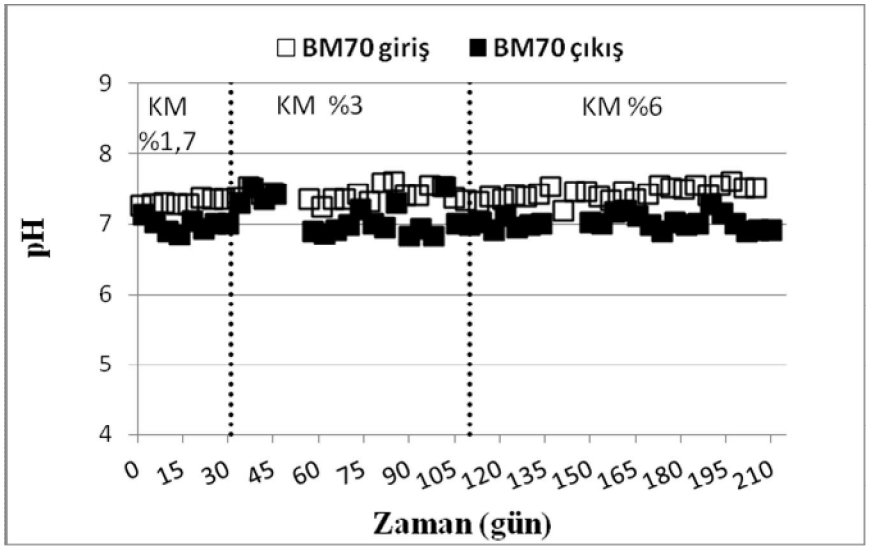
Şekil 6.3 ve Şekil 6.4 'te BM70 reaktöründe KOİtop ve KOİçöz giriş ve çıkış değerleri görülmektedir. Reaktör içi katı madde yüzdesinin ortalama olarak 1,7 ve HYH'nin 1,5 g-UKM/L.gün olduğu 1.dönemde sistemde toplam KOİ parametresi incelendiğinde (Şekil 6.3) giriş değerlerinin çıkış değerlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.4 : BM70 reaktöründe $KOİ_{çöz}$ 'nin zamana bağlı değişimi

2.dönemde ise yani KM'nin %3 ve HYH'nin 3 g-UKM/L.gün olduğu dönemde toplam KOİ çıkış değerlerinde düşüş olduğu ve giderimin gerçekleştiği görülmektedir. Son dönemde toplam ve çözünmüş KOİ giderim verimi artmaktadır. HYH arttıkça reaktörde KOİ ve $KOİ_{çöz}$ gideriminde artış olduğu görülmüştür.

BM70 reaktöründe zamana pH değişimi Şekil 6.5 'te verilmiştir.

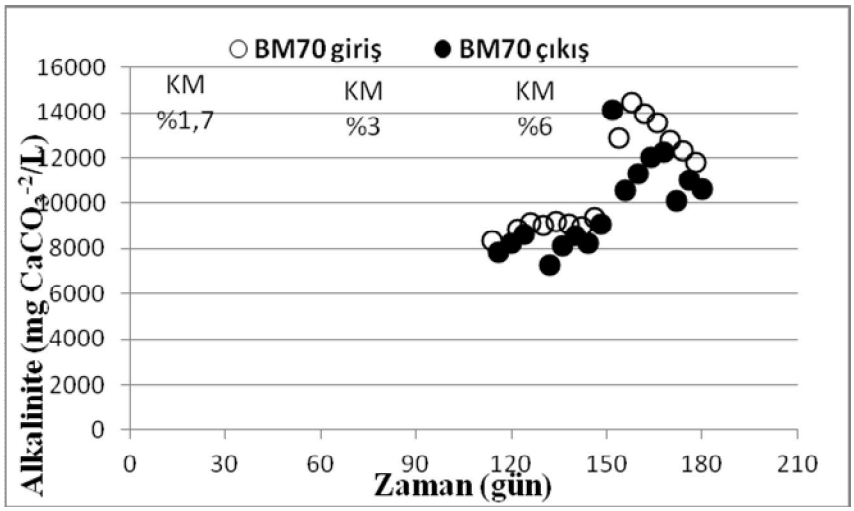


Şekil 6.5 : BM70 reaktöründe zamana bağlı pH değişimi

BM70 reaktöründe zamana bağlı pH değişimi için Şekil 6.5 incelendiğinde optimum çalışma koşullarını sağlamak amacıyla 7-7,5 arasındaki giriş değerlerinde pH ayarlaması (asit ya da baz ilavesi yapılarak) yapılmış ve çıkış değerlerinde pH düşüşünün tek kademeli sistem için kabul edilebilir aralıkta olduğu görülmüştür. Sistemde genel olarak pH kontrolü ile ilgili sıkıntı yaşanmamıştır. 1.dönemde her

besleme sonrası giriş pH değerleri ortalama olarak 7,3 ± 0,1'e çekilmiş (genellikle 1 N NaOH ilavesiyle), arıtma gerçekleştikten sonra ortalama olarak 7,1 ± 0,2 çıkış pH değeri görülmüştür. Arıtmanın gerçekleştiği 2.dönemde giriş pH değeri ortalama olarak 7,4 ± 0,1 olup, çıkış pH değeri ortalama olarak 7,0 ± 0,1'dir. 3.dönemde ise ortalama giriş pH değeri 7,4 ± 0,1 olup çıkış ortalama pH değeri 7,0 ± 0,2'dir. Sistem, anaerobik arıtmada tek kademeli biyometan üretimi için optimum pH aralığında tutulmuştur. Reaktörde her besleme sonrası pH ayarlaması yapılmış, giriş ve çıkış pH değerleri ölçülmüştür. Şekil 6.5'e göre BM70 reaktörünün çıkış pH'ları 7 civarlarında görülmüştür. pH düşüşünü dengeleyebilmek için düzenli olarak $NaHCO_3$ ilavesi yapılmıştır. pH 7-7,5 arası değerlerde tutulduğunda gazın metan içeriğinde etkili bir değişiklik görülmemiştir. Yani pH'lardaki kararlı durum gaz üretimi ve gaz içeriğinde de kararlılığı sağlamıştır.

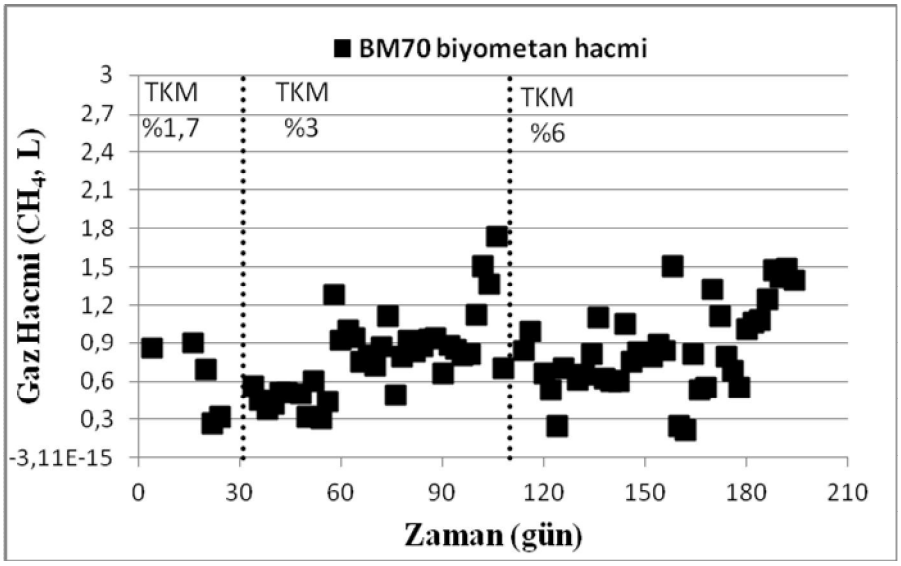
BM70 reaktöründe 3.dönemde yapılan alkalinite tayinleri aşağıda Şekil 6.6 'da verilmiştir.



Şekil 6.6 : BM70 reaktöründe zamana bağlı alkalinite değişimi.

BM70 reaktöründe 3.dönemde alkalinite tayinleri yapılmış, giriş ve çıkış değerleri elde edilmiştir. 3.dönemin başlarında 8000 mg/L civarı olan alkalinite değerlerinin özellikle 150.günden sonra arttığı görülmüştür. Bunun sebebinin besleme sırasında eklenen $NaHCO_3$ çözeltisi olduğu düşünülmüştür. Çıkış değerleri giriş değerlerinden düşüktür fakat kabul edilebilir değerlerdedir. Bu düşüşler de arıtımla birlikte düşen pH'ın sonucudur.

BM70 reaktöründe zamana bağlı biyometan üretimi Şekil 6.7 'de verilmiştir.

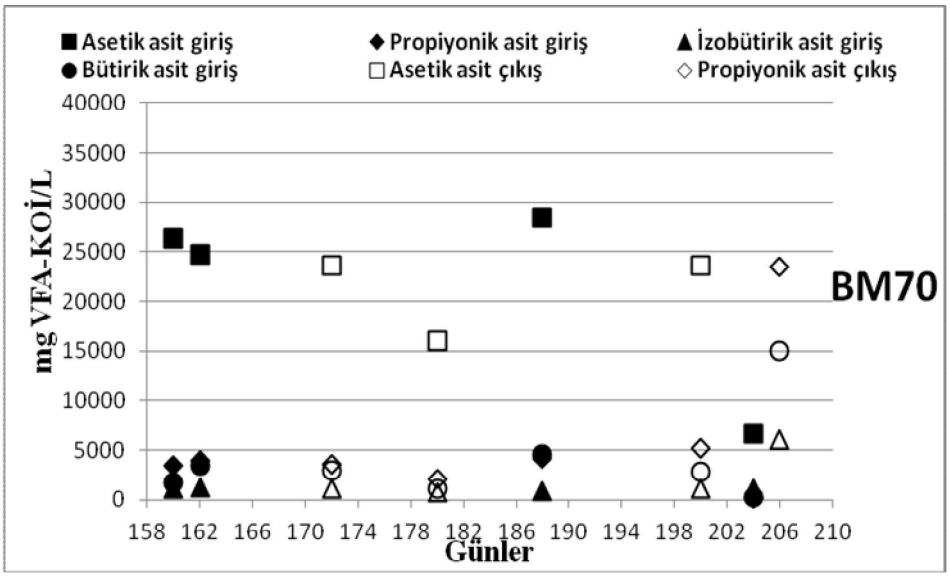


Şekil 6.7 : BM70 reaktöründe zamana bağlı biyometan üretimi.

Şekil 6.7'de BM70 reaktöründeki arıtıma bağlı olarak üretilen gazın içeriğindeki metan hacmi görülmektedir. BM70 reaktöründe 1.dönemde biyometan üretimi ortalama olarak 0,48±0,32 litredir. 2.dönemde 0,71±0,27 litre olan biyometan üretimi, 3.dönemde artarak ortalama olarak 0,81±0,36 litre olmuştur. 1.dönemde en yüksek metan üretimi 0,85 litre iken, 3.dönemin sonunda görülen en yüksek metan miktarı yaklaşık olarak 1,6 litredir. Çalışmanın ilk günlerinde (1.dönemde) sistemin denge durumunda olmaması sonucunda biyometan üretiminin yüksek miktarda ve dengede olmadığı görülmüştür. Reaktör içi KM yüzdesinin 3'e çıkarılmasıyla 30-60. günler arasında sabit miktarda biyometan oluştuğu gözlenmiş, sistem dengeye geldikten sonra biyometan üretiminin arttığı ve 90.günden sonra artışın ivmelendiği görülmüştür. 3.dönemin ilk günlerinde sistemin KM yüzdesi 6'ya çıkarıldıktan sonra biyometan miktarında azalma olmuş, sistem denge durumuna geldikten sonra özellikle 178.günden itibaren biyometan miktarı artış göstermiştir. Bu zamandan itibaren KM yüzdesinin tekrar 2 katına çıkarılmasıyla arıtıma bağlı olarak biyometan miktarının da artacağı düşünülmektedir.

BM70 reaktöründe bazı dönemlerde uçucu yağ asidi giderimleri için analizler yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları Şekil 6.8 'de gösterilmiştir.

Tek kademeli BM70 reaktörü için bazı günlerde yapılan UYA analizlerine göre giriş değerlerinin çıkış değerlerinden yüksek olduğu ve bu durumun uçucu yağ asitlerinin giderimini gösterdiği sonucuna varılmıştır. Özellikle asetik asit giriş ve çıkış miktarlarına bakıldığında giderimler KOİ giderimlerine yakın değerdedir.



Şekil 6.8 : BM70 reaktöründe zamana bağlı UYA miktarları.

BM70 reaktörü işletim süresince değerlendirilen parametrelerin istatistiksel değerleri Çizelge 6.1 ‘de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : BM70 reaktöründe parametrelerin istatistiksel değerleri.

Parametreler	Birimi	**I.DÖNEM (%1,7 KM)**				**II.DÖNEM (%3 KM)**				**III.DÖNEM (%6 KM)**			
		Ortalama	Std. Sapma	Medyan	Aralık	Ortalama	Std. Sapma	Medyan	Aralık	Ortalama	Std. Sapma	Medyan	Aralık
pH, giriş	-	7,3	0,1	7,4	7,2-7,5	7,4	0,1	7,4	7,2-7,5	7,4	0,1	7,3	7,2-7,5
pH, çıkış	-	7,1	0,2	7,0	6,8-7,4	7,0	0,1	7,0	6,9-7,5	7,0	0,2	7,0	6,9-7,5
KM, giriş	mg/L	17034	3291	18700	11750-20040	28868	7233	30030	17120-31330	56869	4936	56890	37650-65560
KM, çıkış	mg/L	15758	3609	18000	10340-20110	25983	7604	27620	16030-39710	52479	6922	51220	19700-54320
UKM, giriş	mg/L	11111	3484	13210	6330-14870	18954	5933	18400	8650-27990	37533	8594	35430	25760-52230
UKM, çıkış	mg/L	9713	3191	11450	5500-13030	16538	6300	15000	7510-28220	32431	7770	31650	37360-64910
UKM/KM, giriş	%	64	10	66	52-74	65	7	63	56-74	66	11	63	56-89
UKM/KM, çıkış	%	60	8	61	53-72	62	8	64	46-79	61	9	60	51-84
KOİ top, giriş	mg/L	18803	2845	18408	14972-24777	31469	6787	32330	17803-47460	71215	14343	68790	52204-116220
KOİ top, çıkış	mg/L	17659	2065	17730	14682-20484	26640	5191	27927	15058-32120	64841	14492	67760	44102-110107
KOİ çöz, giriş	mg/L	9254	1150	9049	8149-11760	17684	4944	15546	9022-24276	36134	9004	35442	24629-63198
KOİ çöz, çıkış	mg/L	8406	666	8260	7520-9462	13755	4906	12850	7850-20887	31460	8749	29632	19318-58709
KOİçöz/KOİtop, giriş	%	49	2	49	47-52	56	9	54	44-69	51	6	53	41-60

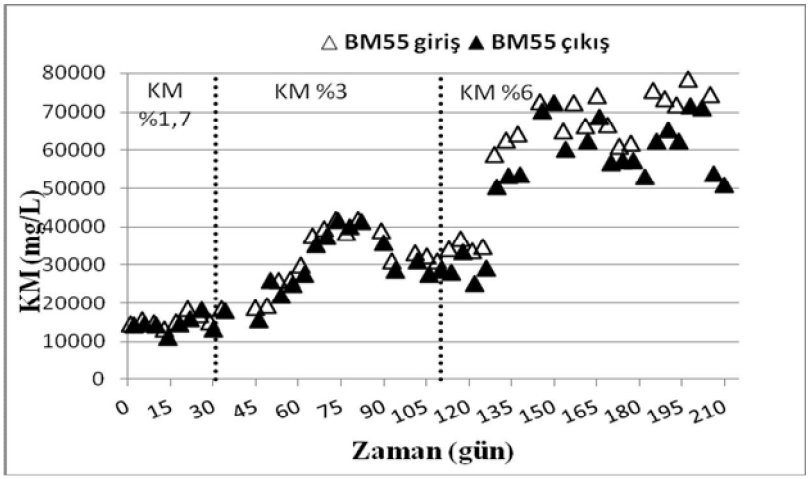
Çizelge 6.1 (devam) : BM70 reaktöründe parametrelerin istatistiksel değerleri.

KOİçöz/KOİtop, çıkış	%	48	4	49	41-52	51	11	48	33-65	49	6	50	44-59
KOİtop/UKM, giriş	-	1,81	0,45	1,67	1,38-2,51	1,73	0,30	1,74	1,31-2,29	1,95	0,43	2,00	1,32-3,12
KOİtop/UKM, çıkış	-	1,94	0,51	1,81	1,30-2,67	1,71	0,41	1,73	1,30-2,67	2,03	0,43	2,06	1,05-2,50
Alkalinite	mg $CaCO_3$/L									10382	2104	9390	5155-12220
Gözlenen Metan üretimi	mL CH_4/gün	482	327	315	272-858	715	272	749	310-1331	811	366	723	247-1589
Giderilen Top KOİ ye göre beklenen teorik metan üretimi	mL CH_4/gün	380	291	267	50-841	1734	483	1711	869-2786	2334	1947	1478	69-3915
Metan Üretim verimi, Gözlenen Metan üretimi/teorik metan üretimi	%	170	85	163	88-257	44	19	40	30-91	53	51	29	7-116
Biyogazdaki Metan oranı	%	42	6	43	33-48	31	2	31	29-35	49	1	49	45-57
KM giderim verimi	%	8	5	7	3 ve 15	9	5	8	3 ve 16	7	5	6	3 ve 17
UKM giderim verimi	%	12	6	13	3 ve 23	14	8	14	3 ve 30	12	8	12	2 ve 28
KOİ top Giderim verimi	%	6	6	3	1 ve 20	13	3	13	8 ve 18	6	4	5	3 ve 14
KOİçöz Giderim verimi	%	9	9	5	5 ve 31	22	9	20	4 ve 30	11	7	10	3 ve 22

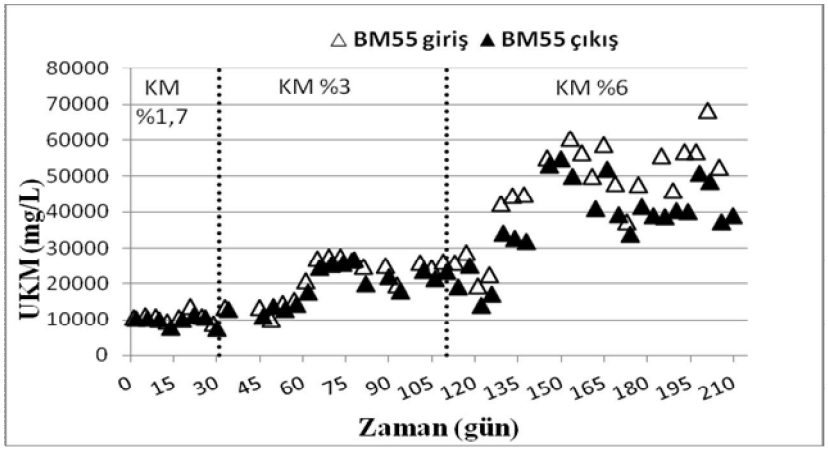
6.2 Termofilik Koşullarda İşletilen Tek Kademeli Biyometan (BM55) Reaktörü

Tek kademeli olarak termofilik koşullarda işletilen BM55 reaktöründe biyometan üretim performansı 3 ayrı döneme ayrılarak incelenmiştir. 1.dönemde reaktör içi KM yüzdesi ortalama olarak 1,7'dir. 2.dönemde besleme miktarı iki katına çıkarılarak reaktör içi KM ortalama olarak %3'e çıkarılmış ve son dönemde besleme tekrar iki katına çıkarılarak %6 KM ile sistem performansı ortaya konulmuştur. 1.dönemde HYH=1,5 g-UKM/L.gün, 2.dönemde HYH=3 g-UKM/L.gün ve 3.dönemde ise 6 g-UKM/L.gün olarak hesaplanmıştır. Rutin olarak (2 günde 1) alınan numunelerde KM, UKM, KOİ, $KOİ_{çöz}$, pH parametreleri ölçülmüş, gaz miktarı ve bileşimi belirlenmiş ve uçucu yağ asitleri tayini yapılmıştır.

BM55 reaktöründe KM'nin ve UKM'nin zamana bağlı değişimi sırasıyla Şekil 6.9 ve 6.10 'da verilmiştir.



Şekil 6.9 : BM55 reaktöründe KM'nin zamana bağlı değişimi.

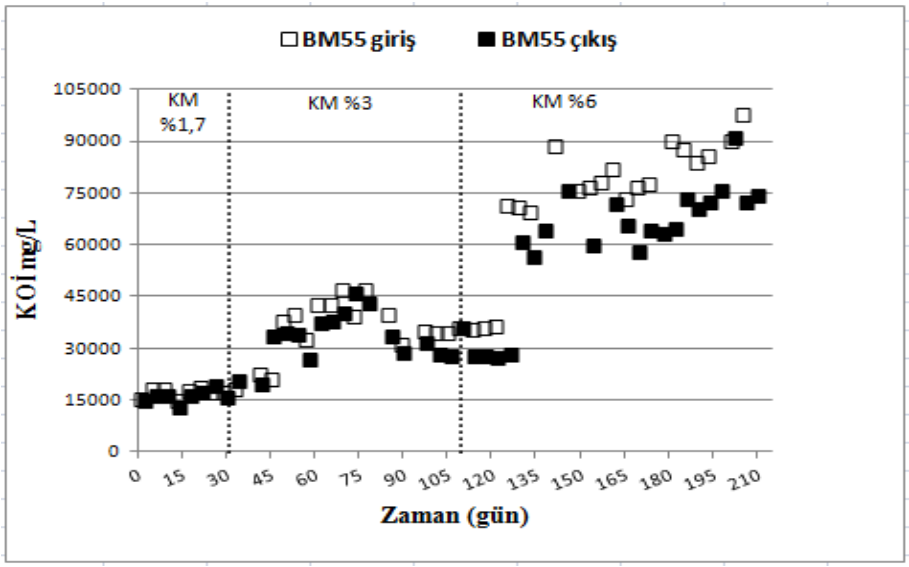


Şekil 6.10 : BM55 reaktöründe UKM'nin zamana bağlı değişimi

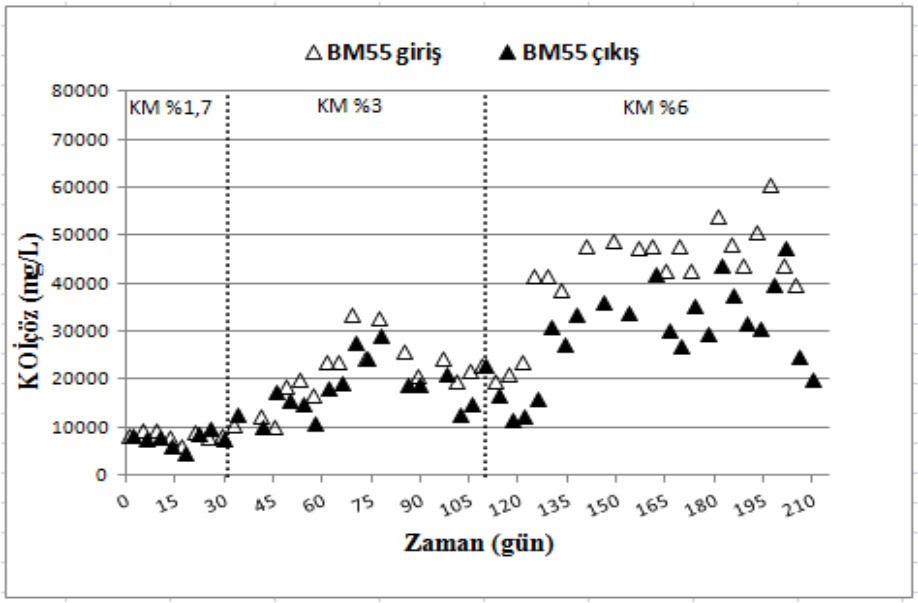
Anaerobik arıtım performansının araştırıldığı BM55 reaktöründe 1.dönemde (reaktör içi KM %1,7) ortalama giriş KM ve UKM değerleri sırasıyla 16109 ± 1972 ve 11310 ± 1635 mg/L olup ortalama çıkış KM ve UKM değerleri sırasıyla 15020 ± 2141 ve 10056 ± 1599 mg/L'dir. Bu dönemde reaktör giriş UKM/KM oranı ortalama 0,70 iken çıkış UKM/KM oranı ortalama olarak 0,67'dir. 2.dönemde (reaktör içi KM %3) ortalama giriş KM ve UKM değerleri sırasıyla 35024 ± 8161 ve 23904 ± 6764 mg/L olup çıkış KM ve UKM değerleri sırasıyla 31315 ± 6115 ve 20202 ± 4569 mg/L'dir. Bu dönemde reaktör giriş UKM/KM oranı ortalama olarak 0,68 iken dönem sonunda bu oran 0,65 olmuştur. 3.dönemin başında (reaktör içi KM %6) UKM/KM oranı 0,74 iken dönem sonunda 0,69 olmuştur.

Şekil 6.9 ve Şekil 6.10 incelendiğinde reaktörde %1,7 katı madde ile işletilen 1.dönemde KM ve UKM giriş değerlerine karşılık çıkış değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Hacimsel yükleme hızının (HYH) 1,5 g UKM/L.gün olduğu bu dönemde, diğer iki döneme kıyasla daha az KM ve UKM giderimi olduğu görülmüştür. Reaktör içi katı madde yüzdesinin 3 olduğu 2.dönemde KM ve UKM giderimi 1.döneme göre daha yüksek olmuştur. HYH'nin 6 g UKM/L.gün olarak arttırıldığı 3.dönemde giriş KM ve UKM değerlerindeki artış net bir biçimde görülmüş, sistem dengede olduğu için KM ve UKM değerlerindeki giderim de önceki iki döneme göre daha iyi gözlemlenebilmiştir. 3.dönemde KM ve UKM giriş değerleri artmasına rağmen çıkış değerlerindeki düşüş daha fazla olmuştur. Bu da giderimin yüksek oranda gerçekleştiğini göstermektedir.

Tek kademeli BM55 reaktöründe KOİ ve KOİçöz 'nin zamana bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 6.11 ve Şekil 6.12 'de verilmiştir. Şekil 6.11 ve Şekil 6.12 'de BM55 reaktöründe $KOİ_{top}$ ve $KOİ_{çöz}$ giriş ve çıkış değerleri görülmektedir. Reaktör içi katı madde yüzdesinin ortalama olarak 1,7 ve HYH'nin 1,5 g UKM/L.gün olduğu 1.dönemde sistemde toplam KOİ parametresi incelendiğinde (Şekil 6.10) giriş değerlerinin çıkış değerlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. 1.dönemde giriş toplam KOİ değeri ortalama 17729±2072 mg/L, çıkış toplam KOİ değeri ortalama 16901±2342 mg/L'dir. 2.dönemde ise yani KM'nin %3 ve HYH'nin 3 g-UKM/L.gün olduğu dönemde toplam KOİ çıkış değerlerinde düşüş olduğu ve daha yüksek giderimin gerçekleştiği görülmektedir. 2.dönemde giriş toplam KOİ değeri ortalama 38936 ± 9809 mg/L, çıkış toplam KOİ değeri ortalama 33150 ± 5777 mg/L'dir. 2.dönemde KM yüzdesinin arttırılmasıyla giriş KOİ değerleri de artmıştır.



Şekil 6.11 : BM55 reaktöründe KOİ'nin zamana bağlı değişimi

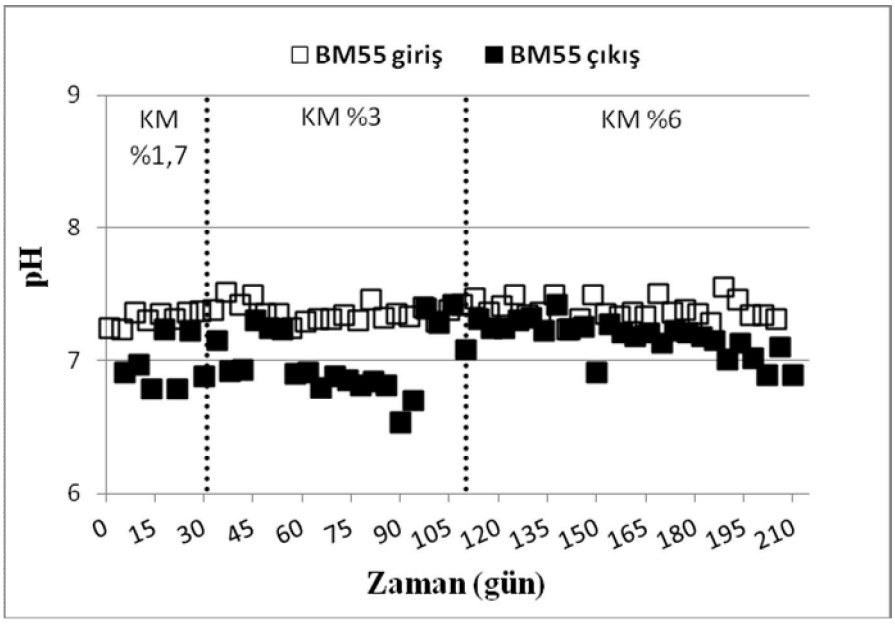


Şekil 6.12 : BM55 reaktöründe $KOİ_{çöz}$'nin zamana bağlı değişimi

Giriş değerlerinin sabit olmamasının nedeni her beslemede yeni atık karışımının hazırlanmış olmasıdır. Özellikle 46-88.günler arasındaki giriş toplam KOİ değerlerindeki farklılık bunun göstergesidir. Son dönemde toplam KOİ giderim verimi artmaktadır. 3.dönemde giriş toplam KOİ değeri ortalama 83367 ± 10656 mg/L iken, çıkış toplam KOİ değeri ortalama olarak 69066 ± 8186 mg/L olmuştur. 3.dönemde giriş $KOİ_{çöz}/KOİ_{top}$ oranı 0,56 iken çıkış $KOİ_{çöz}/KOİ_{top}$ oranı 0,49 olmuştur. Şekil 7.12'ye bakıldığında çözünmüş KOİ gideriminin, toplam KOİ giderimiyle paralel olduğu görülmüştür. 1.dönemde çözünmüş KOİ giderimi az oranda görülmüş, 2.dönemde katı madde yüzdesi arttırımıyla çözünmüş KOİ giderim

oranı artmış, 3.dönemde ise artan giriş çözünmüş KOİ miktarına rağmen giderim diğer iki döneme göre daha fazla olmuştur. 1.dönemde giriş $KOİ_{çöz}$ değeri ortalama 8897 1650 mg/L, çıkış $KOİ_{çöz}$ değeri ortalama 8290 2249 mg/L'dir. 2.dönemde giriş $KOİ_{çöz}$ değeri ortalama 23400 ± 6766 mg/L olup, çıkış $KOİ_{çöz}$ değeri ortalama 18103 ± 5098 mg/L'dir. 3.dönemde ise giriş $KOİ_{çöz}$ ortalama 45761 ± 6005 mg/L, çıkış KOİçöz ortalama 3392 ± 7011 mg/L'dir. HYH arttıkça reaktörde KOİ ve KOİçöz gideriminde artış olduğu görülmüştür. Maksimum giderim veriminin HYH =6 g UKM/L.gün olduğu 3.dönemde görüldüğü anlaşılmıştır.

BM55 reaktörü işletilmesi sırasında zamana bağlı pH değişimleri Şekil 6.13'te verilmiştir.

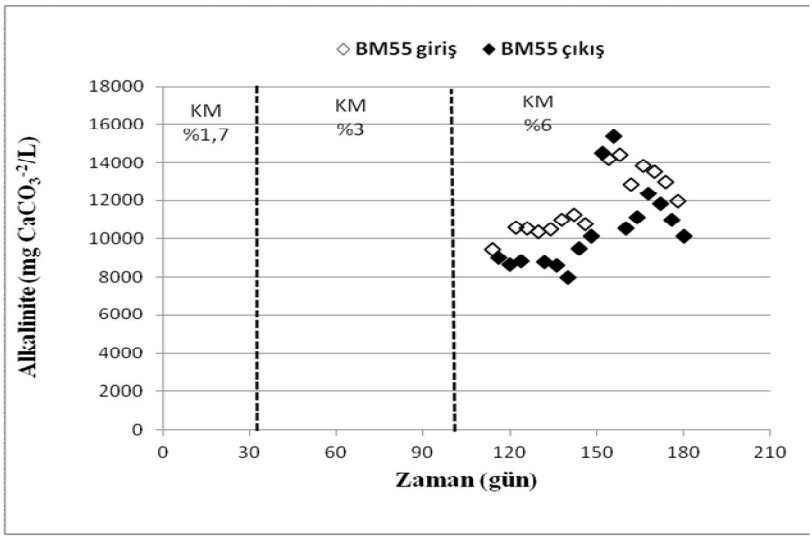


Şekil 6.13 : BM55 reaktöründe zamana bağlı pH değişimi.

Tek kademeli olarak işletilen BM55 reaktöründe zamana bağlı pH değişimi Şekil 6.13 'de verilmiştir. Giriş değerlerinin, optimum pH aralıgı olan 7-7,5 arasında olduğu, çıkış değerlerinin de arıtma sonucu beklenen pH aralığında kaldığı görülmüştür. 2.dönemde özellikle 56.günden sonra pH'larda düşüş olmuştur fakat bu düşüş biyometan üretim verimini etkilememiştir. Bu düşüşün tek kademeli anaerobik sistem için kabul edilebilir aralıkta olduğunu söylemek mümkündür. Özellikle 3.dönemde pH değerlerindeki kararlılık sistemin kararlı olduğunun açık bir göstergesidir. 1.dönemde giriş pH değeri ortalama 7,4 ± 0,1, çıkış pH değeri ortalama 7,0 ± 0,2'dir. 2.dönemde giriş pH değeri ortalama 7,4 ± 0,1, çıkış pH değeri ortalama

7,1 ± 0,2'dir. 3.dönemde giriş pH değeri ortalama 7,4 ± 0,1, çıkış pH değeri ortalama 7,3 ± 0,1'dir.

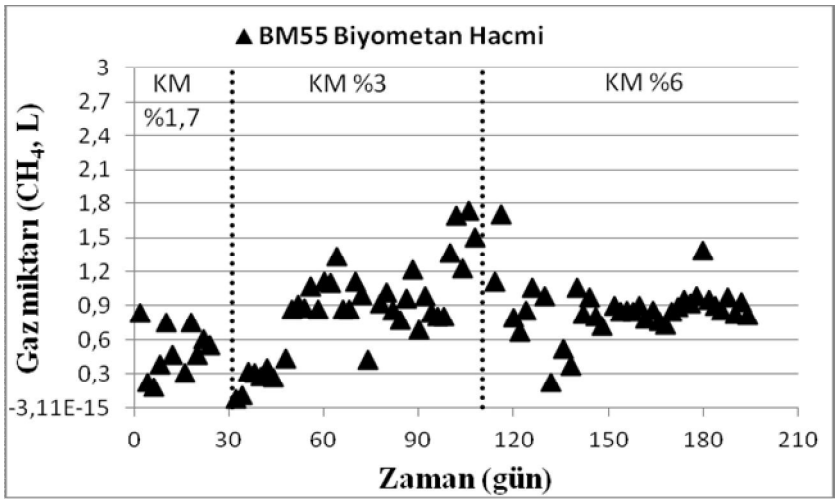
BM55 reaktörü için alınmış numunelerde yapılan alkalinite ölçümlerinin sonuçları Şekil 6.14 'te gösterilmiştir.



Şekil 6.14 : BM55 reaktöründe zamana bağlı alkalinite değişimi.

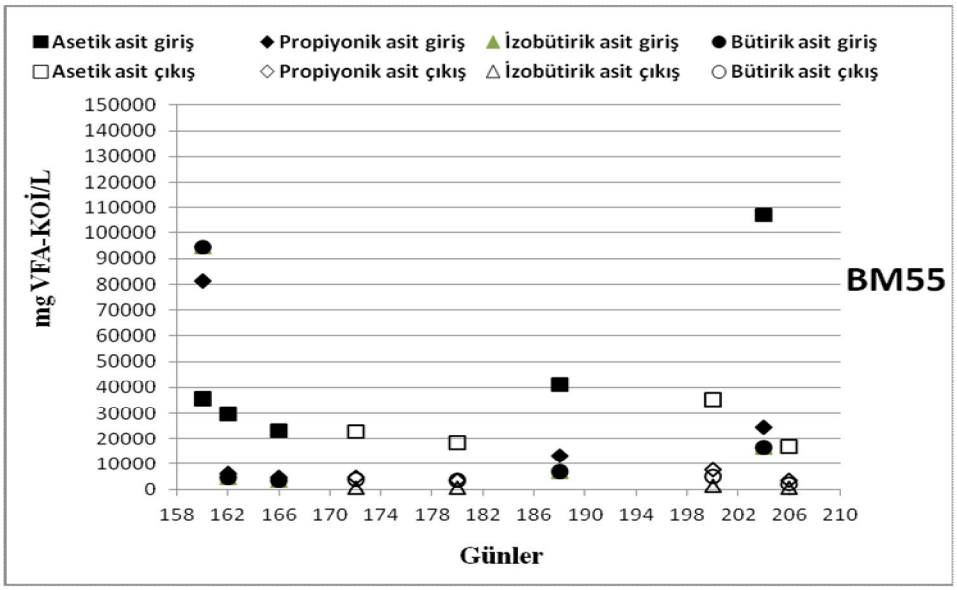
Tek kademeli işletilen BM55 reaktöründe arıtmaya bağlı olarak alkalinite değişimleri gösterilmiştir. Alkalinite değerlerinin yüksek çıkmasının, ortama düzenli olarak eklenen $NaHCO_3$ çözeltisinin neden olduğu düşünülmüştür. Kabul edilebilir alkalinite düşüşleri sayesinde sistemde kararsızlık oluşmadığına karar verilmiştir.

Tek kademeli yarı kesikli olarak işletilen BM55 reaktöründe 3 dönemi de gösteren zamana bağlı biyometan üretimi Şekil 6.15 'te verilmiştir.



Şekil 6.15 : BM55 reaktöründe zamana bağlı biyometan üretimi.

BM55 reaktöründeki arıtıma bağlı olarak üretilen gazın içeriğindeki metan hacmi Şekil 6.15'te görülmektedir. BM55 reaktöründe 1.dönemde biyometan üretimi ortalama olarak 0,49 ± 0,21 litredir. 2.dönemde 0,78 ± 0,36 litre olan biyometan üretimi, 3.dönemde artarak ortalama olarak 1,14 ± 0,43 litre olmuştur. 1.dönemde en yüksek metan üretimi 0,75 litre iken, 3.dönemin sonunda görülen en yüksek metan miktarı yaklaşık olarak 2 litredir. Çalışmanın ilk günlerinde (1.dönemde) sistemin denge durumunda olmaması sonucunda biyometan üretiminin yüksek miktarda olmadığı ve dengede olmadığı görülmüştür. Reaktör içi KM yüzdesinin 3'e çıkarılmasıyla özellikle 2.dönemin sonunda artan şekilde biyometan oluşumu gözlenmiş, 3.dönemin ilk günlerinde sistemin KM yüzdesi 6'ya çıkarıldıktan sonra biyometan miktarında azalma olmuş, sistem denge durumuna geldikten sonra biyometan miktarı tekrar artış göstermiştir. Fakat 2.dönemin sonlarındaki biyometan verimine ulaşılmamıştır. Bu zamandan itibaren KM yüzdesinin tekrar 2 katına çıkarılmasıyla arıtıma bağlı olarak biyometan miktarının da artacağı ve sistemin kolaylıkla denge durumuna ulaşacağı düşünülmektedir.



Şekil 6.16 : BM55 reaktöründe zamana bağlı UYA miktarları.

Tek kademeli BM55 reaktörü için 3.dönemde belirli günlerde yapılan UYA analizlerine göre giriş değerlerinin çıkış değerlerinden yüksek olduğu ve bu durumun uçucu yağ asitlerinin giderimini gösterdiği sonucuna varılmıştır. Çalışmada 200.günden sonra giriş asetik asit değeri yaklaşık 110000 mg VFA-KOİ/L, arıtma sonrası bu değer yaklaşık 20000 mg VFA-KOİ/L olmaktadır. Bu durum sistemin %6 katı maddeyle yüksek performans verdiğini göstermiştir.

Çizelge 6.2 : BM55 reaktörünün parametrelerinin istatistiksel değerleri.

Parametreler	Birimi	I.DÖNEM (%1,7 KM)				II.DÖNEM (%3 KM)				III.DÖNEM (%6 KM)			
		Ort.	Std. Sapma	Medyan	Aralık	Ort.	Std. Sapma	Medyan	Aralık	Ortalama	Std. Sapma	Medyan	Aralık
pH, giriş	-	7,4	0,1	7,4	7,2-7,5	7,4	0,1	7,4	7,2-7,5	7,3	0,1	7,3	7,1-7,5
pH, çıkış	-	7,0	0,2	7,0	6,9-7,4	7,1	0,2	7,2	6,7-7,4	7,0	0,1	7,0	6,8-7,5
KM, giriş	mg/L	16109	1972	15390	13160-18840	35024	8161	34110	18840-58790	70456	6367	72480	62540-83210
KM, çıkış	mg/L	15021	2141	14480	11100-18400	31315	6015	28940	15670-41750	60668	7496	60310	50320-70270
UKM, giriş	mg/L	11310	1635	10935	9540-13720	23904	6764	25090	10060-42350	52476	7390	53400	37100-58700
UKM, çıkış	mg/L	10056	1599	10200	7340-12870	20202	4569	20700	10860-26660	41930	7293	40020	31800-52960
UKM/KM, giriş	%	70	5	72	60-74	68	9	68	52-84	74	7	73	61-93
UKM/KM, çıkış	%	67	6	69	55-71	65	9	63	53-82	69	7	69	59-83
KOİ top, giriş	mg/L	17729	2072	17833	14653-22318	38936	9809	36423	20902-71430	83367	10656	82130	69430-112020
KOİ top, çıkış	mg/L	16901	2342	16291	12702-20439	33150	5777	33636	26775-45919	69066	8186	69446	56778-91123
KOİ çöz, giriş	mg/L	8897	1650	8650	6089-12310	23400	6766	22870	9965-41376	45761	6005	45983	37709-60481
KOİ çöz, çıkış	mg/L	8290	2249	8020	4528-12697	18103	5098	17460	10980-29023	33922	7011	33570	20122-47307
KOİçöz/KOİtop, giriş	%	50	6	52	34-57	60	7	59	48-71	56	6	57	41-65
KOİçöz/KOİtop, çıkış	%	49	9	49	28-62	54	9	53	41-69	49	9	49	27-67

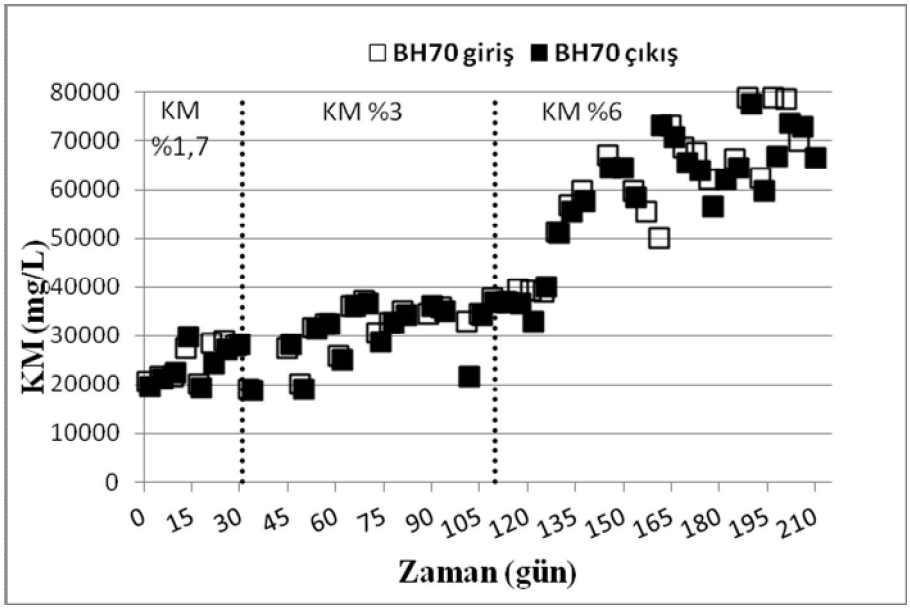
Çizelge 6.2 (devam) : BM55 reaktörünün parametrelerinin istatistiksel değerleri.

KOİtop/UKM, giriş	-	1,58	0,17	1,58	1,36-1,93	1,69	0,38	1,59	1,24-2,59	1,60	0,20	1,59	1,25-2,07
KOİtop/UKM, çıkış	-	1,70	0,20	1,63	1,47-2,17	1,70	0,44	1,56	1,10-2,66	1,69	0,24	1,76	1,20-2,02
Alkalinite	mg $CaCO_3$/L									11170	1995	10748	6380-13690
Gözlenen Metan üretimi	mL CH_4/gün	490	217	507	185-751	781	367	883	111-1422	1138	426	1018	260-1979
Giderilen Top KOİ ye göre beklenen teorik metan üretimi	mL CH_4/gün	349	122	631	72-762	1745	583	1255	981-3594	6063	1937	3407	2198-9797
Metan Üretim verimi, Gözlenen Metan üretimi/teorik metan üretimi	%	64	123	65	24-314	32	29	31	20-91	24	21	18	20-87
Biyogazdaki Metan oranı	%	33	6	34	24-38	35	7	38	15-38	34	5	33	32-35
KM giderim verimi	%	8	6	6	3 ve 17	9	7	7	1 ve 25	18	22	14	3 ve 32
UKM giderim verimi	%	11	7	8	3 ve 20	12	8	11	7 ve 27	24	21	19	4 ve 30
KOİ top Giderim verimi	%	7	5	8	1 ve 13	14	7	14	7 ve 24	22	20	19	8 ve 24
KOİçöz Giderim verimi	%	12	10	13	1 ve 26	22	12	24	1 ve 41	30	10	30	11 ve 49

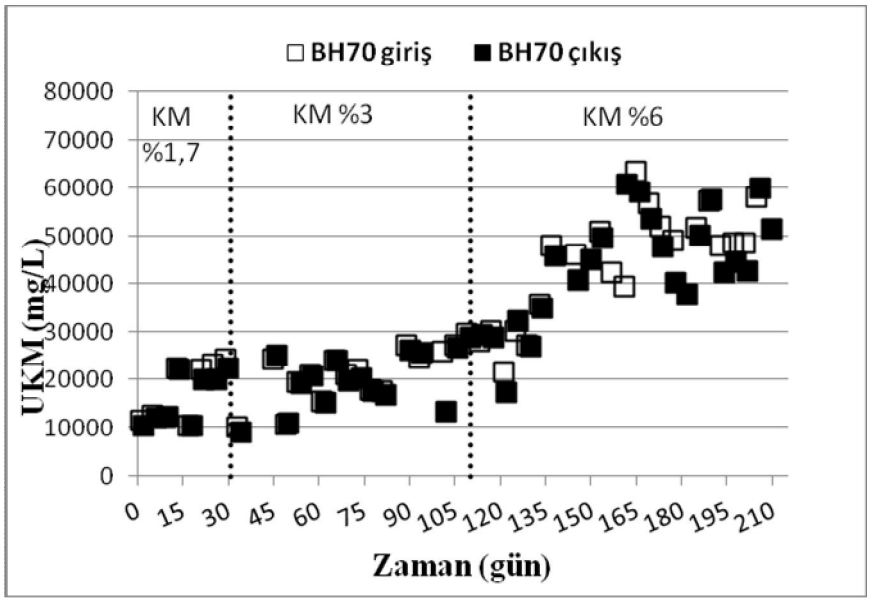
6.3 İki Kademeli Olarak İşletilen Aşırı Termofilik Biyohidrojen + Termofilik Biyometan Reaktörü

İki kademeli olarak işletilen aşırı termofilik biyohidrojen (BH70) ve termofilik biyometan (BHM55) reaktörlerinde sistem performansı ortaya konmuştur. Biyohidrojen reaktörünün çıkış numunesiyle biyometan reaktörüne besleme yapılmış ve bu süreç 3 ayrı döneme ayrılmıştır. 1.dönemde her iki reaktör içi KM yüzdesi ortalama olarak 1,7'dir. 2.dönemde besleme miktarı iki katına çıkarılarak iki raktörün de reaktör içi KM ortalama olarak % 3'e çıkarılmış ve son dönemde besleme tekrar iki katına çıkarılarak % 6 KM ile sistem performansı ortaya konulmuştur. 1.dönemde biyohidrojen (BH70) reaktörünün HYH=3,75 g-UKM/L.gün iken biyometan (BHM55) reaktörünün HYH'si 3 g-UKM/L.gün'dür. 2.dönemde BH70 reaktöründe HYH=7,5 g-UKM/L.gün iken BHM55 reaktörünün HYH'si 3 g UKM/L.gün'dür. Son dönem olan 3.dönemde ise hacimsel yükleme hızı (HYH) 15 g-UKM/L.gün olan BH70 reaktörünün çıkışı, HYH'si 6 g-UKM/L.gün olan BHM55 reaktörüne beslenmiştir. Rutin olarak (2 günde 1) alınan numunelerde KM, UKM, KOİ, KOİçöz, pH parametreleri ölçülmüş, gaz miktarı ve bileşimi belirlenmiş ve uçucu yağ asitleri tayini yapılmıştır.

Şekil 6.17 ve Şekil 6.18 'de iki kademeli BH70 reaktöründe KM ve UKM'nin zamana bağlı değişimi sırasıyla gösterilmiştir.



Şekil 6.17: BH70 reaktöründe KM'nin zamana bağlı değişimi.



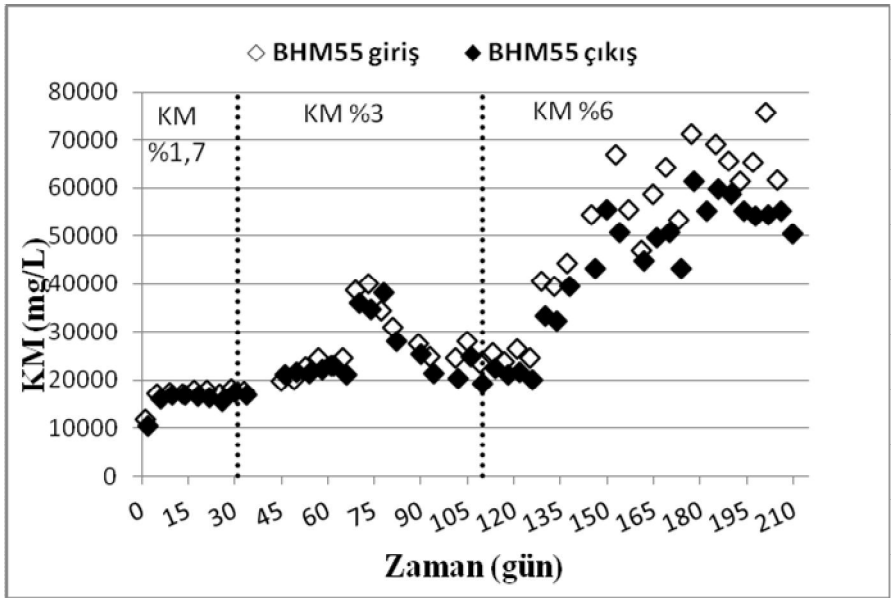
Şekil 6.18 : BH70 reaktöründe UKM'nin zamana bağlı değişimi.

BH70 reaktöründe Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de görüldüğü üzere KM ve UKM giderimi beklenmemiş ve görülmemiştir. 1.dönemde giriş KM ve UKM değerleri ortalama olarak sırasıyla 24345 ± 4094 mg/L ve 17252 ± 6350 mg/L'dir. Çıkış KM ve UKM değerleri ise ortalama olarak sırasıyla 23437 ± 4145 ve 15382 ± 5576 mg/L'dir. 2.dönemde giriş KM ve UKM değerleri ortalama olarak sırasıyla 34876 ± 6232 mg/L ve 23178 ± 5395 mg/L'dir. Çıkış KM ve UKM değerleri ise ortalama olarak sırasıyla 32361 ± 5573 ve 21934 ± 5998 mg/L'dir. 3.dönemde ise giriş KM ve UKM değerleri ortalama olarak sırasıyla 66223 ± 8471 mg/L ve 50268 ± 7213 mg/L'dir. Çıkış KM ve UKM değerleri ise ortalama olarak sırasıyla 64478 ± 6998 ve 46898 ± 9047 mg/L'dir. Biyohidrojen reaktöründe UKM değerlerinde zaman zaman artış görülmüştür, bu durum biyohidrojen üretiminde görülebilmektedir.

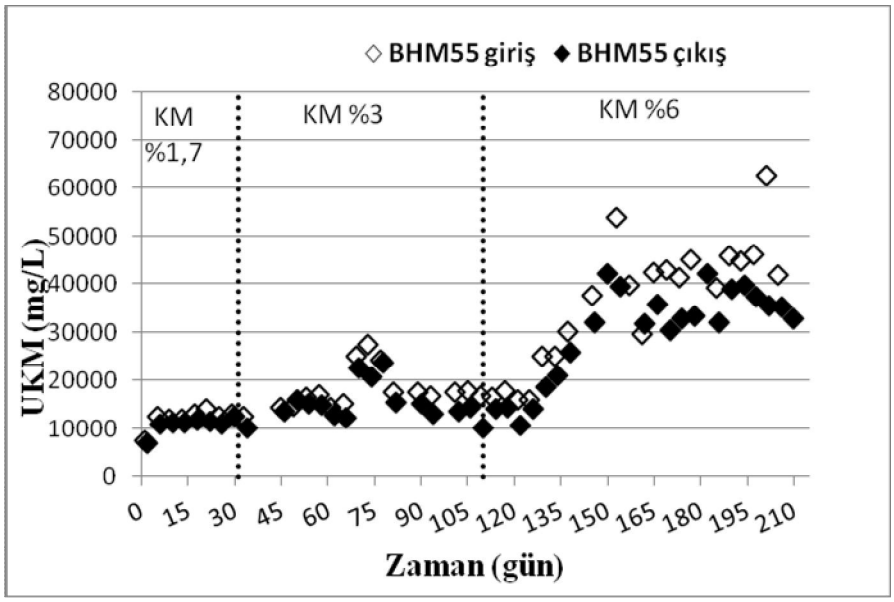
BH70 çıkışıyla beslenen ve iki kademeli olarak işletilen termofilik BHM55 reaktöründe zamana bağlı KM ve UKM değişimleri sırasıyla Şekil 6.19 ve Şekil 7.20'de verilmiştir.

BH70 reaktörüyle 2 kademeli olarak işletilen BHM55 reaktörü, BH70 reaktörünün çıkış akımıyla rutin olarak (2 günde 1) beslenmiştir. Şekil 6.19 ve Şekil 6.20 'de görüldüğü üzere 1.dönemde KM ve UKM giderimi az miktarda ve sabit olarak görülmüştür. Özellikle giriş değerlerinin birbirine yakın olması, BH70 reaktöründen gelen giriş akımının kararlı olduğunu göstermektedir. 2.dönemde BH70'in KM yüzdesi 3'e çıkarıldığında ise BHM55 reaktöründe KM ve UKM giderimi artmıştır.

3.dönemin başlarında sistem kararlılığa ulaşmadığından KM ve UKM giriş değerlerinde değişme çok az görülmüş, 130.günden itibaren hem giriş değerleri hem de giderim artmıştır.



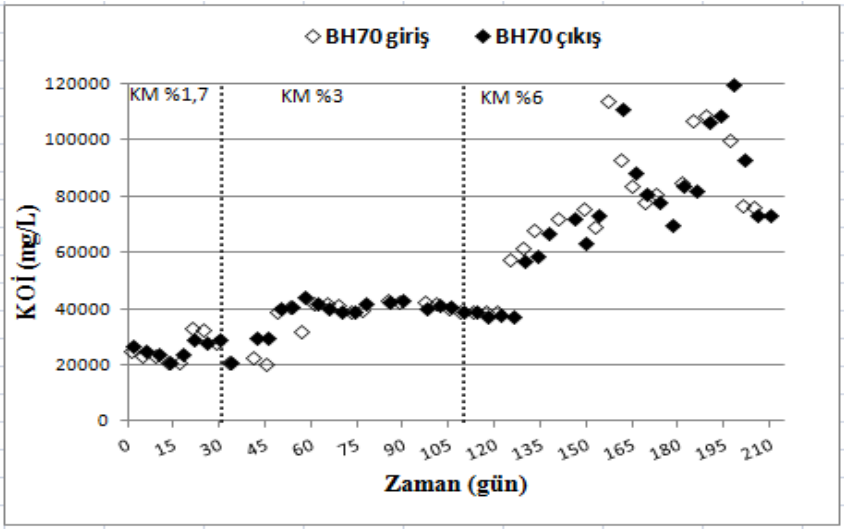
Şekil 6.19 : BHM55 reaktöründe KM'nin zamana bağlı değişimi.



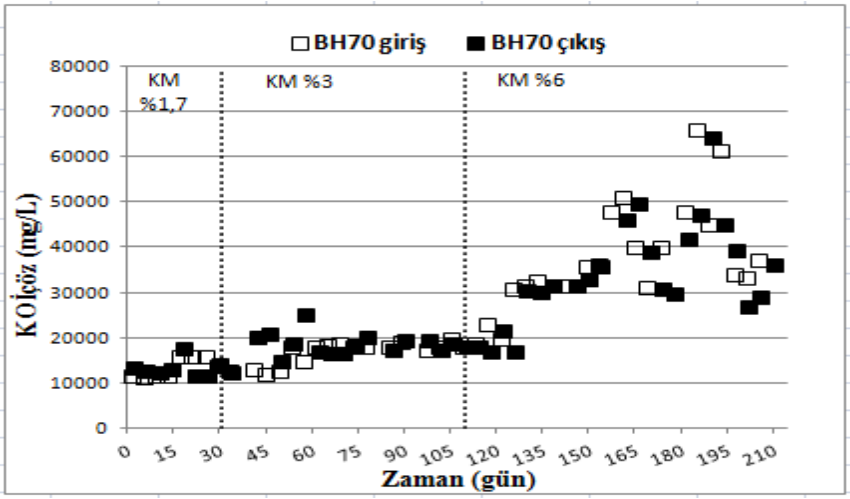
Şekil 6.20 : BHM55 reaktöründe UKM'nin zamana bağlı değişimi.

3.dönemde BH70 reaktörü 15 g UKM/L.gün hacimsel yükleme hızıyla işletildiği için sistemin fiziksel özellikleri nedeniyle çekilen çıkış numunesinde farklılıklar olmuştur, bu durum da BHM55 giriş akımında kendini göstermiştir. 3.dönemdeki değişimin bu sebepten olduğu düşünülmektedir. 1.dönemde giriş KM ve UKM

değerleri sırasıyla 17176 ± 2060 ve 12366 ± 1860 mg/L, çıkış değerleri sırasıyla 16393 ± 2578 ve 11052 ± 1709 mg/L'dir. 2.dönemde giriş KM ve UKM değerleri sırasıyla 27839 ± 6152 ve 18397 ± 3915 mg/L, çıkış değerleri sırasıyla 24649 ± 5817 ve 15162 ± 3685 mg/L'dir. 3.dönemde ise giriş KM ve UKM değerleri sırasıyla 59793 ± 9733 ve 41353 ± 8894 mg/L, çıkış değerleri sırasıyla 49893 ± 8379 ve 33487 ± 6362 mg/L'dir. İki kademeli BH70 reaktöründe zamana bağlı KOİ ve $KOİ_{çöz}$ değişimi Şekil 6.21 ve Şekil 6.22 'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 6.21 : BH70 reaktöründe KOİ'nin zamana bağlı değişimi.

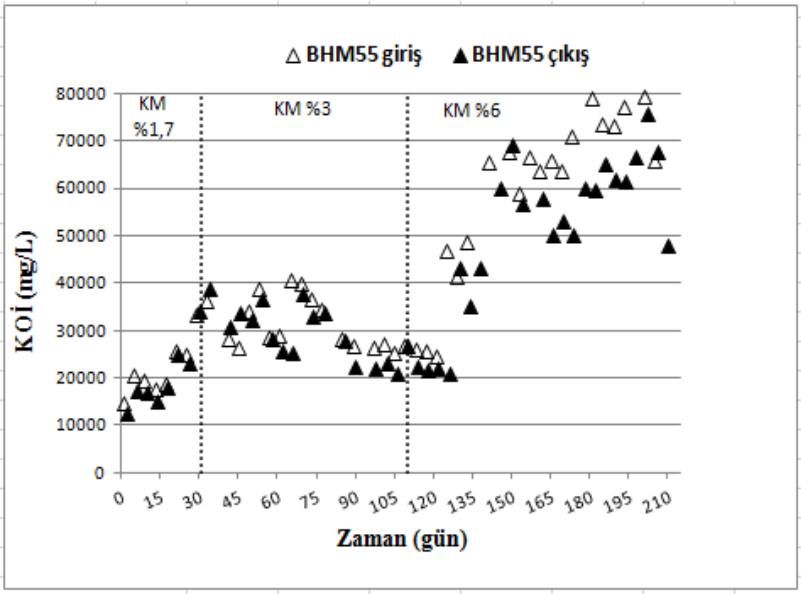


Şekil 6.22 : BH70 reaktöründe $KOİ_{çöz}$'nin zamana bağlı değişimi.

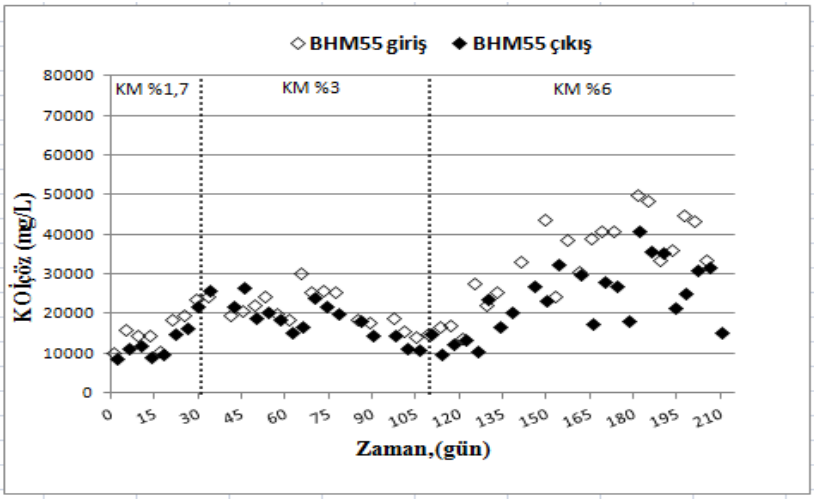
BH70 reaktöründe toplam ve çözünmüş KOİ'nin zamana bağlı değişimi Şekil 6.21 ve Şekil 6.22 'de sırasıyla verilmiştir. BH70 reaktöründe toplam ve çözünmüş KOİ'de giderim beklenmemiştir, özellikle 1.ve 2. dönemlerde çıkış KOİ değerleri giriş KOİ değerlerinden yüksek çıkmıştır. 3.dönemde de bu durum devam etmiştir.

1.dönemde giriş KOİ ve $KOİ_{çöz}$ ortalama değerleri sırasıyla 25049 ± 4585 ve 12932 ± 1881 mg/L, çıkış KOİ ve $KOİ_{çöz}$ ortalama değerleri sırasıyla 25633 ± 3269 ve 13564 ± 2868 mg/L'dir. 2.dönemde giriş KOİ ve $KOİ_{çöz}$ ortalama değerleri sırasıyla 39865 ± 6704 ve 18156 ± 3891 mg/L, çıkış KOİ ve $KOİ_{çöz}$ ortalama değerleri sırasıyla 39660 ± 3223 ve 18266 ± 2369 mg/L'dir. 3.dönemde giriş KOİ ve $KOİ_{çöz}$ ortalama değerleri sırasıyla 86114 ± 19168 ve 39437 ± 11119 mg/L, çıkış KOİ ve KOİçöz ortalama değerleri sırasıyla 81128 ± 17416 ve 40011 ± 11167 mg/L'dir.

İki kademeli sistemin 2.reaktörü olan ve biyometan üretiminin araştırıldığı BHM55 reaktöründe KOİ ve $KOİ_{çöz}$ 'nin zamana bağlı değişimleri Şekil 6.23 ve Şekil 6.24 'te verilmiştir.



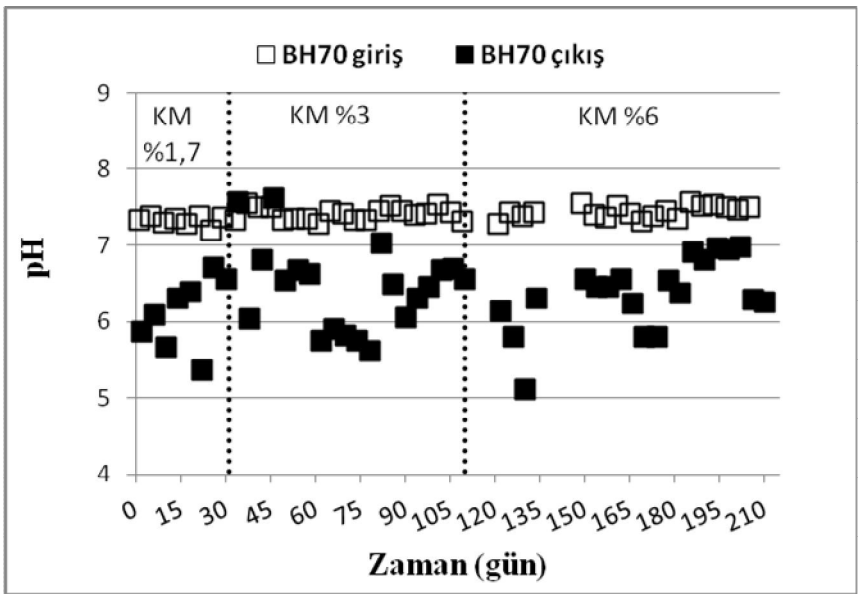
Şekil 6.23 : BHM55 reaktöründe KOİ'nin zamana bağlı değişimi.



Şekil 6.24 : BHM55 reaktöründe $KOİ_{çöz}$'nin zamana bağlı değişimi.

Şekil 6.23 ve Şekil 6.24 'te BHM55 reaktöründe zamana bağlı olarak toplam ve çözünmüş KOİ değerlerinin değişimi verilmiştir. BHM55 reaktöründe 1.dönemde KOİ ve $KOİ_{çöz}$ giderimi diğer reaktörlere göre daha belirgin seviyelerde görülmüştür. $KOİ_{çöz}$/KOİtop giriş oranı 0,72 iken, çıkışta bu oran ortalama olarak 0,66 olmuştur. İki parametrenin de giderim açısından en etkili olduğu dönem 3.dönemdir.

Zamana bağlı pH değişiminin de incelendiği iki kademeli BH70 ve BHM55 reaktörlerinde pH değişimi Şekil 6.25 ve Şekil 6.26 'da verilmiştir.

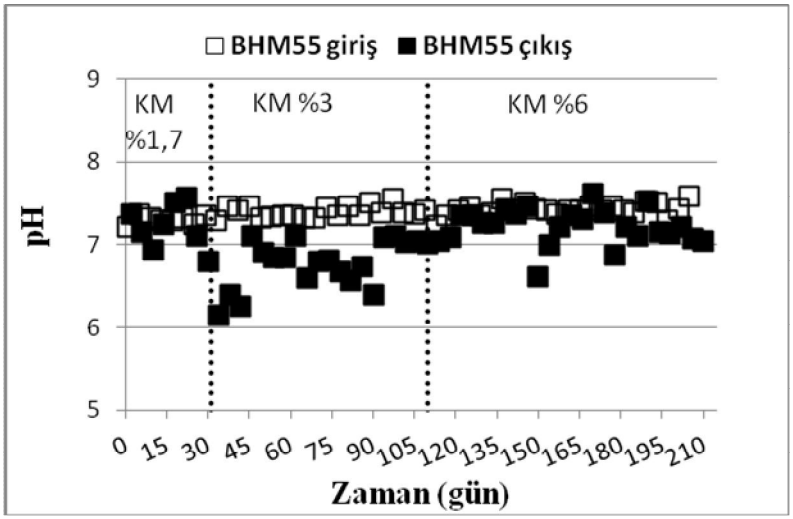


Şekil 6.25: BH70 reaktöründe zamana bağlı pH değişimi.

Aşırı termofilik şartlarda en verimli biyohidrojen üretiminin gerçekleştiği pH değerinin 7 olduğu düşünüldüğünde Şekil 6.25'e göre giriş pH değerleri bu şartı sağlamaktadır. Çıkış pH değerlerindeki düşüş de biyohidrojen üretim prosesinin doğal bir sonucudur çünkü hidrojen üretimi asidojenik fazda oluşmaktadır. 1.dönemde giriş pH ortalama değeri 7,4 ± 0,1, 2.dönemde giriş pH ortalama değeri 7,4 ± 0,1 ve 3.dönemde giriş pH ortalama değeri 7,4 ± 0,1'dir. Buna karşılık 1.dönemde çıkış ortalama pH değeri 6,5 ± 0,6, 2.dönemde 6,3 ± 0,5, 3.dönemde 6,4 ± 0,2 olarak hesaplanmıştır.

Reaktörlerin işletilmesi sürecinde pH değerleri her besleme sonrası ayarlanmıştır ve her besleme öncesi tekrar pH ölçümü yapılıp 2 günlük süre içindeki pH değişimi gözlenmiştir. Böylelikle pH değerlerinde anaerobik çürütmeyi olumsuz etkileyecek yüksek çıkış ya da düşüş görülme riski önlenmeye çalışılmıştır. Reaktörlerde beslemeyle birlikte katı madde artışına bağlı olarak asit oluşum hızı artarsa, asit

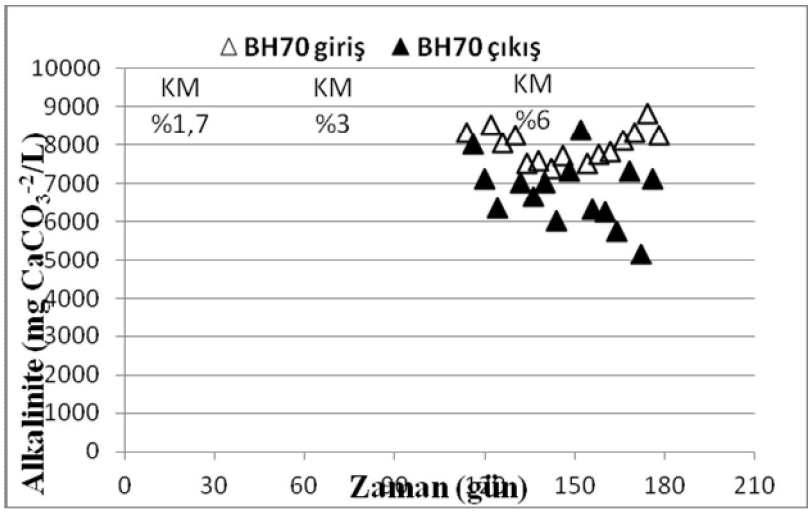
birikimi olur ve pH düşer. Bu durum BHM55 reaktöründe 32.günden itibaren katı madde arttırıldığında görülmüştür (Şekil 6.26) ve her besleme sonrası düşen pH, $NaHCO_3$ ilavesiyle dengelenmiştir. pH parametresi anaerobik arıtım için önemli bir parametredir. Buna bağlı olarak Ghosh ve diğ. (1999) yaptığı çalışmada çözünmüş KOİ ve UYA ürünleri üretiminin pH'a bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir.



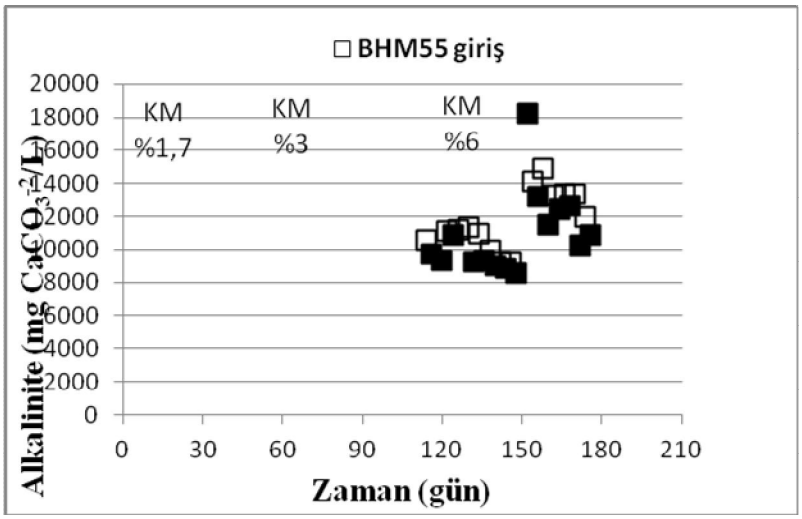
Şekil 6.26: BHM55 reaktöründe zamana bağlı pH değişimi

BHM55 reaktörü için zamana bağlı pH değişimi için Şekil 6.26 'ya bakıldığında termofilik ortamda optimum pH aralığı olan 7-7,3 arasındaki pH'larda sistemin işletildiği görülmüştür. Özellikle 3.dönemde pH değerlerinde fazla değişim olmamıştır,bu da sistemin kararlı olduğunu göstermektedir. 2.dönemin ilk günlerinde yani 32-45 gün arası dönemde çıkış pH değerlerinde düşüş olmasının sebebinin, BH70 reaktöründe arttırılan KM yüzdesine bağlı olarak BHM55 reaktöründeki kararsız durum olduğu görülmüştür. Bu dönemde biyogazın içeriğinde çok düşük bir yüzdeyle (yaklaşık olarak % 0,7) biyohidrojene rastlanmıştır. Sistem kararlı hale geldikten sonra biyometan üretimine devam etmiştir.

İki kademeli olarak işletilen BH70 ve BHM55 reaktörlerinde yapılan alkalinite ölçüm sonuçları sırasıyla aşağıdaki Şekil 6.27'de ve Şekil 6.28 'de gösterilmiştir. Şekil 6.27 ve Şekil 6.28 incelendiğinde iki kademeli işletilen BH70 ve BHM55 reaktörlerinde 3.dönemde gerçekleştirilen alkalinite ölçümleri sonucu giriş ve çıkış alkalinite değerleri arasındaki farkların miktarları kabul edilebilir ölçüdedir. Çıkış alkalinite değerlerinin düşüklüğü arıtmadan sonra çıkış numunelerindeki pH'ın düşüşlüğünü gösterebilir.



Şekil 6.27 : BH70 reaktöründe zamana bağlı alkalinite değişimi.

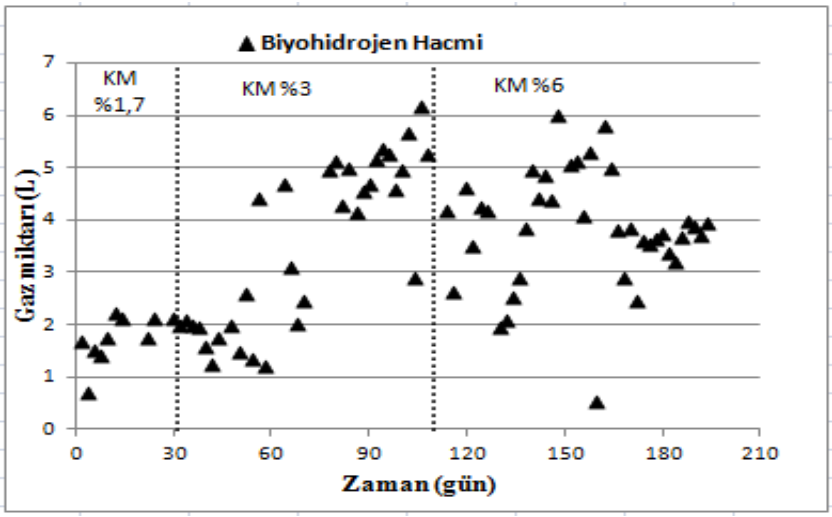


Şekil 6.28 : BHM55 reaktöründe zamana bağlı alkalinite değişimi.

BHM55 reaktöründeki yüksek alkalinitenin sebebi, BH70 reaktöründen alınan ve BHM55 reaktörüne beslenen çıkış numunesine $NaHCO_3$ eklenmesidir. BHM55 beslemesine $NaHCO_3$ eklenmesinin sebebi, BH70 reaktöründe biyohidrojen üretimi sonrasında düşen pH'ı yükseltmeye çalışmaktır.

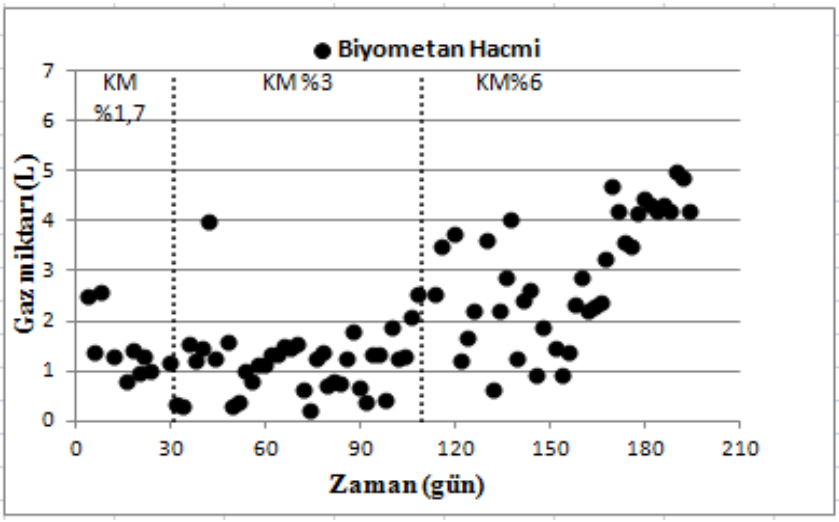
İki kademeli işletilen aşırı termofilik biyohidrojen (BH70) ve termofilik biyometan (BHM55) reaktörlerinde zamana bağlı biyohidrojen ve biyometan üretimleri Şekil 6.29 ve Şekil 6.30 'da verilmiştir.

Şekil 6.29 'da BH70 reaktöründe zamana bağlı biyohidrojen üretimi verilmiştir. Hacimsel yükleme hızının biyohidrojen üretimine olan etkisi net bir biçimde görülmüştür.



Şekil 6.29 : BH70 reaktöründe zamana bağlı biyohidrojen üretimi.

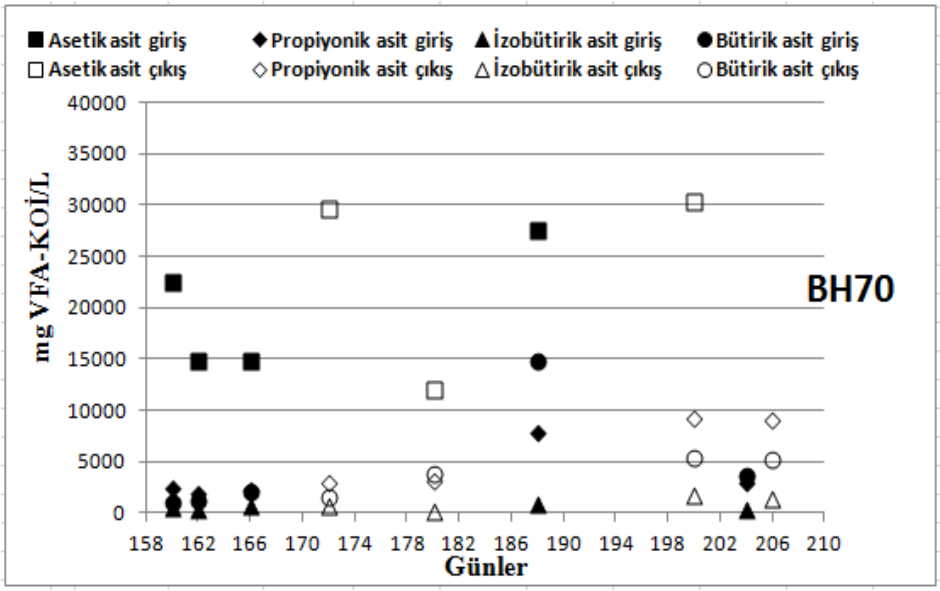
HYH'nin 3,75 g UKM/L.gün olduğu 1.dönemde ortalama olarak 0,3 litre biyohidrojen üretimi olurken, HYH'nin 15 g UKM/L.gün olduğu 3.dönemde ortalama 4,5 litre biyohidrojen üretimi gerçekleşmiştir.



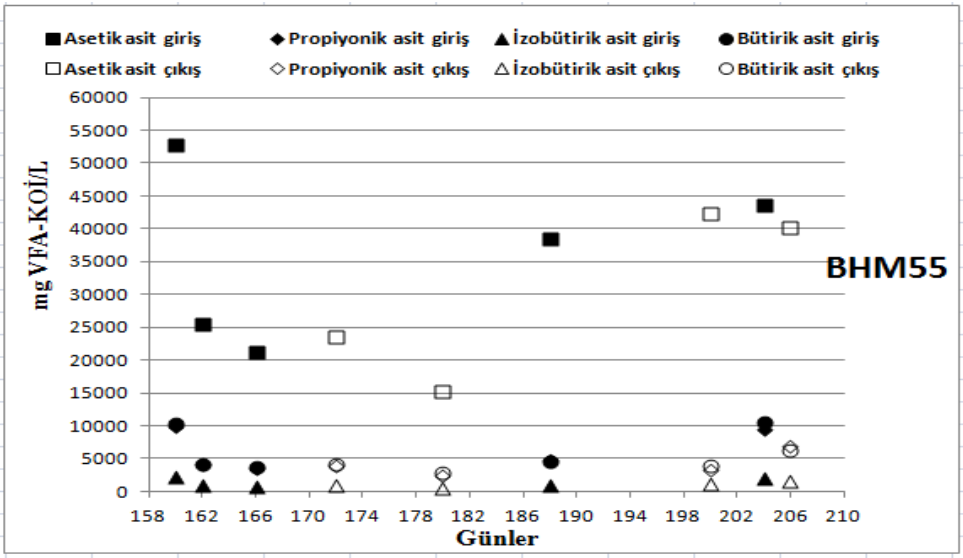
Şekil 6.30 : BHM55 reaktöründe zamana bağlı biyometan üretimi.

BHM55 reaktörü için zamana bağlı biyometan üretimi hakkında yorum yapılabilmesi için Şekil 6.30'a bakıldığında biyometan üretiminin 3.dönemde özellikle 180.günden itibaren arttığı görülmüştür. Biyometan üretimi 1. ve 2.dönemlerde yakın değerlerde olurken, 2.dönemin sonuna doğru artmaya başlamış ve KM yüzdesinin ortalama 6 olduğu 3.dönem ortalarında artışını sürdürmüştür. 3.dönemde görülen en yüksek biyometan üretimi yaklaşık olarak 2,1 litredir. İki kademeli olarak işletilen BH70 ve BHM55 reaktörleri için 3.dönemin belirli günlerinde UYA giderimlerinin

belirlenmesi için UYA analizleri yapılmıştır. Şekil 6.31'de ve Şekil 6.32'de sırasıyla BH70 ve BHM55 reaktörlerinin UYA değişim değerleri gösterilmiştir.



Şekil 6.31 : BH70 reaktöründe zamana bağlı UYA miktarları.



Şekil 6.32 : BHM55 reaktöründe zamana bağlı UYA miktarları

Teorik olarak 1 mol glikoz 12 mol H_2 üretme potansiyeline sahip iken mevcut fermentasyon teknolojileri ile ancak 2-3 mol H_2 üretilebilmektedir. Bunun nedeni organik maddenin asetat veya asetona kadar ayrışmaması ve hidrojenin uçucu yağ asitleri ve alkollere gibi organik maddelere indirgenmesi için kullanılmasıdır. Bu nedenle asetatın fermantasyon son ürünü olarak üretilmesi halinde H_2 üretim oranı daha yüksektir. Farklı fermentasyon son ürünü oluşumu tamamen bakteri türüne bağlı olup, çevre şartlarına göre değişiklik göstermektedir.

Son ürün olarak asetat veya aseton üretilirse;

$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 4H_2 + 2CO_2$

Eğer son ürün olarak bütirat üretilirse;

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2H_2 + 2CO_2$

Sistemde UYA üretimi biyohidrojen üretimin göstergesidir. Fermantasyon sonucunda atıklar UYA'ya ve hidrojene dönüşmektedir. İşletme süresi boyunca sistem çıkışında asetik asit miktarının düzenli olarak arttığı görülmektedir. Bu durum sistemde asit üretim safhasında zamanla iyileşme olduğunu ortaya koymaktadır.

BH70 reaktörü çalışmada daha önce bahsedildiği üzere aşırı termofilik ortamda biyohidrojen üretimi amacıyla işletilmiştir. Biyohidrojen üretimi, uçucu yağ asitlerinin üretimiyle ilişkilidir. Biyohidrojen oluşum esnasında organik asitler yüksek seviyededir. Bu açıdan Şekil 6.31 incelendiğinde 3.döneme ait UYA giriş değerleri çıkış değerlerinden düşüktür. Biyohidrojen üretimi sırasında ortamda asit birikimi olduğunu söylemek mumkündür.

BH70 reaktörüyle iki kademeli olarak çalıştırılan ve termofilik ortamda biyometan üretimi amacıyla çalıştırılan BHM55 reaktöründeki UYA değişimi Şekil 6.32'de gösterilmiştir. BH70 reaktöründen alınan besleme numunesindeki yüksek UYA konsantrasyonluyla birlikte BHM55 reaktöründeki UYA giriş değerleri yüksektir. Arıtmayla birlikte UYA çıkış değerleri düşmüştür.

İki kademeli işletilen BH70 ve BHM55 reaktörlerinde değerlendirilen parametrelerin istatistiksel değerleri aşağıda Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4 'te verilmiştir.

Çizelge 6.3 : BH70 reaktörünün parametrelerinin istatistiksel değerleri.

Parametreler	Birimi	I.DÖNEM (%1,7 KM)				II.DÖNEM (%3 KM)				III.DÖNEM (%6 KM)			
		Ort.	Std. Sapma	Medyan	Aralık	Ort.	Std. Sapma	Medyan	Aralık	Ort.	Std. Sapma	Medyan	Aralık
pH, giriş	-	7,4	0,1	7,4	7,2-7,5	7,4	0,1	7,4	7,2-7,5	7,4	0,1	7,4	7,2-7,6
pH, çıkış	-	6,5	0,6	6,5	5,6-6,7	6,3	0,5	6,4	5,6-6,9	6,4	0,2	6,4	5-9-6,9
KM, giriş	mg/L	24345	4094	24580	18980-28040	34876	6232	35010	19960-51430	66223	8471	67050	50080-79880
KM, çıkış	mg/L	23437	4145	22460	18770-29760	32361	5573	34200	18970-40040	64478	6998	64500	51120-77600
UKM, giriş	mg/L	17252	6350	17250	9990-24300	23178	5395	23870	10650-30000	50268	7213	48930	35730-63450
UKM, çıkış	mg/L	15382	5576	12200	9100-22450	21934	5998	20790	10870-32270	46898	9047	45840	26870-59250
UKM/KM, giriş	%	69	15	67	53-81	66	11	66	53-79	76	8	78	61-87
UKM/KM, çıkış	%	64	13	57	48-82	67	11	66	49-89	72	10	74	53-85
KOİ top, giriş	mg/L	25049	4585	23267	20792-33140	39865	6704	40012	20100-57680	86114	19868	77680	61772-113950
KOİ top, çıkış	mg/L	25633	3269	25785	20764-29646	39660	3223	40113	29534-44254	81128	17416	74177	57130-119568
KOİ çöz, giriş	mg/L	12932	1881	12468	10990-15440	18156	3891	17762	11708-30650	39437	11159	35876	30955-65876
KOİ çöz, çıkış	mg/L	13564	2868	12602	11189-19998	18266	2369	18011	14465-24742	40011	11167	35657	28975-64705
KOİçöz/KOİtop, giriş	%	52	9	48	45-73	46	6	45	32-58	47	7	48	34-62

Çizelge 6.3 (devam) : BH70 reaktörünün parametrelerinin istatistiksel değerleri.

KOİçöz/KOİtop, çıkış	%	53	11	50	39-73	46	8	45	36-70	48	7	49	33-61
KOİtop/UKM, giriş	-	1,60	0,48	1,68	0,93-2,17	1,77	0,30	1,81	1,30-2,25	1,77	0,49	1,63	1,29-2,91
KOİtop/UKM, çıkış	-	1,75	0,57	1,71	0,94-2,60	1,96	0,56	1,94	1,15-3,01	1,78	0,40	1,68	1,21-2,69
Alkalinite	$mgCaCO_3/L$									7384	889	7515	5385-8630
Gözlenen H_2 üretimi	mLH_2/gün	246	167	215	0-494	928	762	708	0-2348	1766	612	1763	276-2644
Biyogazdaki H_2 oranı	%	15	10	20	0-32	35	15	43	0-49	48	5	50	40-53
KM giderim verimi	%	5	6	5	(-3) – 13	5	12	2	(-7) - 21	6	6	5	(-3) - 18
UKM giderim verimi	%	3	5	4	(-6) – 9	1	6	1	(-7) - 21	2	5	1	(-8) - 10
KOİ top Giderim verimi	%	-3	12	-3	(-31) – 14	-3	14	0	(-46) - 5	4	4	3	0 - 15
KOİçöz Giderim verimi	%	-6	24	-9	(-16) - 28	-7	26	2	(-76) - 15	0	10	2	(-26) - 26

Çizelge 6.4 : BHM55 reaktörünün parametrelerinin istatistiksel değerleri.

Parametreler	Birimi	I.DÖNEM (%1,7 KM)				II.DÖNEM (%3 KM)				III.DÖNEM (%6 KM)			
		Ort.	Std. Sapma	Medyan	Aralık	Ortalama	Std. Sapma	Medyan	Aralık	Ortalama	Std. Sapma	Medyan	Aralık
pH, giriş	-	7,34	0,07	7,33	7,2-7,5	7,42	0,07	7,41	7,2-7,6	7,34	0,08	7,33	7,2-7,6
pH, çıkış	-	6,94	0,42	6,94	6,2-7,4	7,09	0,30	7,10	6,4-7,6	7,15	0,13	7,18	6,6-7,3
KM, giriş	mg/L	17176	2060	17525	11770-17810	27839	6152	24790	20140-40500	59793	9733	61660	39600-75680
KM, çıkış	mg/L	16393	2578	16700	10420-17400	24649	5817	21975	19400-38310	49893	8379	50700	32350-61300
UKM, giriş	mg/L	12366	1860	12530	7560-14350	18397	3915	16970	14580-27440	41353	8894	41940	25120-62700
UKM, çıkış	mg/L	11052	1709	11170	6930-12550	15162	3685	14400	10000-23660	33487	6362	33350	18700-42240
UKM/KM, giriş	%	72	4	72	64-79	66	5	65	57-73	69	7	69	57-83
UKM/KM, çıkış	%	68	4	67	61-72	62	7	62	49-69	67	8	66	53-78
KOİ top, giriş	mg/L	23828	7040	22556	14712-36754	31055	6565	28182	24512-46820	67855	10913	67524	41269-90190
KOİ top, çıkış	mg/L	23072	8895	20553	12419-38798	27114	5673	25642	20900-37655	58215	10479	60010	35055-75664
KOİ çöz, giriş	mg/L	17119	4935	17214	10045-24332	20364	4875	18980	13809-30145	36228	8313	35971	22314-49965
KOİ çöz, çıkış	mg/L	15164	6155	13383	8612-26009	16407	4786	15302	9650-26650	26633	7144	26807	15289-40930
KOİçöz/KOİtop, giriş	%	72	7	72	57-83	65	7	65	55-78	55	7	54	42-66
KOİçöz/KOİtop, çıkış	%	66	6	66	55-71	60	8	60	43-79	46	11	47	32-69

Çizelge 6.4 (devam) : BHM55 reaktörünün parametrelerinin istatistiksel değerleri.

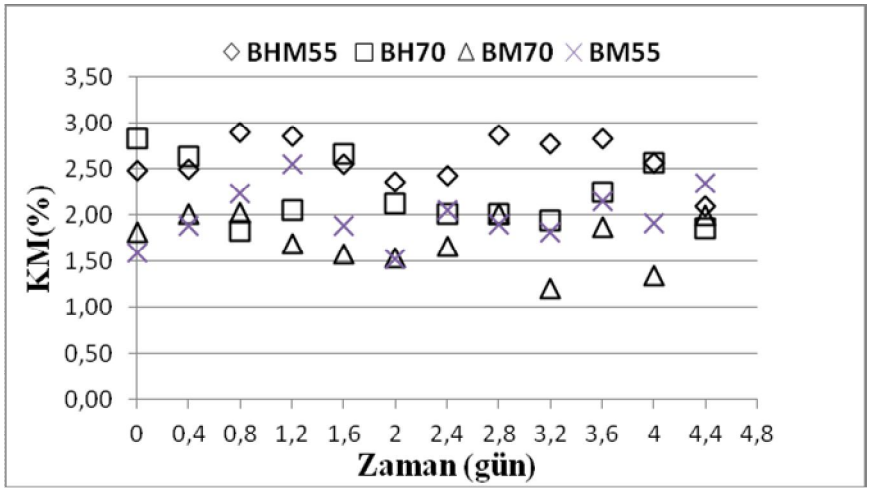
KOİtop/UKM, giriş	-	1,93	0,47	1,88	1,44-2,90	1,70	0,24	1,60	1,45-2,29	1,66	0,23	1,61	1,26-2,24
KOİtop/UKM, çıkış	-	2,08	0,74	1,95	1,34-3,80	1,83	0,35	1,82	1,11-2,46	1,72	0,25	1,67	1,40-2,31
Alkalinite	mg $CaCO_3$/L									11277	2131	10930	7680-14490
Gözlenen Metan üretimi	mL CH_4/gün	988	571	853	431-1858	504	204	522	94-843	1090	552	737	206-2118
Giderilen Top KOİ ye göre beklenen teorik metan üretimi	mL CH_4/gün	478	560	626	307-1418	1282	756	488	115-6504	4707	432	931	1513-7486
Metan Üretim verimi, Gözlenen CH_4 üretimi/teorik CH_4 üretimi	%	85	147	94	94-277	97	157	40	2-611	24	10	25	6 ve 40
Biyogazdaki Metan oranı	%	55	12	54	42-72	39	2	40	33-41	41	4	40	37-53
KM giderim verimi	%	6	4	5	1 ve 11	10	6	11	1 ve 18	16	6	17	5 ve 28
UKM giderim verimi	%	11	5	9	4 ve 19	16	10	14	2 ve 40	19	10	16	7 ve 44
KOİ top Giderim verimi	%	7	7	5	3 ve 16	11	9	12	6 ve 38	16	5	16	8 ve 28
KOİçöz Giderim verimi	%	7	7	5	7 ve 37	11	9	12	7 ve 44	16	5	16	14 ve 56

6.4 Çevrimiçi Performans Değerlendirmesi

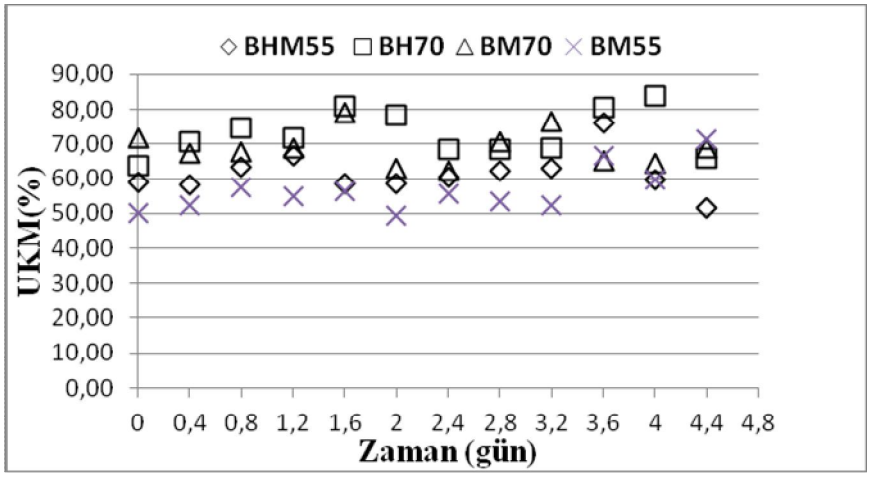
Reaktörler katı madde bakımından denge durumuna gelmeye ve reaktörlerdeki biyometan ve biyohidrojen üretim miktarları sabit değerlerde gözlenmeye başladıktan sonra 1. ve 2.dönem için çevrimiçi performans değerlendirmesi yapılmıştır.

6.4.1. 1.dönemde yapılan çevrimiçi performans değerlendirmesi

1.dönemde yapılan çevrimiçi performans değerlendimesi yapılabilmesi için rutin beslemeler yapıldıktan sonra yukarıda belirtilen saatlerde reaktörlerden numune alımı yapılmış ve analizler gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 4,5 gün süren bu süreçte çevrimiçi performans izlenmiştir.

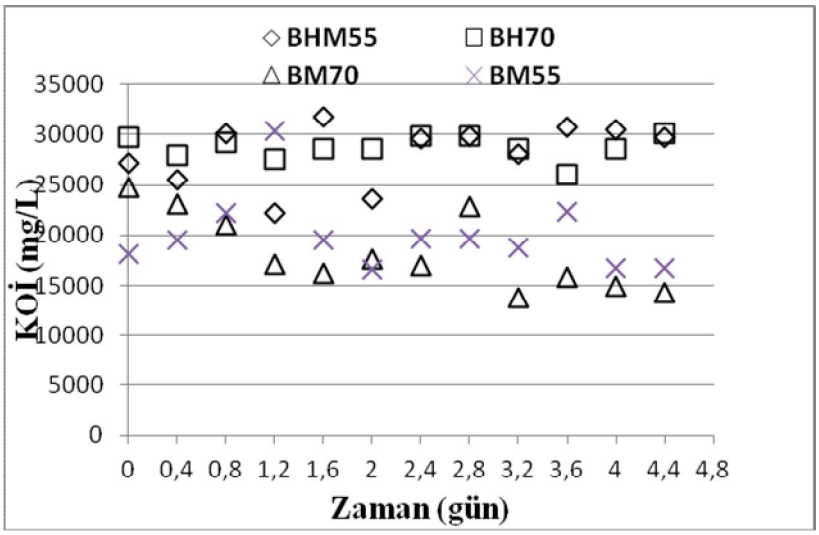


Şekil 6.33 : 1.dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı KM değişimi

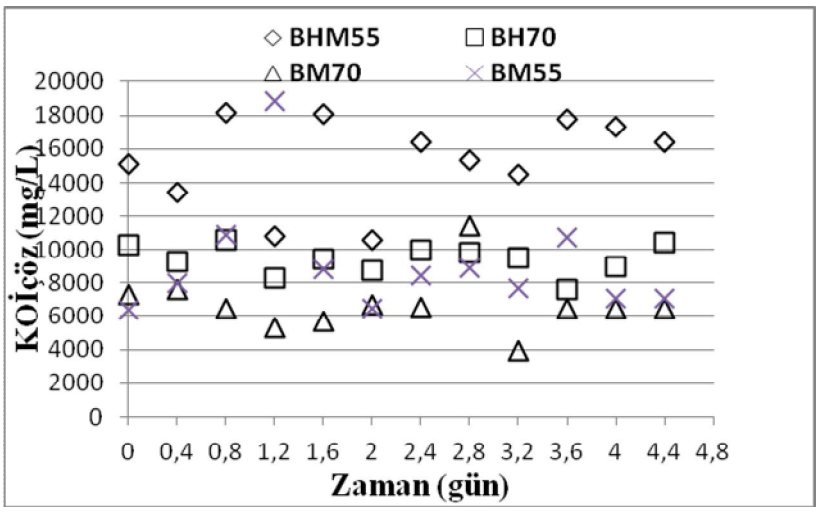


Şekil 6.34 : 1.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı UKM değişimi

1. dönem çevrimiçi KM ve UKM performans değerlendirmesi için Şekil 6.33 ve Şekil 6.34 'e bakıldığında BM70 reaktöründe KM ve UKM yüzdesine bağlı giderim 0,8. günden itibaren 2,4. güne kadar sürmüştür. İki kademeli BH70 reaktöründe UKM'nin arttığı görülmüştür, buna bağlı olarak iki kademeli işletilen BHM55 reaktöründe UKM giderimi görülmüştür. Tek kademeli işletilen BM55 reaktöründe KM ve UKM bazı saatlerde düşüş göstermiş fakat giriş ve çıkış yüzdelerine bakıldığında giderimin gerçekleşmediği görülmüştür. Bu durum 1.dönem için beklenen bir sonuçtur. Düşük katı maddeyle çalıştırılan sistemde verimlilik az olmuştur. 1.dönemde yapılan çevrimiçi çalışmasında KOİ ve $KOİ_{çöz}$'nin zamana bağlı değişimleri Şekil 6.35 ve Şekil 6.36'da gösterilmiştir.



Şekil 6.35 : 1.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı KOİ değişimi.



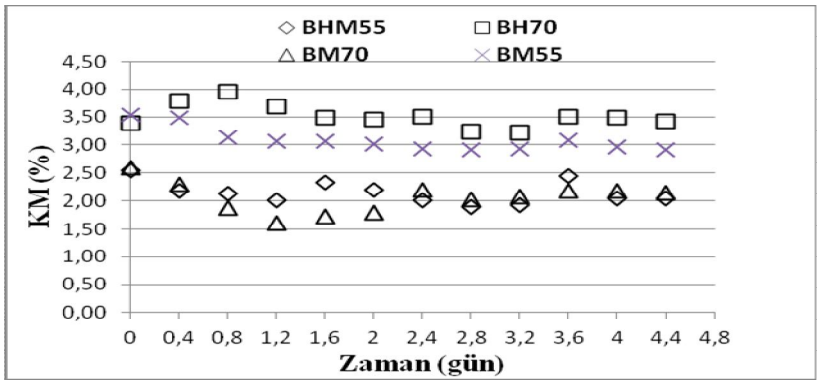
Şekil 6.36 : 1.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı $KOİ_{çöz}$ değişimi

Şekil 6.35 ve Şekil 6.36 'da 1.dönemde gerçekleştirilen çevrimiçi KOİ ve $KOİ_{çöz}$ performans değerlendirmesi gösterilmiştir. BM70 reaktöründe zamana bağlı olarak 2,4. günün sonuna kadar KOİ ve $KOİ_{çöz}$ giderimi görülmüştür. Tek kademeli BM55 reaktöründe 1,2.güne kadar KOİ ve $KOİ_{çöz}$ artışı olmuştur,bu zamandan itibaren giderim görülmüştür. İki kademeli işletilen BH70 reaktöründe 4 günün sonunda beklenildiği üzere KOİ ve $KOİ_{çöz}$ giderimi gerçekleşmemiştir. Bunun yanında BHM55 reaktöründe görülen değişimler sistemin kararlı hale gelmediğini göstermiştir.

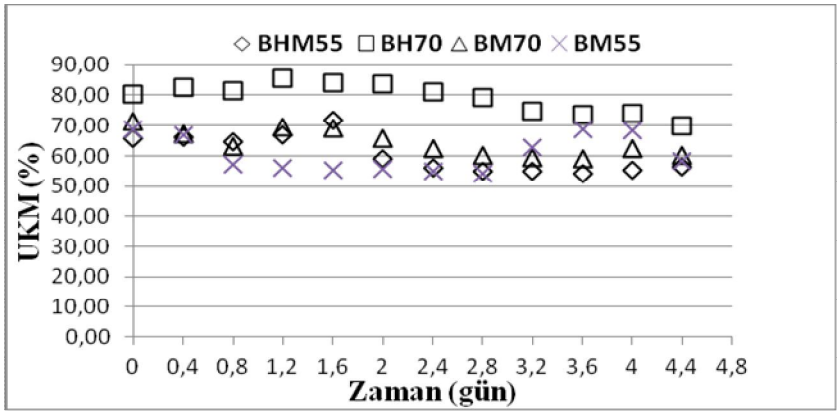
6.4.2. 2.dönemde yapılan çevrimiçi performans değerlendirmesi

Reaktörlerde reaktör içi KM yüzdesinin ortalama 3 olduğu 2.dönemde çevrimiçi performans değerlendirmesi yapılarak 1. ve 2. dönemler arası KM değişimine bağlı olarak performans kıyaslaması sağlanmıştır.

Çevrimiçi çalışmasının ikinci kez yapıldığı 2.dönem çalışmasında zamana bağlı KM ve UKM değişimleri sırasıyla Şekil 6.37 ve Şekil 6.38'de verilmiştir.



Şekil 6.37 : 2.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı KM değişimi.

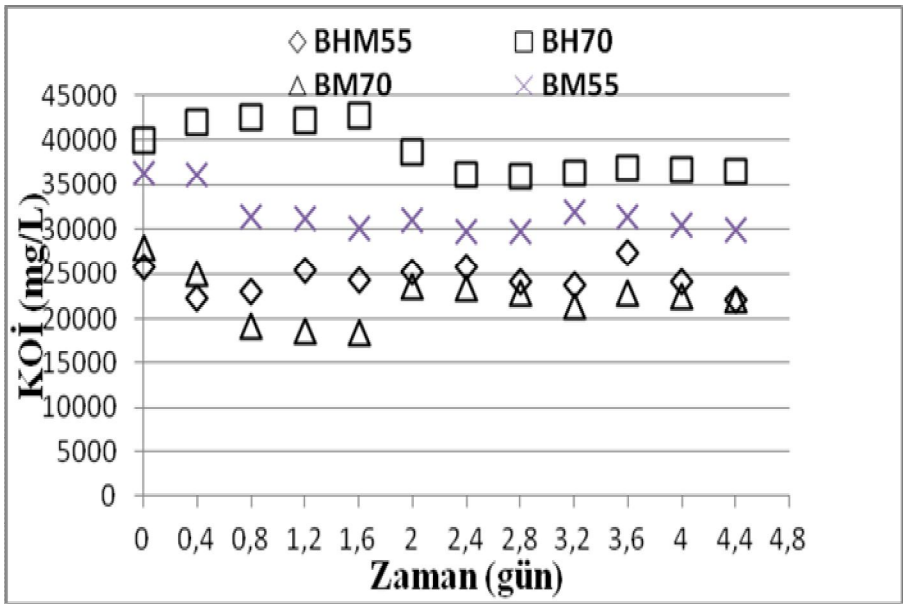


Şekil 6.38 : 2.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı UKM değişimi.

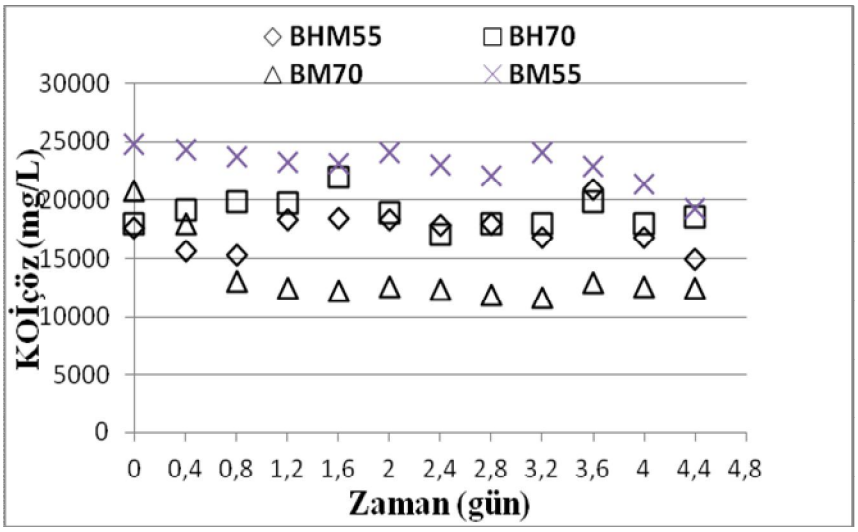
2.dönemde yapılan çevrimiçi KM ve UKM performans değerlendirmesi Şekil 6.37 ve Şekil 6.38'de gösterilmiştir. BM70 reaktöründe 4,4 günlük süreç içerisinde KM ve UKM giderimi görülmüştür. İlk numunenin KM yüzdesi yaklaşık olarak 2,5 iken, son numunede KM %2'ye gerilemiştir. UKM yüzdesi de 70 iken, 60 olmuştur. Bu durum da UKM giderimini göstermektedir. BM70 reaktöründe 1,2. günden sonra KM ve UKM giderimi azalmıştır. Tek kademeli biyometan üretiminin araştırıldığı BM55 reaktöründe başlangıç KM %3,5'tan son değerde %3'e gerilemiştir. BM55 reaktöründe KM ve UKM giderimi 2.günden sonra neredeyse durmuştur. İki kademeli biyohidrojen üretiminin araştırıldığı BH70 reaktöründe çalışmanın başında ve sonunda KM yüzdesinin değişmediği görülmüştür, UKM de giderim görülmüştür. İki kademeli biyometan üretiminin araştırıldığı BHM55 reaktöründe ise özellikle 1,2. güne kadar KM ve UKM giderimi olmuş, sonra yükseliş gösteren değerler tekrar düşmüştür.

Çevrimiçi performanslarda 1.döneme kıyasla 2.dönemde daha kararlı değerler görülmüştür. Bu durum, KM yüzdesi arttırılan 2.dönemin reaktörlerde performans verimi açısından daha olumlu etkisinin olduğunu göstermektedir.

2.Dönemde yapılan çevrimiçi performans değerlendirmesinde zaman bağlı KOİ ve KOİçöz değişimleri Şekil 6.39 ve Şekil 6.40'ta verilmiştir.



Şekil 6.39 : 2.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı KOİ değişimi.



Şekil 6.40 : 2.Dönem çevrimiçi çalışmasında zamana bağlı $KOİ_{çöz}$ değişimi.

6.5 Farklı Aşı/Substrat ve Farklı Hayvan Atığı – Yemekhane Atığı Oranlarında Biyogaz Üretim Hızı ve Potansiyeli Belirlenmesi için Yapılan Çalışma

Materyal metod bölümünde iki ayrı başlık altında tanımı yapılan bu çalışmada önce sabit aşı/substrat (I/S = 2) değeriyle, UKM bazında farklı oranlarda hayvan ve yemekhane atığı serum şişelerine konularak çalışma yapılmıştır. Bunun devamında ise aşı / substrat oranları değiştirilerek UKM bazında sabit hayvan – yemekhane atığı (1:1) yapılan hesaplamalarla şerum şişelerine eklenmiş ve çalışma yapılmıştır (Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6)

Çizelge 6.5 : Sabit I/S ve farklı yemekhane-hayvan atığı oranları

Aşı / Substrat (I/S = 2)	
Yemekhane Atığı : Hayvan Atığı	1:0
	0,75:0,25
	0,50:0,50
	0,25:0,75
	0:1

Çizelge 6.5 ve 6.6'da her durum için 3'er tane örnek şişe hazırlanmıştır ve şişelerde basınçlar sabitleninceye kadar beklendikten sonra şişeler açılıp analizler yapılmıştır.

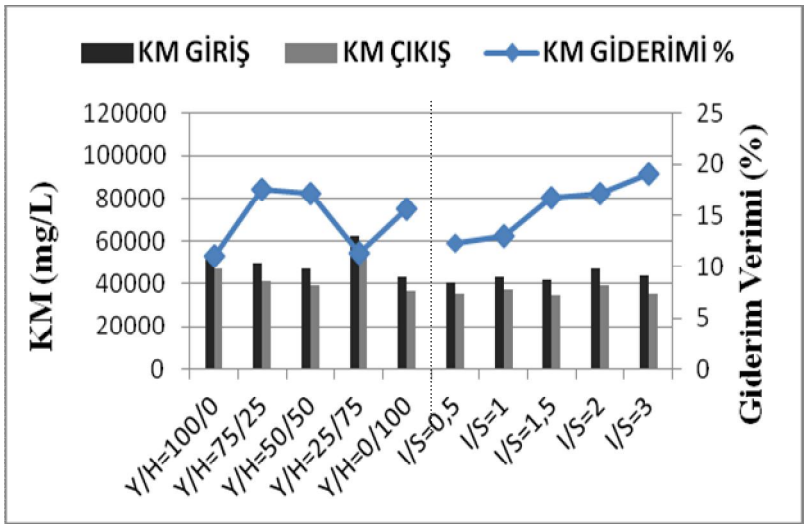
Çizelge 6.6 : Sabit yemekhane-hayvan atığı ve farklı I/S oranları

Hayvan Atığı – Yemekhane Atığı (1:1)	
Aşı / Subsrat (I/S)	0,5
	1
	1,5
	3

Analiz sonuçlarının ortalaması alınmış ve ortalama değerler grafiklere yerleştirilmiştir. Sabit I/S = 2 iken, farklı yemekhane atığı – büyükbaş hayvan atığı (Y/H) oranlarının performans sonuçları kesikli çizgilerle ayrılan grafiğin sol tarafında, sabit Y:H = 1:1 iken farklı oranlardaki I/S değerlerinin performans sonuçları da kesikli çizgilerle ayrılan grafiğin sağ tarafındadır.

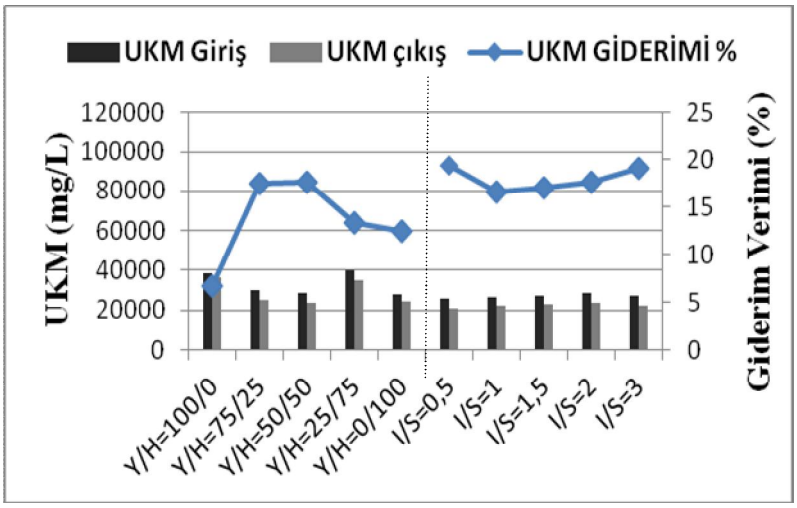
6.5.1 BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında giderim değerleri

Tek kademeli aşırı termofilik şartlarda işletilen biyometan (BM70) reaktörü için analiz sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



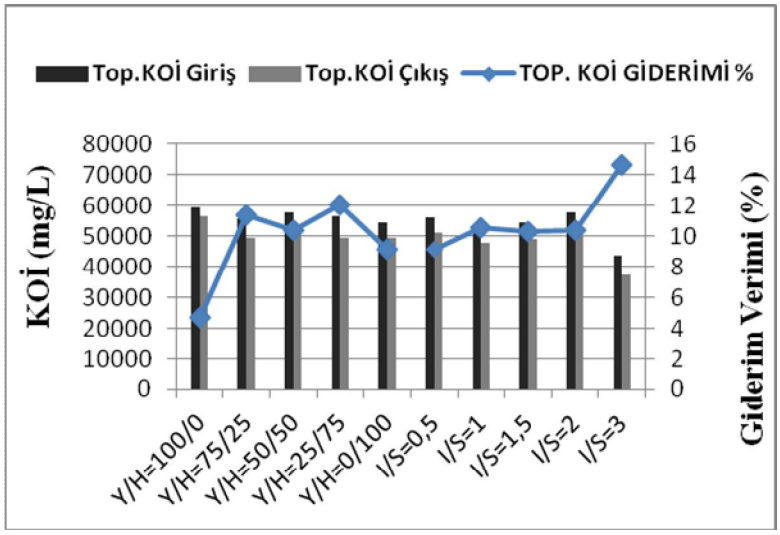
Şekil 6.41 : BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM giderimi.

BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM ve UKM giderimi için Şekil 6.41 ve Şekil 6.42'ye bakıldığında I/S=2 iken, Y/H oranlarında en yüksek KM ve UKM giderimi Y/H=0,75/0,25 şartlarında görülmüştür. UKM bazında Y:H=1:1 iken en yüksek KM ve UKM giderimi I/S=3 olduğunda görülmüştür.



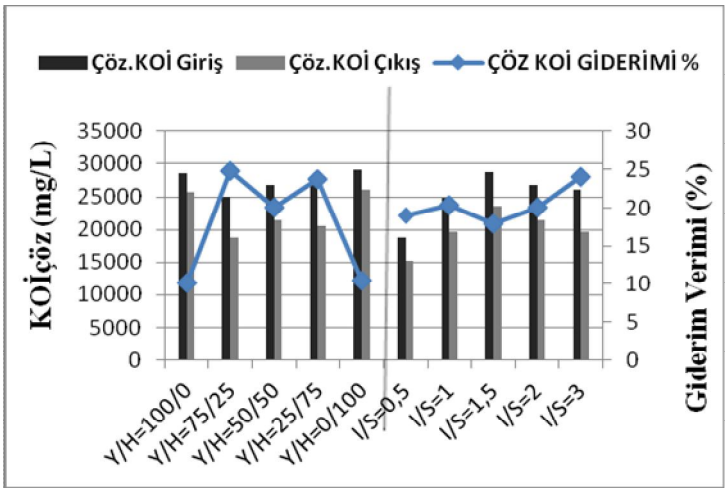
Şekil 6.42 : BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında UKM giderimi.

Bunun yanısıra I/S=2 iken %100 yemekhane atığıyla yapılan çalışmada en düşük UKM giderimi olmuş, %100 hayvan atığıyla yapılan çalışma da bunu izlemiştir. I/S oranı 0,5 olduğunda KM giderimindeki en düşük değer (yaklaşık %12,35) görülmüştür.



Şekil 6.43 : BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ giderimi.

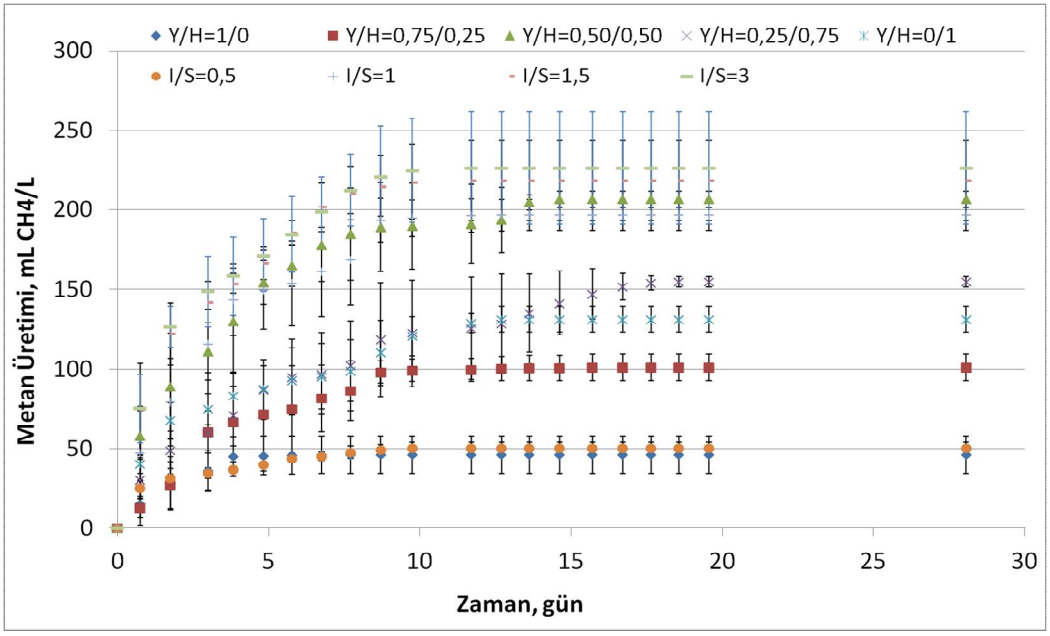
Şekil 6.43 ve Şekil 6.44 ’te BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ ve $KOİ_{çöz}$ giderim değerleri verilmiştir. Bu değerlere bakılarak BM70 aşısının KOİ gideriminde en yüksek verim sağladığı Y/H değeri 0,25/0,75’tir, bunu Y/H=0,25/0,75 takip etmektedir. I/S değerinin 3 olduğu (Y:H=1:1) grafiğin ikinci tarafında ise en yüksek KOİ giderimi görülmüştür. Çözünmüş KOİ değerleri için Şekil 6.44’e bakıldığında en yüksek $KOİ_{çöz}$ giderimi I/S=2 ve Y/H=0,75/0,25 durumunda izlenmiştir.



Şekil 6.44 : BM70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında $KOİ_{çöz}$ giderimi.

BM70 aşısı için farklı aşı/substrat ve farklı hayvan atığı – yemekhane atığı oranlarında biyometan üretim hızı ve potansiyeli Şekil 6.45'te verilmiştir.

Aşağıdaki Çizelge 6.7'ye göre BM70 aşısıyla yapılan çalışmada KOİ giderimine bağlı en yüksek biyometan üretimi I/S=2 olduğunda ve yemekhane atığı - hayvan atığı oranı 0,50/0,50 olduğunda görülmüştür. Yemekhane atığı – hayvan atığı oranları sabit tutulup (1:1), I/S oranları arasında kıyaslama yapıldığında I/S oranı arttıkça biyometan üretim veriminin de artacağını söylemek mümkündür. BM70 aşısında giderilen KOİ'ye göre üretilen biyometan miktarlarının, termofilik ortamda çalışan reaktörün (BM55) aşısına kıyasla düşük olduğu görülmüştür.



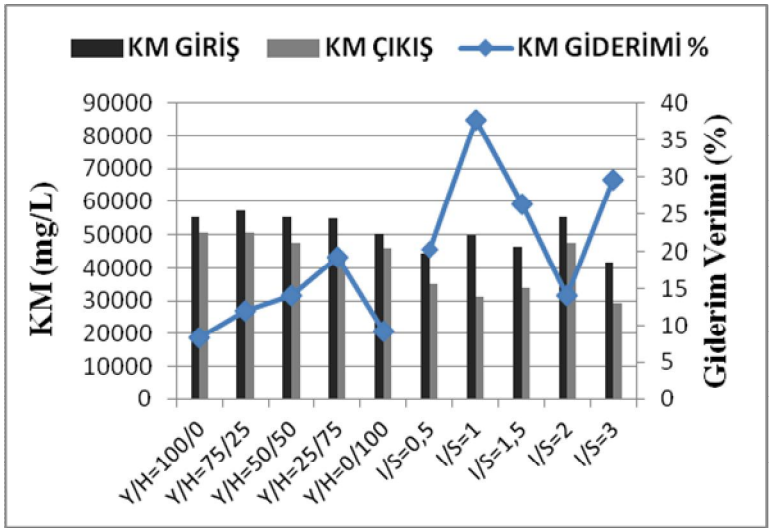
Şekil 6.45 : BM70 aşısı farklı substrat ve farklı I/S oranlarında metan üretimleri

Çizelge 6.7 : BM70 aşısı için giderilen KOİ ve eklenen UKM'ye göre üretilen CH_4 miktarları.

BM70		mL $CH_4/KOİ_{giderilen}$	StdSapma	mL $CH_4/UKM_{eklenen}$	StdSapma
I/S	1/0	16,5	4,2	3,6	0,9
= 2	0,75/0,25	15,9	1,3	10,1	0,8
iken	0,50/0,50	34,5	0,9	21,8	0,6
	0,25/0,75	22,7	0,5	11,6	0,2
Y/H	0/1	26,4	1,7	14,2	0,9
Y/H	0,5	9,8	0,8	2,9	0,2
=	1	35,0	1,7	14,9	0,7
1/1	1,5	39,0	4,5	20,1	2,3
iken	2	34,5	0,9	21,8	0,6
I/S	3	35,4	5,6	33,1	5,2

6.5.2 BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında giderim değerleri

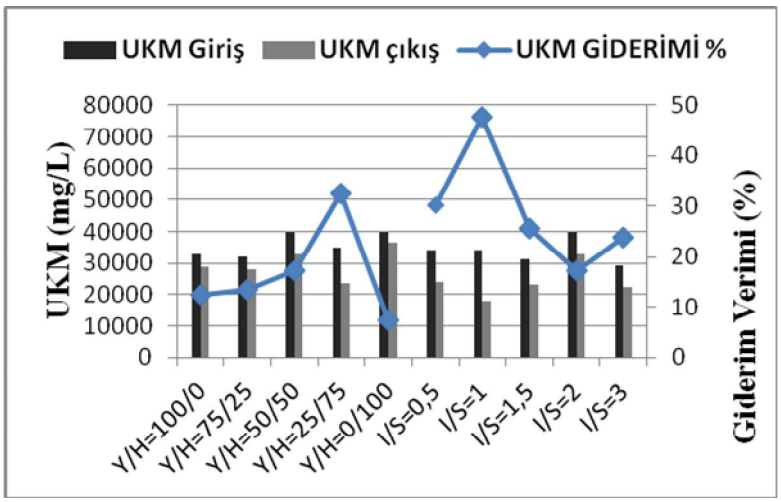
BM55 aşısı için çalışmadaki KM, UKM, KOİ ve KOİçöz giderimleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.46 : BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM giderimi.

BM55 aşısıyla farklı aşı/substrat ve farklı hayvan atığı – yemekhane atığı oranlarında biyogaz üretim hızı ve potansiyelinin belirlenmesi için yapılan çalışmada KM ve UKM giderim performansları Şekil 6.46 ve Şekil 6.47 'de gösterilmiştir. I/S=2 olduğunda Y/H oranları içinde en yüksek KM ve UKM gideriminin görüldüğü oran Y/H=0,25/0,75'tir.

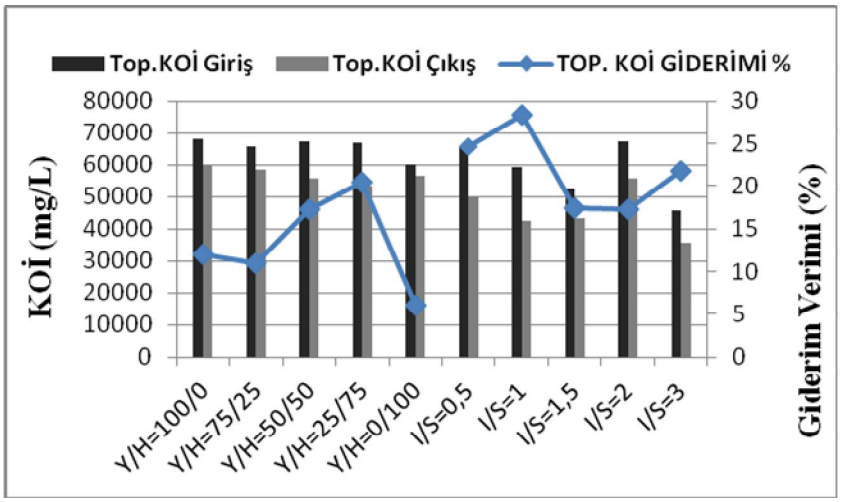
Şekil 6.46 ve Şekil 6.47 ‘nin sol tarafına bakıldığında substrat içeriğinde hayvan atığının oranı arttıkça giderim de artmıştır.



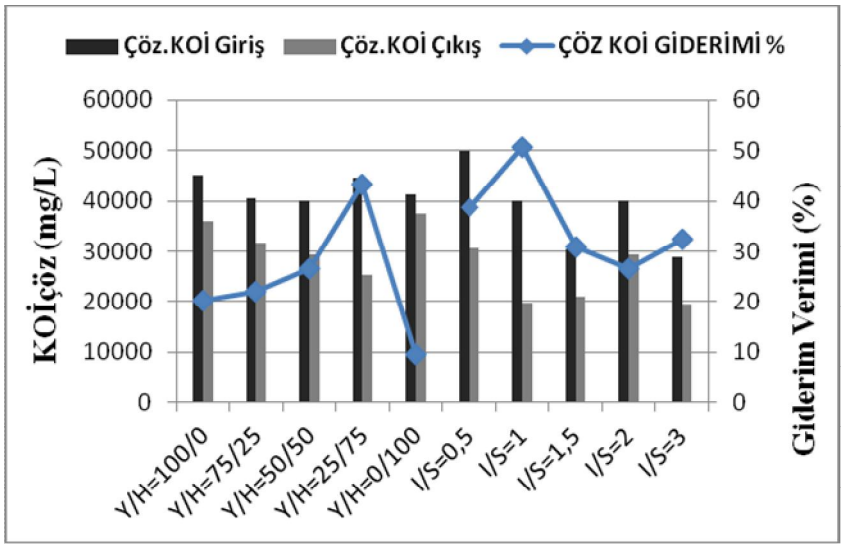
Şekil 6.47 : BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında UKM giderimi.

Fakat hayvan atığının %100 olduğu yani yemekhane atığının olmadığı durumda giderimler diğer durumlara göre düşüktür. I/S = 2 iken en düşük giderim verimi yalnızca hayvan atığıyla çalışılan (Y/H=0/1) durumda görülmüştür. Şekil 6.46 ve Şekil 6.47‘ye göre Y/H = 1/1 olduğu durumda en yüksek giderim verimi I/S = 1 iken görülmüştür. Bu durumda KM giderim yüzdesi 33,7 ve UKM giderim yüzdesi 47,6’dır.

BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında yapılan çalışmada KOİ giderim verimleri Şekil 6.48 ve Şekil 6.49’da gösterilmiştir.



Şekil 6.48 : BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ giderimi.

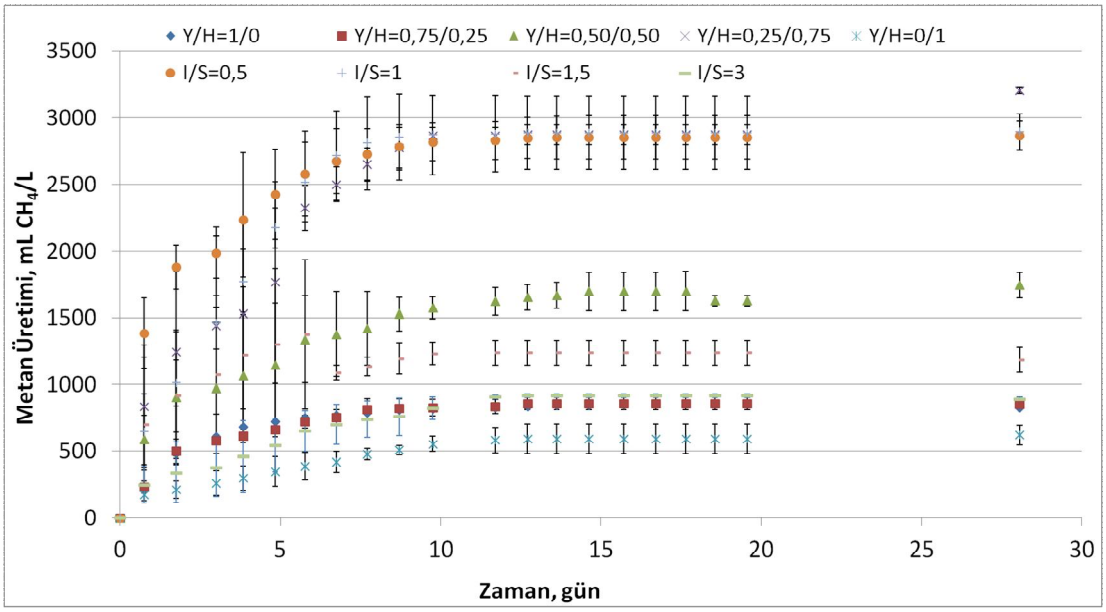


Şekil 6.49 : BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında $KOİ_{çöz}$ giderimi.

BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ ve $KOİ_{çöz}$ gideriminin incelendiği Şekil 6.48 ve Şekil 6.49'da I/S'nin 2 olduğu durumda, Y/H oranı 0,25/0,75 iken en yüksek KOİ ve $KOİ_{çöz}$ giderimi görülmüştür. Hem KOİ hem de çözünmüş KOİ'nin gideriminin en düşük olduğu durum I/S=2 ve Y/H=0:1 durumudur. Hayvan atığının ya da yemekhane atığının olmadığı durumlarda giderim verimleri diğerlerine nazaran düşük çıkmıştır. Bu da iki substratın birlikte arıtmaya olumlu etkilerini göstermektedir. Şekil 6.48 ve Şekil 6.49 'un sol tarafında belirtilen Y/H oranının birbirine eşit olduğu kısımda KOİ ve $KOİ_{çöz}$ giderim verimi I/S=3 iken en yüksektir.

BM55 aşısı için farklı aşı/substrat ve farklı hayvan atığı – yemekhane atığı oranlarında biyometan üretim hızı ve potansiyeli Şekil 6.50'de verilmiştir.

Tek kademeli BM55 aşısıyla yapılan çalışmada KOİ giderimine bağlı en yüksek biyometan üretimi I/S=2 iken Y/H oranının 0,25/0,75 olduğu durumdur. Bu durumda üretilen biyometan miktarı 204,6 mL $CH_4/KOİ_{giderilen}$ 'dir. Bu miktara en yakın olan 202,6 mL $CH_4/KOİ_{giderilen}$ değeri ise I/S=2 olduğunda Y/H=0,50/0,50 oranında görülmüştür. I/S=3 'e çıkarıldığında biyometan üretiminin düştüğü görülmüştür. BM70 aşısındaki çalışmanın biyometan üretim performansına kıyasla BM55 aşısının biyometan üretim miktarları her koşulda daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 6.50 : BM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında biyometan üretimleri.

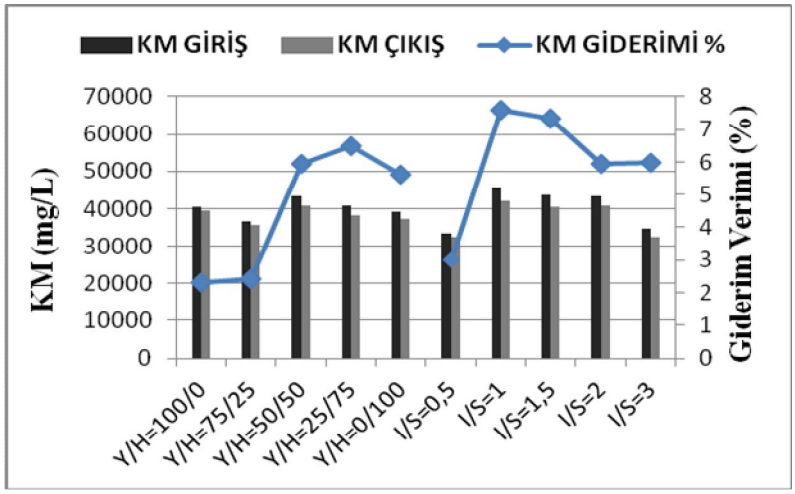
Çizelge 6.8 : BM55 aşısı için giderilen KOİ ve eklenen UKM'ye göre üretilen CH_4 miktarları.

BM55		mL CH_4/KOİ$_{giderilen}$	StdSapma	mL CH_4/UKM$_{eklenen}$	StdSapma
I/S = 2 iken Y/H	1/0	98,1	4,5	73,4	3,3
	0,75/0,25	117,7	2,0	79,5	1,3
	0,50/0,50	202,6	10,7	130,7	6,9
	0,25/0,75	204,6	2,3	276,5	3,1
	0/1	170,4	19,6	47,0	5,4
Y/H = 1/1 iken I/S	0,5	177,0	6,6	125,5	4,6
	1	139,0	6,2	169,6	7,6
	1,5	129,1	9,9	94,7	7,3
	2	202,6	10,7	130,7	6,9
	3	90,1	2,5	84,7	2,4

6.5.3 İki kademeli BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında giderim değerleri

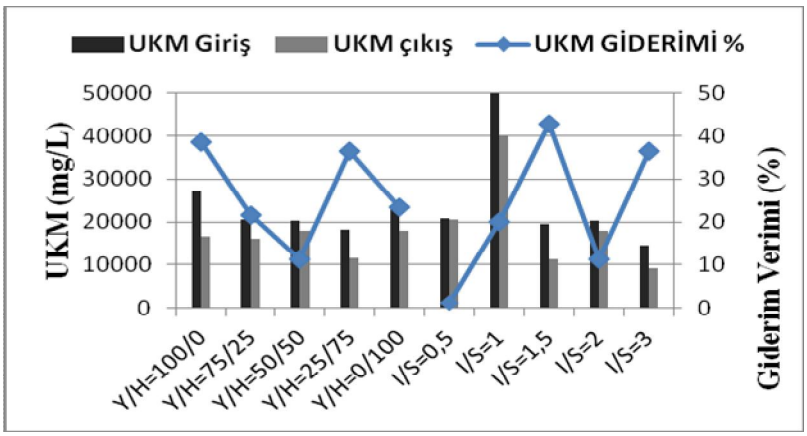
İki kademeli olarak işletilen sistemin ilk reaktörü olan BH70'ten alınan aşı için biyohidrojen üretim hızı ve potansiyelinin belirlenebilmesi için yapılan çalışmada aynı zamanda çeşitli parametrelerdeki giderim verimleri de incelenmiştir.

BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM ve UKM giderim verimleri Şekil 6.51 ve Şekil 6.52'de verilmiştir.



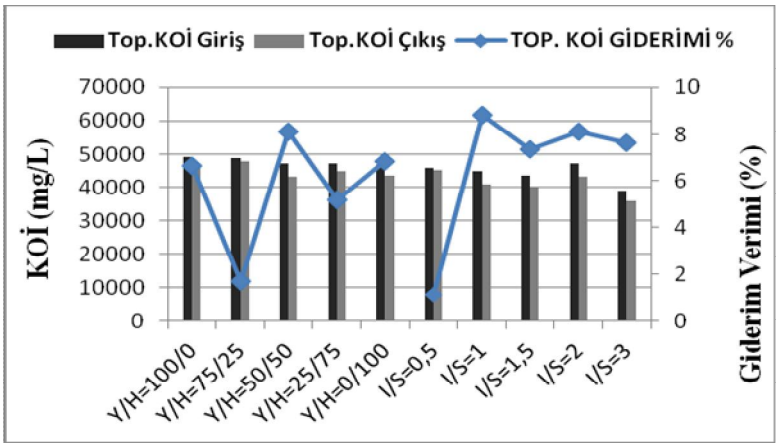
Şekil 6.51 : BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM giderimi.

BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM ve UKM giderimi için Şekil 6.51 ve Şekil 6.52 incelendiğinde biyometan üretimi yapan aşılara göre daha az giderim görülmüştür ve bu biyohidrojen üretimi için normal bir durumdur. Reaksiyon gerçekleşirken UKM miktarında artış görülür fakat daha sonra yeniden düşer. UKM gideriminin en yüksek olduğu I/S değeri 1,5'tur ve bu değerde Y/H oranı 1/1'dir.

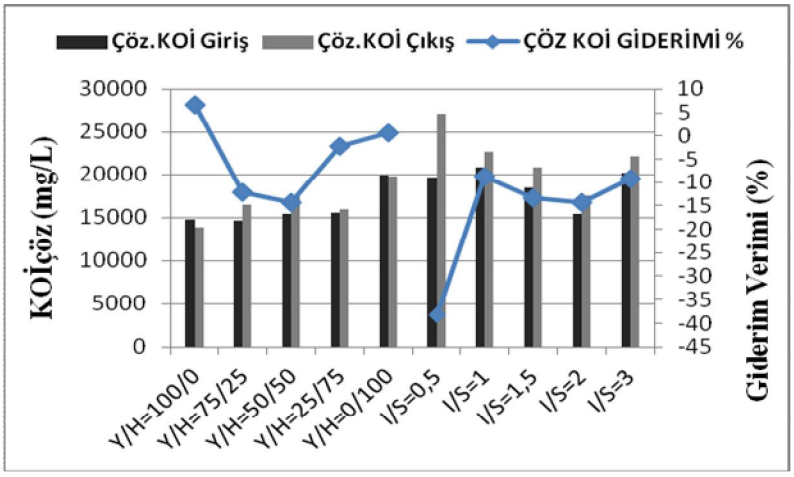


Şekil 6.52 : BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında UKM giderimi.

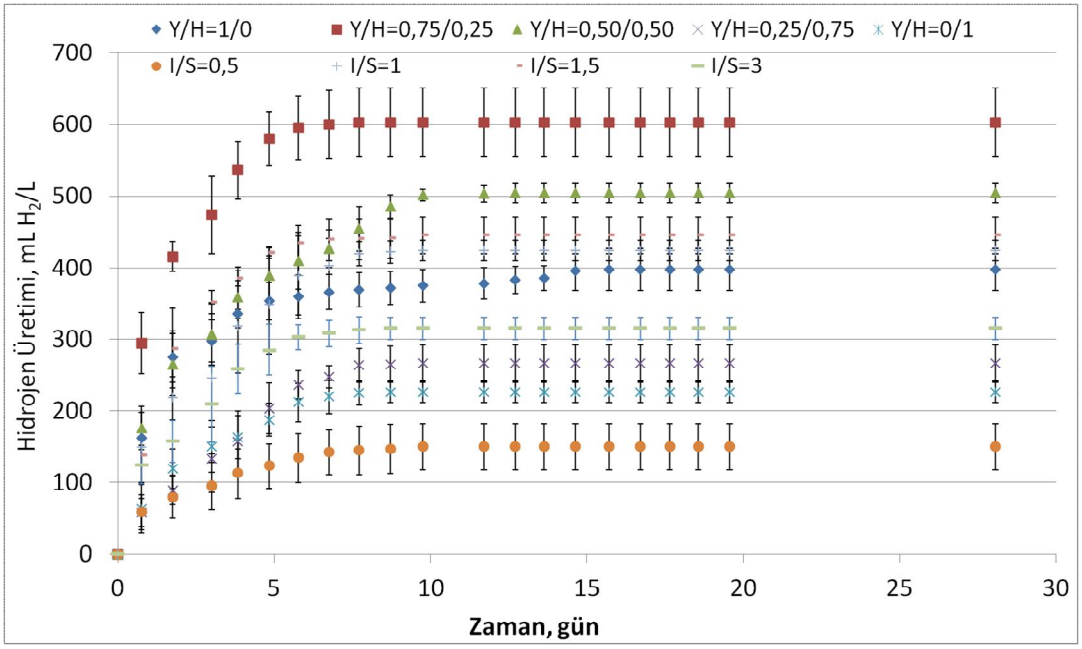
Şekil 6.53 ve Şekil 6.54'te BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ ve KOİçöz giderim verimleri verilmiştir. BH70 aşısı için KOİ giderimi Şekil 6.53'te incelendiğinde I/S oranları arttıkça giderimin de arttığını söylemek mümkün olmuştur. I/S=2 iken Y/S=0,50/0,50 olduğunda en yüksek giderim görülmüştür ve bu değer yaklaşık olarak yüzde 8,1'dir. Çözünmüş KOİ için Şekil 6.54'e bakıldığında giderimler değişiklik göstermiştir.



Şekil 6.53 : BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ giderimi.



Şekil 6.54 : BH70 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında $KOİ_{çöz}$ giderimi.



Şekil 6.55 : BH70 aşısı farklı substrat ve farklı I/S oranlarında hidrojen üretimleri

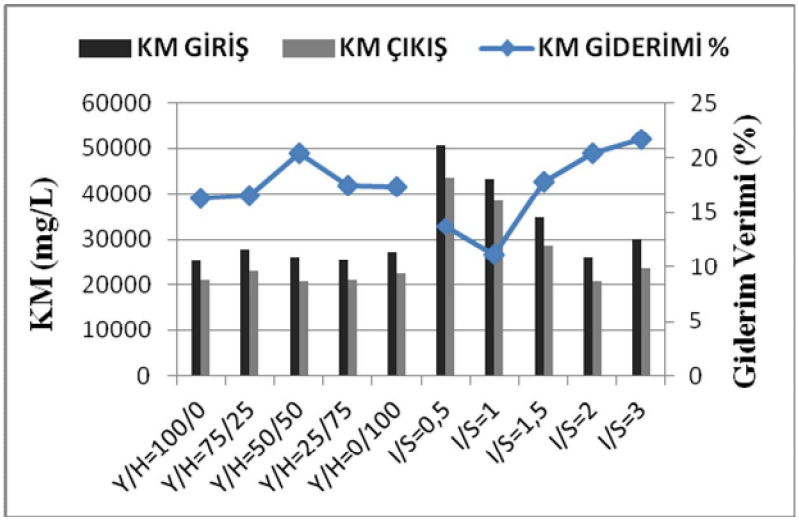
BH70 aşısı için eklenen UKM'ye göre üretilen H_2 miktarları için Çizelge 6.9'a bakıldığında en yüksek biyohidrojen miktarı Y/H = 0,75/0,25 olduğu durumda görülmüştür. Farklı I/S oranları için değerlendirme yapılınca I/S oranı arttıkça üretilen biyohidrojen miktarının da arttığı görülmüştür. I/S=3 iken giderilen UKM'ye göre üretilen biyohidrojen miktarı 87,15 mL H_2/$UKM_{eklenen}$ 'dir.

Çizelge 6.9 : BH70 aşısı için eklenen UKM'ye göre üretilen H_2 miktarları

BH70		mL H_2/UKM eklenen	StdSapma
I/S = 2 iken Y/H	1/0	49,400896	3,646832
	0,75/0,25	88,083083	4,973763
	0,50/0,50	74,577487	2,061332
	0,25/0,75	39,501824	3,950151
	0/1	28,987963	1,92955
Y/H = 1/1 iken I/S	0,5	10,850216	2,360338
	1	37,086451	1,209646
	1,5	56,848006	3,27703
	2	74,577487	2,061332
	3	87,151671	4,158682

6.5.4 BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında giderim değerleri

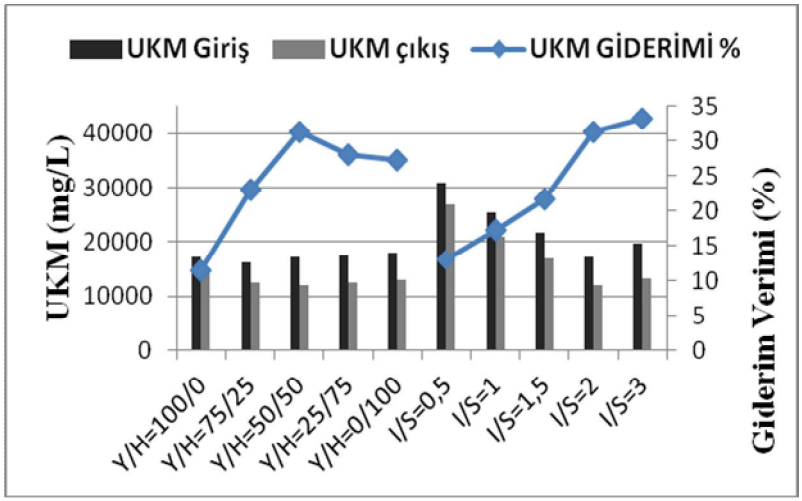
BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM ve UKM giderim değerleri toplu olarak Şekil 6.56 ve Şekil 6.57'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 6.56 : BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM giderimi.

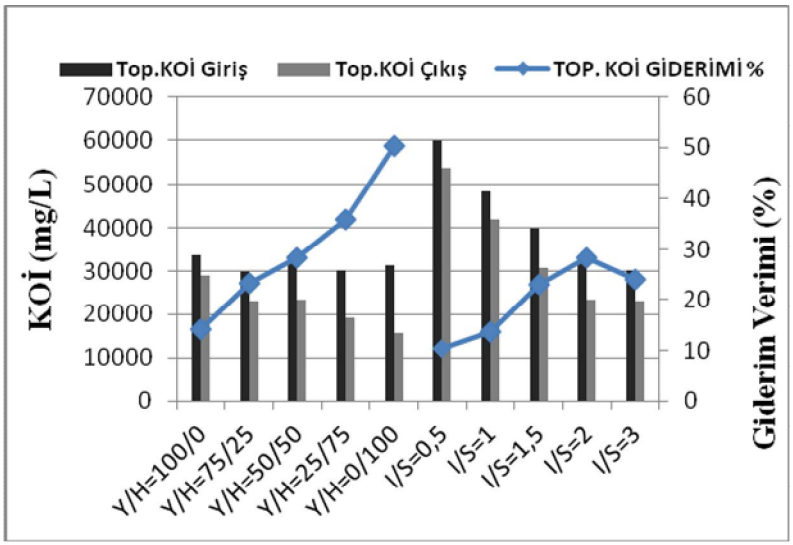
BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KM ve UKM giderim grafiklerine göre I/S=2 olduğunda Y/H oranı 0,50/0,50 iken en yüksek KM giderim verimi bulunmuştur. UKM giderim verimi de en yüksek I/S=2 olduğunda ve

Y/H=0,50/0,50 olduğunda görülmüştür. Bu durum hayvan atığındaki düşük KM, yüksek UKM sonucunda görülmüştür.



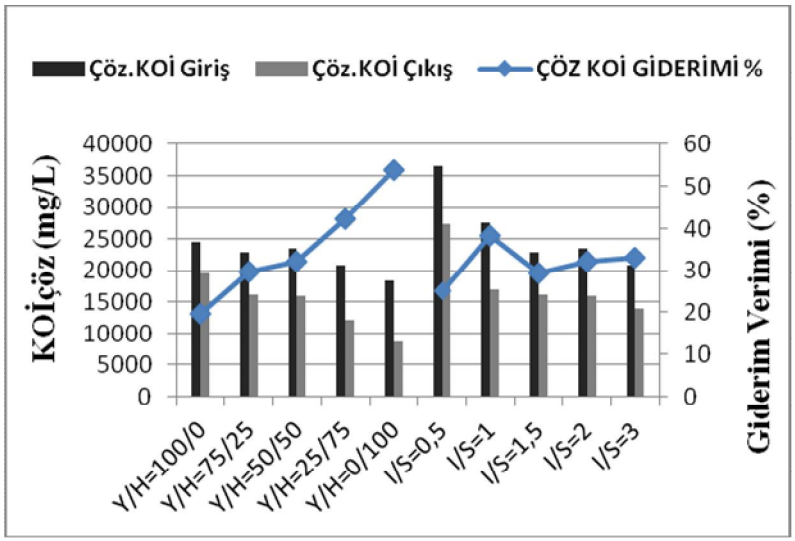
Şekil 6.57 : BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında UKM giderimi.

KM giderimi için I/S=2 iken hayvan atığının UKM bazında %100 olduğu durumda giderim %27,25, hayvan atığının %50 olduğu durumda giderim %31,2'dir.



Şekil 6.58 : BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında KOİ giderimi.

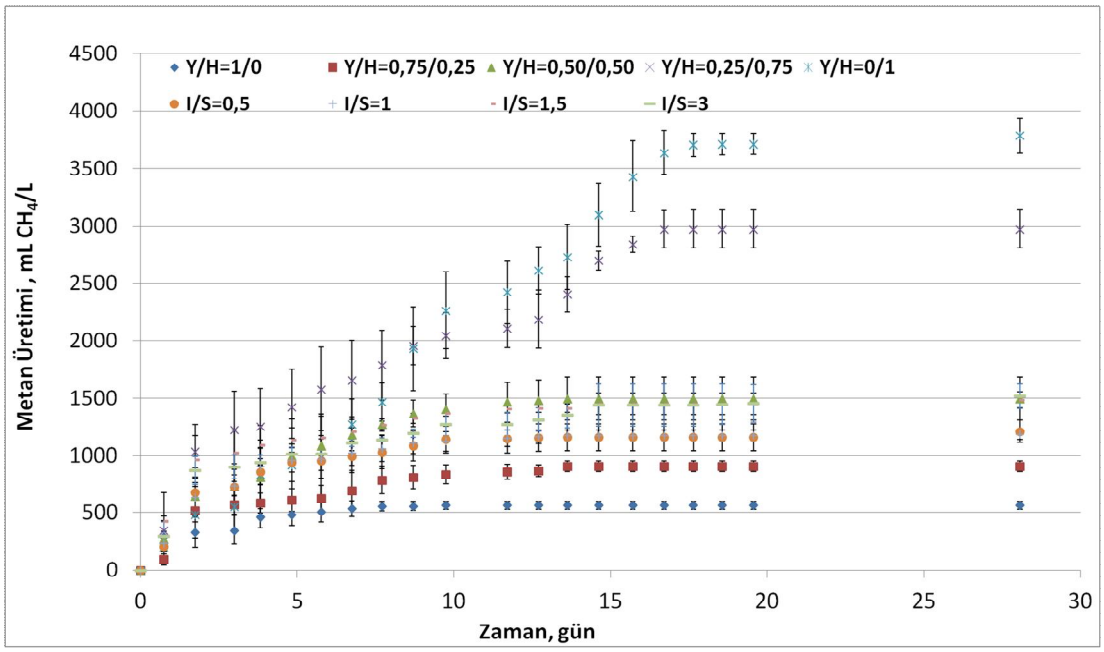
BHM55 aşısıyla yapılan çalışmada KOİ ve $KOİ_{çöz}$ giderimi değerlendirmesi için Şekil 7.58 ve Şekil 7.59 gösterilmiştir.. I/S=2 olduğunda Y/H oranları içerisinde KOİ ve $KOİ_{çöz}$ giderim veriminin en yüksek olduğu Y/H oranı 0/1'dir. Bu oranda KOİ giderimi %50,4 ve KOİçöz giderimi %53,7'dir. I/S=2 ve Y/H=0,50/0,50 olduğunda KOİ ve KOİçöz giderimleri sırasıyla %28,24 ve %32,23'tür.



Şekil 6.59 : BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında $KOİ_{çöz}$ giderimi

Sabit Y/H (Y/H=1/1) durumumda farklı I/S oranları birbiriyle kıyaslandığında KOİçöz için en yüksek giderim veriminin I/S = 3 iken olduğu söylenebilmiştir. KOİ için ise en yüksek giderim verimi I/S=2 olduğunda görülmüştür. Bu durum, I/S oranı arttırıldıkça giderim veriminin de artacağı konusunda değerlendirme yapılabilmesini sağlamıştır. I/S=3 iken KOİ ve $KOİ_{çöz}$ giderimleri sırasıyla %27,25 ve %33,10'dur.

BHM55 aşısı için farklı aşı/substrat ve farklı hayvan atığı – yemekhane atığı oranlarında biyometan üretim hızı ve potansiyeli Çizelge 6.10'da verilmiştir.



Şekil 6.60 : BHM55 aşısı için farklı substrat ve farklı I/S oranlarında biyometan üretimleri

Çizelge 6.10 : BHM55 aşısı için giderilen KOİ ve eklenen UKM'ye göre üretilen CH_4 miktarları

BHM55		mL CH4/KOİ giderilen	StdSapma	mL CH4/UKM eklenen	StdSapma
I/S = 2 iken Y/H	1/0	113,517	6,8516761	93,47609	5,642045
	0,75/0,25	125,4487	6,3730873	161,4268	8,200856
	0,50/0,50	155,9858	19,514043	247,6904	30,98643
	0,25/0,75	262,5258	14,724735	488,4604	27,39711
	0/1	229,1581	9,0600149	602,9363	23,83775
Y/H = 1/1 iken I/S	0,5	186,422	15,101724	56,01704	4,537843
	1	171,2114	6,8963537	88,75957	3,575215
	1,5	155,68	7,3691762	163,0444	7,717775
	2	155,9858	19,514043	247,6904	30,98643
	3	201,4269	14,289975	294,0119	20,8583

Çizelge 6.10'a göre iki kademeli olarak işletilen BHM55 reaktör aşısıyla yapılan farklı substrat ve farklı I/S oranlarında biyometan üretiminin incelendiği çalışmada I/S sabit (2) olduğu durumda en yüksek biyometan miktarı Y/H=0,25/0,75 olduğu durumda üretilmiştir. Çalışmadaki en yüksek biyometan miktarı 262 mL $CH_4/KOİ_{giderilen}$ 'dir. Çalışmada farklı I/S oranlarındaki biyometan üretim performansı değerlendirildiğinde, I/S=3 durumunun yüksek biyometan verimi verdiği görülmüştür.

Tek kademeli olarak işletilen termofilik BM55 reaktör aşısıyla, iki kademeli işletilen ve biyohidrojen 70 (BH70) reaktörü çıkışıyla beslenen BHM55 reaktör aşısı arasındaki biyometan üretim miktarlarına bakıldığında, iki kademeli işletilen BHM55 reaktör aşısının giderilen KOİ'ye göre daha yüksek miktarlarda biyometan ürettiğini söylemek mümkündür.

6.5.5 Farklı aşı/substrat ve farklı hayvan atığı – yemekhane atığı oranlarında biyogaz üretim hızı ve potansiyeli belirlenmesi için yapılan çalışmada UYA giriş ve çıkış değerleri

Uçucu yağ asitleri giriş ve çıkış konsantrasyonlarının da incelendiği farklı aşı/substrat ve farklı hayvan atığı – yemekhane atığı oranlarında biyogaz üretim hızı ve potansiyeli belirlenmesi için yapılan çalışmada BM70, BM55, BH70 ve BHM55 aşılarında giriş ve çıkış UYA konsantrasyonları Çizelge 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17, 6.18 'de verilmiştir.

Tek kademeli işletilen BM70, tek kademeli işletilen BM55, iki kademeli işletilen hidrojen BH70 ve iki kademeli işletilen BHM55 reaktörü aşısı için çalışmadaki giriş UYA değerleri sırasıyla Çizelge 6.11, 6.12, 6.13, 6.14'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.11 : BM70 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada Giriş UYA değerleri.

BM70 (GİRİŞ UYA DEĞERLERİ)		Giriş Topl. (mg/L)	Asetik (mg/L)	Propiyonik (mg/L)	İzobütirik (mg/L)	Bütirik (mg/L)	İzovalerik (mg/L)
I/S=2	Y/H=1/0	4393	3107	520	0	560	205
	Y/H=0,75/0,25	6050	3650	962	222	1035	179
	Y/H=0,50/0,50	5923	3918	648	215	925	216
	Y/H=0,25/0,75	5631	3631	724	184	898	192
	Y/H=0/1	6692	4484	880	258	1068	0
Y/H=1:1	I/S=0,5	9922	6536	1330	284	1506	265
	I/S=1	5958	4770	628	0	559	0
	I/S=1,5	4008	3596	0	201	0	210
	I/S=2	5923	3918	648	215	925	216
	I/S=3	10155	7301	1187	289	927	450

Çizelge 6.12 : BM55 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada giriş UYA değerleri.

BM55 (GİRİŞ UYA DEĞERLERİ		Giriş Topl. (mg/L)	Asetik (mg/L)	Propiyonik (mg/L)	İzobütirik (mg/L)	Bütirik (mg/L)	İzovalerik (mg/L)
I/S=2	Y/H=0/1	3839	2751	553	0	353	182
	Y/H=0,75/0,25	7573	5120	1101	216	857	276
	Y/H=0,50/0,50	7796	4897	1217	276	1038	366
	Y/H=0,25/0,75	8645	5594	1296	277	1122	354
	Y/H=1/0	10297	6253	1678	412	1527	425
Y/H=1:1	I/S=0,5	6506	3916	1061	234	1046	247
	I/S=1	3505	2473	496	0	359	177
	I/S=1,5	5470	3940	706	0	544	278
	I/S=2	7796	4897	1217	276	1038	366
	I/S=3	4473	3127	616	0	463	266

Çizelge 6.13 : BH70 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada giriş UYA değerleri.

BH70 (GİRİŞ UYA DEĞERLERİ)		Giriş Topl. (mg/L)	Asetik (mg/L)	Propiyonik (mg/L)	İzobütirik (mg/L)	Bütirik (mg/L)	İzovalerik (mg/L)
I/S=2	Y/H=1/0	2346	2089	256	0	0	0
	Y/H=0,75/0,25	7656	5426	805	183	1015	225
	Y/H=0,50/0,50	5235	3448	722	189	693	181
	Y/H=0,25/0,75	5660	3523	866	207	879	183
	Y/H=0/1	5737	3415	893	213	995	219
Y/H=1:1	I/S=0,5	6050	3650	962	222	1035	179
	I/S=1	6056	3550	900	197	1177	229
	I/S=1,5	5027	2899	757	0	1201	169
	I/S=2	5235	3448	722	189	693	181
	I/S=3	6287	3696	895	0	1477	218

Çizelge 6.14 : BHM55 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada giriş UYA değerleri.

BHM55 (GİRİŞ UYA DEĞERLERİ)		Giriş Topl. (mg/L)	Asetik (mg/L)	Prop. (mg/L)	İzobütirik (mg/L)	Bütirik (mg/L)	Izovalerik (mg/L)
I/S=2	Y/H=1/0	2243	1777	218	0	247	0
	Y/H=0,75/0,25	722	722	0	0	0	0
	Y/H=0,50/0,50	3095	2101	538	0	434	0
	Y/H=0,25/0,75	4263	2726	634	178	724	0
	Y/H=0/1	7793	5259	954	326	1040	213
Y/H=1:1	I/S=0,5	7468	4694	1139	226	1185	222
	I/S=1	6984	4494	1005	210	1086	187
	I/S=1,5	3601	2426	541	0	633	0
	I/S=2	3095	2101	538	0	434	0
	I/S=3	2303	1639	302	0	360	0

Tek kademeli işletilen BM70, tek kademeli işletilen BM55, iki kademeli işletilen hidrojen BH70 ve iki kademeli işletilen BHM55 reaktörü aşısı için çalışmadaki çıkış UYA değerleri sırasıyla Çizelge 6.15, 6.16, 6.17, 6.18'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.15 : BM70 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada çıkış UYA değerleri.

BM70 (ÇIKIŞ UYA DEĞERLERİ)		Çıkış Topl. (mg/L)	Std. Spm	Asetik Ort. (mg/L)	Std. Spm	Prop. Ort. (mg/L)	Std. Spm	İzobüt. Ort. (mg/L)	Std. Spm	Bütirik Ort. (mg/L)	Std. Spm	İ.valerik Ort. (mg/L)	Std. Spm
I/S=2	Y/H=1/0	35196	25240	13336	1461	1964	1312	1882	2121	3856	2803	4580	5569
	Y/H=0,75/0,25	24663	14695	11883	3868	2278	741	629	426	1529	116	1188	1058
	Y/H=0,50/0,50	19609	12150	9311	2040	1842	617	572	225	1501	348	898	532
	Y/H=0,25/0,75	21210	8419	10065	889	2117	49	711	67	1814	703	1031	175
	Y/H=0/1	17025	9224	8118	1316	1738	317	565	115	1345	359	634	234
Y/H=1:1	I/S=0,5	13320	6351	7596	49	1127	183	266	47	753	170	182	157
	I/S=1	15976	7257	8675	649	1527	114	426	59	701	120	556	162
	I/S=1,5	14684	6232	7764	267	1535	232	449	47	642	249	565	118
	I/S=2	19609	12150	9311	2040	1842	617	572	225	1501	348	898	532
	I/S=3	13760	6773	7193	920	1368	143	418	79	584	252	544	6

Çizelge 6.16 : BM55 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada çıkış UYA değerleri.

BM55 (ÇIKIŞ UYA DEĞERLERİ)		Çıkış Topl. (mg/L)	Std. Spm	Asetik Ort. (mg/L)	Std. Spm	Prop. Ort. (mg/L)	Std. Spm	İzobüt. Ort. (mg/L)	Std. Spm	Bütirik Ort. (mg/L)	Std. Spm	İ.valerik Ort. (mg/L)	Std. Spm
I/S=2	Y/H=1/0	24037	12553	9467	86	2485	361	576	205	3960	2040	1156	507
	Y/H=0,75/0,25	25792	14324	11077	2921	2309	82	513	43	3572	1814	878	60
	Y/H=0,50/0,50	22882	11526	8578	1751	3585	1932	557	12	2531	1445	836	31
	Y/H=0,25/0,75	21213	10627	9714	1190	2476	349	572	56	2033	557	769	121
	Y/H=0/1	18388	9295	8178	805	2345	194	658	78	1745	206	725	88
Y/H=1:1	I/S=0,5	31413	13623	8344	317	2956	201	669	50	10466	708	1075	105
	I/S=1	21677	14705	7785	526	2254	400	445	144	4142	3448	670	212
	I/S=1,5	19084	9249	8381	43	2138	10	419	50	1176	436	645	49
	I/S=2	22882	11526	8578	1751	3585	1932	557	12	2531	1445	836	31
	I/S=3	24057	12162	11072	952	3035	271	996	277	1488	416	1298	1051

Çizelge 6.17 : BH70 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada çıkış UYA değerleri.

BH70 (ÇIKIŞ UYA DEĞERLERİ)		Çıkış Topl. (mg/L)	Std. Spm	Asetik Ort. (mg/L)	Std. Spm	Prop. Ort. (mg/L)	Std. Spm	İzobüt. Ort. (mg/L)	Std. Spm	Bütirik Ort. (mg/L)	Std. Spm	I.valerik Ort. (mg/L)	Std. Spm
I/S=2	Y/H=1/0	6885	2713	4219	1646	295	91	27	46	131	10	58	6
	Y/H=0,75/0,25	8233	4369	4505	2371	478	61	101	13	365	120	112	33
	Y/H=0,50/0,50	8133	3467	4245	132	799	77	169	15	695	76	157	14
	Y/H=0,25/0,75	10405	5143	5074	634	1041	116	237	43	1054	152	215	63
	Y/H=0/1	12487	5072	6194	272	1269	121	331	26	1180	86	354	38
Y/H=1:1	I/S=0,5	10809	8118	5460	2421	875	29	170	50	852	10	162	40
	I/S=1	7873	3172	3822	463	820	74	178	20	832	102	118	45
	I/S=1,5	8096	4083	3762	509	856	48	161	9	1008	216	121	17
	I/S=2	8133	3467	4245	132	799	77	169	15	695	76	157	14
	I/S=3	7446	3334	3223	228	814	60	148	8	1186	164	132	21

Çizelge 6.18 : BHM55 aşısı için farklı I/S ve farklı substrat oranlarında yapılan çalışmada çıkış UYA değerleri.

BHM55 (ÇIKIŞ UYA DEĞERLERİ)		Çıkış Topl. (mg/L)	Std. Spm	Asetik Ort. (mg/L)	Std. Spm	Prop. Ort. (mg/L)	Std. Spm	Izobüt. Ort. (mg/L)	Std. Spm	Bütirik Ort. (mg/L)	Std. Spm	İ.valerik Ort. (mg/L)	Std. Spm
I/S=2	Y/H=1/0	20806	8937	6149	369	1543	202	470	35	6491	300	966	120
	Y/H=0,75/0,25	20080	10211	6555	1016	1589	52	577	159	4914	1974	833	86
	Y/H=0,50/0,50	17364	7807	6931	1813	1427	75	439	29	3727	79	0	0
	Y/H=0,25/0,75	2754	1153	185	9	1818	93	35	5	0	0	0	0
	Y/H=0/1	289	134	189	5	24	13	0	0	0	0	0	0
Y/H=1:1	I/S=0,5	25082	9985	8175	1555	2567	155	686	35	6236	471	1189	49
	I/S=1	22735	11113	7329	770	1951	134	533	29	5819	2222	841	73
	I/S=1,5	26391	14347	9011	3155	3250	2511	532	43	4270	2818	798	105
	I/S=2	17364	7807	6931	1813	1427	75	439	29	3727	79	0	0
	I/S=3	14562	5981	6004	1374	1231	107	382	23	2336	877	498	48

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Organik atıkların birlikte arıtılması yoluyla anaerobik olarak arıtılması mümkün olmayan ya da zor olan atıkların arıtımı gerçekleşmekte ve enerji üretim miktarı da arttırılabilmektedir. Birlikte arıtımın esas amacı, farklı substratlar içerisindeki bileşenlerin, karışımda dengelenmesini sağlamaktır. Bu bakış açısıyla tek başına arıtılması zor veya verimi düşük olan organik atık değerli bir kaynak özelliği kazanmaktadır. Organik atıkların birlikte arıtımı, metan veriminin arttırılması, sistemin denge durumunun sağlanması, ortaya yeni bir atık türünün çıkarılması ve bu atık türünün nütrient bakımından zengin olması gibi üstünlüklere sahiptir. Ayrıca birlikte arıtım farklı atık akımlarının tek bir arıtma tesisinde toplanmasının getireceği yararlar, daha büyük kapasitedeki merkezi arıtma tesisleriyle arıtılabilecek atık miktarının artmasının getireceği yararlar gibi ekonomik yararlar da sağlamaktadır. Büyükbaş hayvan atıkları ve yemekhane atıkları, üretim miktarları açısından oldukça yüksek olup, biyogaz üretimi açısından da önemli potansiyele sahiptir. Bu kapsamda büyükbaş hayvan atıklarının ve yemekhane atıklarının birlikte değerlendirilmesi oldukça cazip bir seçenektir.

İki kademeli anaerobik arıtma sistemleri enerji verimliliği açısından öneme sahiptir. İki kademeli çalıştırılan sistemlerde sadece biyometan üretmekle kalmayıp, biyometan gibi karbon emisyonu sıkıntısı olmayan, temiz bir enerji olan biyohidrojen üretimi de sağlamak mümkündür.

Aşırı termofilik sıcaklıkta (70^0C) hidrojen üretimi, mezofilik ve termofilik şartlarla kıyaslandığında çok sayıda üstünlük sağlamaktadır. Termodinamik üstünlük yanında, hidrojen üretim verimi daha fazladır, patojenler yüksek oranda giderilir, metanojenler ve solvent üreten bakteriler ile bulaşma, kirlenme riskini en aza indirir.

Bu çalışmada büyükbaş hayvan atıkları ve yemekhane atıkları birlikte UKM bazında sırasıyla 50:50 oranında karışım ve sabit aşı/ substrat (I/S = 2) oranında anaerobik olarak çürütülmüştür. Çalışmada termofilik (55^0C) ve aşırı termofilik (70^0C) şartlarda tek kademeli biyometan ve iki kademeli olarak aşırı termofilik şartlarda biyohidrojen üretimi ve termofilik şartlarda biyometan üretimi sağlanmıştır.

Reaktörlerden periyodik olarak alınan giriş ve çıkış numunelerinde KM, UKM, KOİ, $KOİ_{çöz}$,UYA analizleri yapılmış, her reaktörün ürettiği gaz miktarı ve gaz içeriği ölçülmüştür. Ayrıca reaktörlerde 4 günlük süreci kapsayan çevrimiçi çalışması yapılmış ve performans sonuçları ortaya konulmuştur. Son olarak farklı aşı/ substrat ve farklı atık karışım oranlarında küçük hacimli serum şişelerinde denemeler yapılıp biyogaz üretim performansı değerlendirilmiştir.

Büyükbaş hayvan atıkları ve yemekhane atıklarının birlikte farklı şartlarda ve oranlarda arıtılması sonucu, farklı şartların birlikte arıtma performansına etkileri hakkında değerlendirme yapılabilmesi mümkün olmuştur. Sistemlerin tamamı birlikte arıtım yapılması koşuluyla 3 ayrı döneme ayrılmış ve bu dönemler reaktör içi KM yüzdelerinin arttırılmasıyla belirlenmiştir. Tek kademeli ve iki kademeli olarak da ayrı ayrı değerlendirilen arıtma sürecinde, farklı anaerobik arıtma sistemlerinde performans farklılıkları ortaya konmuştur. Çalışmanın süresi boyunca reaktörlerde belirtilen hidrolik bekletme süreleri üç dönemde de sabit tutulmuştur.

Çalışmada temel faktörlerden biri olan 3 ayrı dönem incelemesinde bütün sistemlerde reaktör içi KM'nin %6 olduğu ve HYH'nin 6 g-UKM/L.gün olduğu (biyohidrojende HYH= 15 g-UKM/L.gün) 3.dönemde KM, UKM, KOİ ve KOİçöz giderimi ve biyogaz üretimi performanslarının, KM yüzdesinin 1,7 ve 3 olduğu ilk iki döneme göre daha iyi olduğu görülmüştür. Sistemlerin yüksek katılı işletmeye uygun olduğu ve daha yüksek performans sağladığı sonucuna varılmıştır.

Ayrı ayrı tek kademeli olarak işletilen aşırı termofilik ortamda biyometan (BM70) ve termofilik ortamda (BM55) büyükbaş hayvan atığı ve yemek atıklarının anaerobik arıtımı ve biyometan üretimlerinin incelendiği iki reaktör $KOİ_{çöz}/KOİ_{top}$ yüzdeleri açısından kıyaslanmıştır. Özellikle 3.dönemde BM70 reaktöründe ortalama giriş KOİçöz/KOİtop = %51 iken çıkışta ortalama değer %49 olurken, BM55 reaktöründe ortalama giriş KOİçöz/KOİtop = %56 iken çıkış ortalaması %49 olmuştur. Bu durum BM55 reaktöründe KOİçöz gideriminin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Buna bağlı olarak BM70 reaktöründe 1., 2., ve 3. dönemde günde ortalama üretilen biyometan miktarları sırasıyla 482, 715, 811 mL iken, BM55 reaktöründe sırasıyla 490, 781 ve 1138 mL olmuştur. Bu durum termofilik şartlarda işletilen BM55 reaktörünün, aşırı termofilik şartlarda işletilen BM70 reaktöründe göre biyometan üretimi açısından da daha iyi performans verdiğini göstermiştir. BM55 reaktöründe

biyogazdaki metan oranı ortalama % 34 ± 6 iken, BM70 reaktöründe ortalama % 40 ± 3'tür. Her iki reaktörde de pH değişimiyle ilgili radikal farklar görülmemiştir.

Aşırı termofilik ortamda biyohidrojen ve sonrasında termofilik ortamda biyometan üretiminin incelendiği iki kademeli sistemde performans değerlendirmesi yapılmıştır. Biyohidrojen reaktöründe (BH70) biyohidrojen üretimi sırasında KOİçöz 'nin düşmesi beklenmediğinden 1., 2. ve 3. dönemlerde girişte ortalama $KOİ_{çöz}/KOİ_{top}$ değerleri sırasıyla % 52,46,47 iken, ortalama çıkışta $KOİ_{çöz}/KOİ_{top}$ değerleri sırasıyla % 53,46,48 olmuştur. Bu aynı zamanda yarı kesikli işletilen sistemde sistemin kısa sürede dengeye geldiğinin de bir göstergesidir. Aşırı termofilik ortamda günde ortalama üretilen biyohidrojen miktarı 1.dönemde 246 ± 167 mL, 2.dönemde ortalama 928 ± 762 mL ve 3.dönemde ise 1766 ± 612 mL'dir. En yüksek biyohidrojen miktarının 3.dönemde görüldüğünü söylemek mümkün olmuştur. Üretilen biyogazdaki hidrojen oranı ortalama olarak % 32,6'dir. Tüm dönemlerde biyohidrojen reaktörünün çıkışıyla beslenen ve termofilik ortamda işletilen iki kademeli biyometan reaktöründe (BHM55'te) ise 1., 2. ve 3.dönemlerde girişte ortalama KOİçöz/KOİtop değerleri sırasıyla % 72, 65, 55 iken, çıkışta ortalama KOİçöz/KOİtop değerleri sırasıyla % 66, 60, 46 olmuştur. Bu durum her üç dönemde de KOİçöz giderimi olduğunu göstermiştir. En yüksek KOİçöz gideriminin olduğu dönem ise reaktör içi %6 KM olan 3.dönemdir. BHM55 reaktöründe günde ortalama üretilen biyometan miktarları üç dönem için sırasıyla 988 ± 571 mL, 504 ± 204 mL ve 1090 ± 552 mL'dir. Biyometan miktarlarına bakıldığında 3.dönemin biyometan üretimi açısından daha iyi performans verdiğini söylemek mümkün olmuştur. Bu dönemde biyogazdaki metan içeriği ortalama % 41 ± 4'tür. İki kademeli biyohidrojen ve biyometan reaktörlerinde giriş ve çıkış pH değerleri arasındaki farklar sistemlerin çalışmasını olumsuz etkilememiştir.

Termofilik ortamda tek kademeli ve iki kademeli büyükbaş hayvan atığı ve yemekhane atığının birlikte arıtılması incelendiğinde yukarıdaki verilere bakılarak iki kademeli sistemin ürettiği biyogazdaki metan oranı daha yüksek çıkmış, üretilen biyometan miktarları ise birbirine yakın çıkmıştır. İki kademeli olarak biyometan üreten BHM55 reaktöründe $KOİ_{çöz}$ giderimi daha fazla olmuştur. Bu değerler, organik atığın metan üretim potansiyeli açısından oldukça düşüktür. Literatürde yapılan çalışmalar ile reaktör işletme parametreleri reaktörlerden istenilen verim alınamamıştır.

Son olarak farklı aşı/substrat (I/S) ve farklı yemekhane atığı – hayvan atığı oranlarında gerçekleştirilen biyogaz üretim hızı ve performansının değerlendirildiği çalışmada, biyogaz üretimi için optimum oranlar belirlenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında Aşı/Substrat oranları 1:2, 1, 3:2, 2, 3 olarak hayvan ve yemekhane atığı oranları ise 1:1 olarak alınmıştır. Yine aynı çalışmanın diğer kısmında ise aşı/substrat oranı sabit tutulmuş, hayvan ve yemekhane oranı ise 100:100, 75:25, 50:50, 25:100, 0:100 olarak alınmıştır. Buna göre tek kademeli aşırı termofilik biyometan BM70 aşısının kullanıldığı karışımda yemek/hayvan atığı (substrat) oranı 1:1 olduğunda I/S oranı arttırıldıkça KOİ, KOİçöz ve UKM giderimlerinin de arttığı görülmüştür. I/S = 3 olduğunda, giderilen KOİ'ye göre ve eklenen UKM'ye göre üretilen biyometan miktarları sırasıyla 35,4 ve 33,1 mL'dir. Çalışmanın diğer bölümünde yani I/S oranının sabit tutulup substrat oranlarının değiştirildiği bölümde KOİ ve KOİçöz giderimlerinin en yüksek çıktığı değer Y/H = 0,25/0,75 olduğu durumdur. KM ve UKM giderimleri de Y/H=0,75/0,25 olduğunda en fazladır.

Tek kademeli termofilik biyometan BM55 aşısının kullanıldığı karışımda substrat oranı 1:1 olduğunda I/S=1 iken en yüksek giderimler görülmüştür. Bunun yanında genel olarak I/S oranı 2'ye doğru yükseldikçe giderilen KOİ'ye bağlı üretilen biyometan miktarlarının yükseldiğini söylemek mümkündür. I/S=2 olduğunda giderilen KOİ'ye bağlı üretilen biyometan miktarı 202,6 mL'dir. I/S oranı sabit tutulduğunda en yüksek giderim verimleri Y/H=0,25/0,75 olduğunda görülmüştür. Bu durumda giderilen KOİ ve eklenen UKM'ye bağlı üretilen biyometan miktarları sırasıyla 204,6 ve 276,5 mL'dir.

İki kademeli biyohidrojen reaktöründe BH70 aşısının kullanıldığı karışımda substrat oranı 1:1 olduğunda I/S=3 iken eklenen UKM başına en yüksek biyohidrojen üretimi görülmüştür ve 87,15 mL'dir. BH70 aşısıyla yapılan çalışmada I/S oranı arttıkça biyohidrojen üretim performansı da artmıştır. I/S sabit olduğunda, eklenen UKM başına en yüksek biyohidrojen miktarının görüldüğü Y/H değeri ise 0,75/0,25 değeridir ve biyohidrojen miktarı 88,08 mL'dir.

İki kademeli termofilik biyometan BHM55 aşısının kullanıldığı karışımda substrat oranı 1:1 olduğunda I/S oranı arttıkça giderilen KOİ'ye göre üretilen biyometan oranı da artmıştır ve I/S=3 iken üretilen biyometan 201,42 mL $CH_4/KOİ_{giderilen}$'dir. Sabit I/S (I/S=2) oranında Y/H oranları arasında giderilen KOİ'ye göre en yüksek

biyometan miktarı Y/H=0,75/0,25 olduğunda görülmüştür ve bu oranda üretilen biyometan 262,52 mL $CH_4/KOİ_{giderilen}$'dir.

Sistemlerin ayrı ayrı değerlendirilmesi sonucu edinilen bulguların ışığında iki kademeli olarak termofilik ortamda biyometan üretiminin tek kademeli sisteme göre daha başarılı arıtma performansı sağladığı, aşırı termofilik ortamda biyohidrojen üretim performansının iyi olduğu ve bu sistemlerin büyük ölçekli çalışmalarda uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Ülkemizde hayvan atıkları ve yemek atıklarının fazla miktarda oluştuğu düşünüldüğünde bu atıkların birlikte arıtılıp biyometan ve biyohidrojen üretimi sağlanması ve elde edilen biyogazın elektrik enerjisine dönüştürülerek kullanılması ve fazlasının satılması devlet tarafından desteklenmelidir. Otomatik ve daha kontrollü büyük ölçekli sistemlere geçilerek bu tip arıtma sistemlerinin yaygınlaşması sağlanmalıdır. Ülkemizde hayvan atıkları ve yemek atıklarından biyometan üreten tesislerin zamanla çoğalması elektrik enerjisi üretiminde yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen payın arttırılmasını sağlarken, atıktan yenilenebilir enerji üretilmesi sayesinde, hedeflenen AB atık kotalarının sağlanmasına da katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

Arıkan, B. (2008). Organik evsel katı atıklardan anaerobik ortamda biyogaz üretiminin verimliliğinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Aydın, A.F. (2002). Afyon alkoloid endüstrisi atıksularının anaerobik arıtılabilirliği, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Universitesi, İstanbul, Türkiye.

Björnsson, L.(2000). Intensification of the biogas process by improved process monitoring and biomass retention. *Doctoral Dissertation*, Department of Biotechnology, Lund University, İsveç.

Coşkun, T. (2006). Tavuk kesimhanesi atıksularının yeni geliştirilen bir anaerobik reaktörle arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Çevre ve Orman Bakanlığı. (2005). *Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği*, İstanbul, Türkiye.

De Baere, L. (2000). Anaerobic digestion of solid waste: State-of-the-art, Wat. Sci. Tech., 41, Volume 3, 283–290.

Demir, A., Kanat, G. ve Debik, E. (2000). Atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar

Das, D., Veziroğlu, T. (2001). Hydrogen production by biological processes: A survey of literature, *Int J Hydrogen Energy*, 26, 13-28.

Elango, D., Pulikesi, M., Baskaralingam, P., Ramamurthi, V. ve Sivanesan, S. (2006). Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage. *Journal of Hazardous Materials,* 141, 301-304.

Fang, C. (2010). Biogas production from food-processing industrial wastes by anaerobic digestion, *Doktora Tezi*, Technical University of Denmark.

Forster-Carneiro, T., Pe'rez, M. ve Romero, L.I. (2007). Composting potential of different inoculum sources in the modified SEBAC system treatment of municipal solid wastes. *Bioresource Technology*, 98, 3354-3366.

Forster-Carneiro, T., Pe'rez, M., Romero, L.I. ve Sales, D. (2007). Dry-thermophilic anaerobic digestion of organic fraction of the municipal solid waste: Focusing on the inoculum sources. *Bioresource Tehcnology*, 98, 3195-3203.

Genç, N. (2010). Fermentatif hidrojen üretimi için karışık kültürden hidrojen üreten aşının hazırlanmasında ön arıtım metotlarının değerlendirilmesi. *Tübav Bilim Dergisi*, Cilt:3, Sayı:1, Sayfa:67-78.

Hallenbeck, P. (2009). Fermentative hydrogen production: Principal, progress and prognosis. *Int J Hydrogen Energy.*

Hartman, H., Ahring, B.K. (2005). A novel process configuration for anaerobic digestion of source-Sorted household waste using hyper-thermophilic Post-Treatment. *Biotehcnology and Bioengineering*, 90, 830-837.

Hasyim, R., Imai, T., Reungsang, A. (2010). Extreme-thermophilic biohydrogen production by an anaerobic heat treated digested sewage sludge culture. *International Journal of Hydrogen Energy*.

Hwu, C.S., Lettinga, G. (1997). Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges. *Enzyme and Microbial Technology*, 21, 297-301.

İleri, R. (2000). Çevre biyoteknolojisi. *Değişim Yayınları*, Adapazarı.

Juanga, J.P. (2005). Optimizing dry anarobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. Asian Institute of Technology, Thailand.

Kapdan, İ., Kargı, F. (2006). Bio-Hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microbial Technology*, 38, 569-582.

Karakashev, D., Kotay, S.M., Trably, E. ve Angelidaki, I. (2009). A strict anaerobic extreme thermophilic hydrogen-producing culture enriched from digested household waste. *J. Appl. Microbiology*. 106, 1041-1049.

Li, C., Fang, H. (2007). Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixture cultures. *Critical Reviews In Environmental Science and Technology*, 37, 1-39.

Liu, D.W., Liu, D.P., Zeng, R.J. ve Angelidaki, I. (2006). Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process. *Water Resource Technology*, 40, Volume 11, 2230-6.

Liu, D.W., Min, B., Angelidaki, I. (2008). Biohydrogen production from household solid waste (hsw) at extreme-thermophilic temperature (70 degree c)-influence of ph and acetate concentration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6985-6992.

Liu, K., Tang, Y., Matsui, T., Morimura, S., Wu, X. ve Kida, K. (2009). Thermophilic anaerobic co-digestion of garbage, screened swine and dairy cattle manure. journal of bioscience and bioengineering, Vol.107, No:1-54-60.

Mata-Alvarez, J. (2003). Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes, *IWA Publishing*, Department of Chemical Engineering, University of Barcelona.

Mohan, Sv., Sarma, Pn. (2008). Effect of various pre-treatment methods on anaerobic mixed microflora to enhance biohydrogen production utilizing dairy wastewater as substrate. *Bioresource Technology*, 99, 59-67.

Öktem, Y.A., Sivri, N. (2005). İki fazlı anaerobik arıtmada işletme parametreleri ve sistem uygulamaları. II.Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, Kasım, İstanbul, 519,525.

Öztürk, İ. (1999). Anaerobik biyoteknoloji ve atık arıtımındaki uygulamaları, *Su vakfi*, İstanbul.

Öztürk, İ. (2007). Anaerobik arıtma ve uygulamaları, *Su vakfı*, İstanbul.

Öztürk, M. (2005). Hayvan gübresinden biyogaz üretimi. *Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları*, Ankara.

Pavan, P., Battistoni, P., Mata-Alvarez, J. and Cecchi, F. (2000). Performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability, Wat. Sci. Tech., 41, Volume 3, 75–81.

Rao, M.S., Singh, S.P., Singh, A.K. and Sodha, M.S. (2000). Bioenergy conversion studies of the organic fraction of msw: Assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage. Applied Energy, 66, 75-87.

Sezer, B. (2010). Organik katı atıkların aktif çamur ile birlikte iki kademeli anaerobik arıtımının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Singh, R., Malik, R.K., Jain, M.K. and Tauro, P. (1984). Biogas production at different solids concentrations in daily fed cattle waste digesters. Agricultural Wastes, 11, 253-257.

Sosnowski, P., Wieczorek, A., Ledakowicz, S. (2003). Anaerobic codigestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. Advances in Environmental Research, 7, 609-616.

Ubay, G. (1993). Evsel atıksuların havasız biyolojik arıtımı üzerine bir araştırma, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ülkü, A.B. (2006). Anaerobik arıtma sisteminin modellenmesi ve kontrolü, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze.

Vavilin, V.A., Rytov, S.V. and Lokshina, L.Y. (1996). A discription of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. Bioresource Technology, 56, Volume 2-3, 229-237.

Vandevivere, P., De Baere, L., Verstraete, W. (2002). Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes, (J. MATA-ALVAREZ editör). Types of Anaerobic Digesters for Solid Wastes, *IWA Publishing*.

Verma, S. (2002). Anaerobic digestion of biodegradable organic in municipal solid wastes, Department of Earth & Environmental Engineering, 56.

Tübitak. (2001). "Kümes ve Ahır Gübrelerinin Geri Kazanılması ve Bertarafı Projesi, Gebze, Kocaeli.

Van Haandel, A.C., Lettinga, G. (1994). Anaerobic sewage treatment. *John Wiley & Sons*, England, 226.

Wang, J., Wan, W. (2008). Factors influencing fermentative hydrogen production: A review, *Int J Hydrogen Energy*, 34, 799-811.

Wu, W., Jain, M.K., Thiele, J.H., Zeikus, J.G. (1995). Effects of storage on the performance of methaneogenic granules. *Water Research*, 29.

Yıldız, F. (2007). Pilot ölçekli bir anaerobik atıksu arıtma tesisinin kurulması, otomasyonu ve kontrolü, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Zhang, T., Liu, H., Fang, H.H.P. (2003). Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic conditions. J Environmental Management, 69.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Bahar DİCLE

Doğum Yeri ve Tarihi: Bağdat – 01.08.1985

Adres: Bahçelievler - İstanbul

E-Posta: diclebahar@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü