**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

# ANAEROBİK REAKTÖRLERDE TAVUK GÜBRESİNİN MAKSİMUM BESLEME ORANININ BELİRLENMESİ

**VOLKAN ÇOBAN**

**KOCAELİ 2014**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**

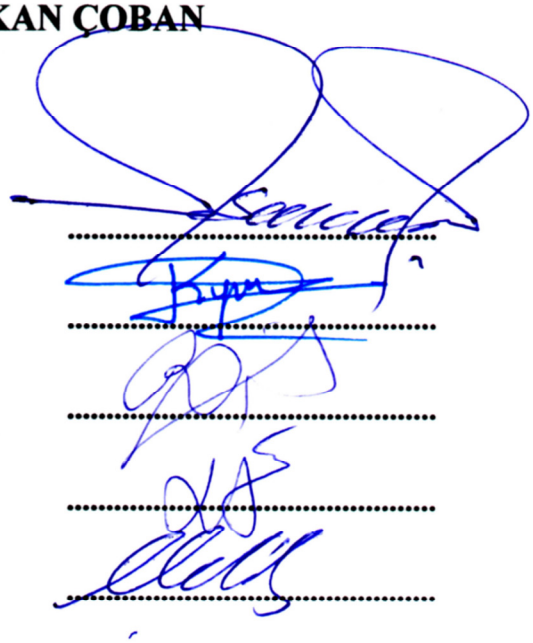
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

# ANAEROBİK REAKTÖRLERDE TAVUK GÜBRESİNİN MAKSİMUM BESLEME ORANININ BELİRLENMESİ

**VOLKAN ÇOBAN**



**Prof.Dr. Halil İbrahim SARAÇ** .....
**Danışman, Kocaeli Üniv.**

**Prof.Dr. Kadri Süleyman YİĞİT** .....
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

**Prof.Dr. Hasan Rıza GÜVEN** .....
**Jüri Üyesi, İ.Ü.**

**Prof.Dr. İsmail EKMEKÇİ** .....
**Jüri Üyesi, İstanbul Ticaret Üniv.**

**Doç.Dr. Cenk ÇELİK** .....
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 01.12.2014**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Dünyada enerji talebi arttıkça yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi de artacaktır. Son yıllardaki gelişmeler bu kanıyı destekler niteliktedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri biyokütleden biyogaz üretimidir. Biyogaz tesislerinde kullanılabilecek ve ülkemizde ilk etapta değerlendirilebilecek kaynaklardan biri tavuk gübresidir. Tavuk gübresinin biyogaz üretiminde kullanımında bazı dar boğazlar vardır. Bunların başında azot inhibasyonu gelmektedir. Azot inhibasyonu gözetilerek biyogaz tesislerinin tasarlanmasına temel olacak bu alanda çalışmama olanak sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halil İbrahim SARAÇ'a sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması süresince tez izleme komitemde yer alıp olumlu yönlendirmelerini eksik etmeyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Hasan Rıza GÜVEN ve Doç. Dr. Cenk ÇELİK'e

Doktora eğitimi öncesi ve sürecinde beni sürekli cesaretlendiren, motive edici yaklaşımı, önerileri, manevi desteği ile sürekli yanımda olan hocam Sayın Prof. Dr. Durmuş KAYA'ya

Bir yandan devam eden çalışma hayatında her türlü nazımı çeken ve katkıları yadsınmaz çalışma arkadaşlarım Selman ÇAĞMAN, Bilgin SARAÇ ve Muharrem EYİDOĞAN'a

Bölüm başkanımız Sayın Prof. İbrahim UZMAN'a

Bu uzun süreçte maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen başta eşim, annem, babam, kardeşim ve tüm sevdiklerime

Başlangıçta yanımızda olmasa da tez sürecinde doğan ve varlığıyla bana büyük moral veren biricik oğlum KIVANÇ'a

Teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Aralık – 2014 Volkan ÇOBAN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... i
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... iv
TABLOLAR DİZİNİ ..... vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR ..... vii
ÖZET ..... viii
ABSTRACT ..... ix
GİRİŞ ..... 1
1. GENEL BİLGİLER ..... 4
1.1. Anaerobik Fermantasyon ..... 4
1.2. Biyogaz ..... 5
1.2.1. Hidroliz ..... 7
1.2.2. Asidojenik Faz ..... 8
1.2.3. Asetojenik Faz ..... 9
1.2.4. Metanojenik Faz ..... 10
1.3. Biyogaz Üretimini Etkileyen Parametreler ..... 11
1.3.1. pH ..... 11
1.3.2. Partikül boyutu ..... 12
1.3.3. Sıcaklık ..... 13
1.3.4. Oksijen ..... 14
1.3.5. Bekletme süresi ..... 15
1.3.6. Besinler ve eser elementler ..... 16
1.3.7. İnhibitör ve zehirleyiciler ..... 17
1.3.8. Yükleme oranı ..... 18
1.3.9. Hammadde özgül metan üretim oranı (metan üretkenliği) ..... 18
1.3.10. Reaktör özgül metan üretim oranı (metan verimi) ..... 19
1.3.11. Bozunma derecesi ..... 19
1.4. Anaerobik Fermantasyonda Amonyak İnhibasyonu ..... 19
1.5. Literatür Taraması ..... 22
2. MALZEME VE YÖNTEM ..... 31
2.1. Malzeme ..... 31
2.2. Analiz Metotları ..... 32
2.3. Analiz Sonuçları ..... 34
2.4. Deney Düzeneği ..... 35
3. BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 41
3.1. Deneysel Çalışmalar ..... 41
3.1.1. Organik yükleme oranı 0,5 olan denemeler ..... 41
3.1.2. Organik yükleme oranı 1 olan denemeler ..... 46
3.1.3. Organik yükleme oranı 1,5 olan denemeler ..... 52
3.1.4. Organik yükleme oranı 2 olan denemeler ..... 56
3.1.5. Organik yükleme oranı 3 olan denemeler ..... 61
3.1.6. Tüm denemelerin değerlendirilmesi ..... 65
3.2. Reaktör İçi Azot Dengesi Hesaplamaları ..... 73
3.3. Maksimum Tavuk Gübresi Besleme Oranının Hesaplanması ..... 75

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 76
KAYNAKLAR ..... 79
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER ..... 83
ÖZGEÇMİŞ ..... 85

## ŞEKİLLER DİZİNİ


Şekil 1.1. İdeal hidrojen konsantrasyonu grafiği ..... 8
Şekil 1.2. Saç ile metanojenlerin boyutsal kıyaslaması ..... 13
Şekil 1.3. Metan-Oksijen yanma diyagramı..... 14
Şekil 1.4. Bekletme süresi organik besleme oranı ilişkisi..... 15
Şekil 1.5. pH'a göre amoyak ile amonyumun oranı değişim grafiği ..... 21
Şekil 1.6. Biyogaz deney düzeneği ..... 26
Şekil 2.1. Yumurtacı tavuk işletmesi. ..... 31
Şekil 2.2. Etüv..... 32
Şekil 2.3. Kül fırını ..... 33
Şekil 2.4. Karabük Üniversitesi laboratuvarı ..... 34
Şekil 2.5. Biyogaz deney düzeneği ..... 36
Şekil 2.6. Biyogaz deney düzeneği ..... 37
Şekil 2.7. Biyogaz deney düzeneği karıştırıcıları..... 37
Şekil 2.8. pH metre..... 38
Şekil 2.9. KJELDHAL sistemi azot tayin cihazı ..... 39
Şekil 2.10. Spektrofotometre ..... 39
Şekil 2.11. Ritter marka laboratuvar tipi gaz sayacı ..... 40
Şekil 2.12. Metan tayin cihazı..... 40
Şekil 3.1. Organik yükleme oranı 0,5-Günlük gaz üretim grafiği ..... 42
Şekil 3.2. Organik yükleme oranı 0,5-Toplam gaz üretim grafiği..... 43
Şekil 3.3. Organik yükleme oranı 0,5-Toplam biyometan üretim grafiği..... 44
Şekil 3.4. Organik yükleme oranı 0,5-Günlük reaktör içi sıcaklık grafiği..... 44
Şekil 3.5. Organik yükleme oranı 0,5-Günlük reaktör içi pH grafiği ..... 45
Şekil 3.6. Organik yükleme oranı 0,5-Günlük reaktör içi toplam uçucu yağ asidi grafiği ..... 45
Şekil 3.7. Organik yükleme oranı 0,5-Günlük reaktör içi kuru madde oranı grafiği..... 46
Şekil 3.8. Organik yükleme oranı 1-Günlük gaz üretim grafiği ..... 48
Şekil 3.9. Organik yükleme oranı 1-Toplam gaz üretim grafiği..... 48
Şekil 3.10. Organik yükleme oranı 1-Toplam biyometan üretim grafiği..... 49
Şekil 3.11. Organik yükleme oranı 1-Günlük reaktör içi sıcaklık grafiği..... 49
Şekil 3.12. Organik yükleme oranı 1-Günlük reaktör içi pH grafiği ..... 50
Şekil 3.13. Organik yükleme oranı 1-Günlük reaktör içi toplam uçucu yağ asidi grafiği ..... 50
Şekil 3.14. Organik yükleme oranı 1-Reaktör içi kuru madde oranı grafiği..... 51
Şekil 3.15. Organik yükleme oranı 1,5-Günlük gaz üretim grafiği ..... 53
Şekil 3.16. Organik yükleme oranı 1,5-Toplam gaz üretim grafiği..... 53
Şekil 3.17. Organik yükleme oranı 1,5-Toplam biyometan üretim grafiği..... 54
Şekil 3.18. Organik yükleme oranı 1,5-Günlük reaktör içi sıcaklık grafiği..... 54
Şekil 3.19. Organik yükleme oranı 1,5-Günlük reaktör içi pH grafiği ..... 55
Şekil 3.20. Organik yükleme oranı 1,5-Günlük reaktör içi toplam uçucu yağ asidi grafiği ..... 55

Şekil 3.21. Organik yükleme oranı 1,5-Günlük reaktör içi kuru madde oranı grafiği ..... 56
Şekil 3.22. Organik yükleme oranı 2-Günlük gaz üretim grafiği ..... 57
Şekil 3.23. Organik yükleme oranı 2-Toplam gaz üretim grafiği ..... 58
Şekil 3.24. Organik yükleme oranı 2-Toplam biyometan üretim grafiği ..... 58
Şekil 3.25. Organik yükleme oranı 2-Günlük reaktör içi sıcaklık grafiği ..... 59
Şekil 3.26. Organik yükleme oranı 2-Günlük reaktör içi pH grafiği ..... 59
Şekil 3.27. Organik yükleme oranı 2-Günlük reaktör içi toplam uçucu yağ asidi grafiği ..... 60
Şekil 3.28. Organik yükleme oranı 2-Günlük reaktör içi kuru madde oranı grafiği ..... 60
Şekil 3.29. Organik yükleme oranı 3-Günlük gaz üretim grafiği ..... 62
Şekil 3.30. Organik yükleme oranı 3-Toplam gaz üretim grafiği ..... 62
Şekil 3.31. Organik yükleme oranı 3-Toplam biyometan üretim grafiği ..... 63
Şekil 3.32. Organik yükleme oranı 3-Günlük reaktör içi sıcaklık grafiği ..... 63
Şekil 3.33. Organik yükleme oranı 3-Günlük reaktör içi pH grafiği ..... 64
Şekil 3.34. Organik yükleme oranı 3-Günlük reaktör içi toplam uçucu yağ asidi grafiği ..... 64
Şekil 3.35. Organik yükleme oranı 3-Günlük reaktör içi kuru madde oranı grafiği ..... 65
Şekil 3.36. Günlük gaz üretim grafiği ..... 66
Şekil 3.37. Toplam gaz üretim grafiği ..... 67
Şekil 3.38. Sıcaklık grafiği ..... 69
Şekil 3.39. pH grafiği ..... 70
Şekil 3.40. Toplam uçucu yağ asidi ve TKN grafiği ..... 71
Şekil 3.41. Biyogaz potansiyeli grafiği ..... 72
Şekil 3.42. TKN ve NH4-N grafiği ..... 74

## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Başlıca organik maddelerin tanımları ..... 5
Tablo 1.2. Biyogaz içeriği ..... 5
Tablo 1.3. Doğalgaz ve biyogazın özelliklerinin karşılaştırılması ..... 6
Tablo 1.4. Bazı metan bakterilerinin optimum büyüme sıcaklık aralıkları ..... 10
Tablo 1.5. Bazı eser elementlerin gereken konsantrasyon oranları ..... 16
Tablo 1.6. Zararlı maddeler ve inhibasyon seviyeleri ..... 17
Tablo 1.7. Şeker pancarı biyogaz üretim potansiyeli denemesi ..... 24
Tablo 1.8. Yem pancarı biyogaz üretim potansiyeli denemesi ..... 24
Tablo 2.1. Tavuk gübresi analiz sonuçları ..... 34
Tablo 3.1. Organik yükleme oranı 0,5-Beslemeözellikleri ..... 41
Tablo 3.2. Organik yükleme oranı 0,5-Biyogaz üretim miktarları ..... 42
Tablo 3.3. Organik yükleme oranı 1-Besleme özellikleri ..... 47
Tablo 3.4. Organik yükleme oranı 1-Biyogaz üretim miktarları ..... 47
Tablo 3.5. Organik yükleme oranı 1,5-Besleme özellikleri ..... 52
Tablo 3.6. Organik yükleme oranı 1,5-Biyogaz üretim miktarları ..... 52
Tablo 3.7. Organik yükleme oranı 2-Besleme özellikleri ..... 57
Tablo 3.8. Organik yükleme oranı 2-Biyogaz üretim miktarları ..... 57
Tablo 3.9. Organik yükleme oranı 3-Besleme özellikleri ..... 61
Tablo 3.10. Organik yükleme oranı 3-Biyogaz üretim miktarları ..... 61
Tablo 3.11. Azot demineralizasyon oranı sonuçları ..... 74
Tablo 4.1. Azot demineralizasyon oranları ..... 77

## SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

| | |
|---|---|
| H | : Hidrojen |
| $H_2S$ | : Hidrojen sülfür |
| BS | : Bekletme süresi (gün) |
| Br | : Yükleme oranı (g. OKM /L.gün) |
| C | : Karbon |
| $CH_4$ | : Metan |
| $CO_2$ | : Karbondioksit |
| CO | : Karbon monoksit |
| $CaCO_3$ | : Kalsiyum karbonat |
| C/N | : Karbon azot oranı |
| CaO | : Kalsiyum oksit |
| L | : Günlük beslenen malzeme miktarı ($m^3.gün^{-1}$) |
| $M_{CH4}$ | : Günlük üretilen metan miktarı ($m^3.gün^{-1}$) |
| mç | : Reaktör çıkışındaki hammadde miktarı (kg) |
| $M_{OKM}$ | : Hammadde özgül metan oranı-Metan Üretkenliği ($m^3$ kg.$OKM^{-1}$) |
| $M_V$ | : Reaktör özgül metan üretim oranı (metan verimi) ($m^3$ $m^{-3}.gün^{-1}$) |
| N | : Azot |
| Norg | : Organik azot |
| $NH_4^+$ | : Amonyum iyonu |
| $NH_3$ | : Amonyak |
| $NaHCO_3$ | : Sodyum bikarbonat |
| $NH_4OH$ | : Amonyum hidroksit |
| $\eta_{OKM}$ | : Bozunma derecesi |
| $\rho$ | : Yoğunluk ($kg.m^{-3}$) |
| S | : Kükürt |
| $V_R$ | : Reaktör hacmi ($m^3$) |

### Kısaltmalar

| | |
|---|---|
| ATP | : Adenozin trifosfat |
| Exajoule | : $10^{18}$ joule |
| KM | : Kuru Madde |
| NADH | : Nikotinamid adenin dinükleotid |
| NADP | : Nikotin-amid-adenin-dinükleotidfosfat |
| OKM | : Organik kuru madde |
| OKMç | : Reaktör çıkışındaki hammaddenin organik kuru madde oranı (%) |
| TKN | : Toplam kjeldahl azotu |
| UYA | : Uçucu yağ asidi |

## ANAEROBİK REAKTÖRLERDE TAVUK GÜBRESİNİN MAKSİMUM BESLEME ORANININ BELİRLENMESİ


## ÖZET

Tavukçuluk işletmelerinin en büyük sorunlarından biri tavuk gübresi yönetimidir. Büyüyen endüstri ile artan tavuk gübresi sorununun bir faydaya dönüştürülmesi bu işletmelerin süreklilikleri açısından önem taşımaktadır. Tavuk gübresi, anaerobik fermantasyon yöntemi ile ekonomik açıdan değeri olan gübre ve biyogaza dönüştürülebilmektedir. Tavuk gübresinin anaerobik fermantasyonunda en büyük sorun azot inhibasyonudur. Bu durum anaerobik fermantasyona dayalı biyogaz tesislerinde tavuk gübresinin yalnız başına hammadde olmasını kısıtlamaktadır. Bu tezde sadece tavuk gübresi kullanacak biyogaz tesislerinde maksimum tavuk gübresi besleme oranının belirlenmesi ve tesis tasarımına temel teşkil edecek azot dengesi eşitliğinin kurulması amaçlanmıştır. Bu kapsamda yumurtacı tavuk gübresi kullanılarak 0,5, 1, 1,5 2 ve 3 g.OKM/L.gün gibi çeşitli yükleme oranlarında laboratuvar ölçekli denemeleryapılmıştır. Deneme sonuçlarına göre sadece tavuk gübresi beslemesi ile tasarlanacak sistemlerde geri kalan kısmın taze su ile tamponlanacağı beslemelerde maksimum tavuk gübresi kullanım oranı %30,49 olarak bulunmuştur. Ayrıca, analiz değerleri bilinen çeşitli tavuk gübrelerinin hammadde olarak kullanılması durumunda anaerobik fermantasyonreaktöründeki mineralize azot miktarı tahminine olanak sağlayanazot dengesi eşitliği geliştirilmiştir.



**Anahtar Kelimeler**: Anaerobik Fermantasyon, Azot İnhibasyonu, Biyogaz, Tavuk Gübresi.

**THE DETERMINATION OF MAXIMUM CHICKEN MANURE FEEDING RATE AT ANAEROBIC REACTORS**

## ABSTRACT

Chicken manure management is one of the biggest challenges of chicken breeding plants. It is important to convert increased chicken manure problem in this growing industry to a benefit in terms of market sustainability. Chicken manure is turn into organic manure and biogas which has economic value through anaerobic fermentation. The biggest challenge of anaerobic fermentation for chicken manure is nitrogen inhabitation. This situation limits only chicken manure usage in a biogas plant. In this thesis, it was aimed to determine the maximum chicken manure feeding rate and identification of the nitrogen balance equation which leads to plant design as a sole feeding materialin an anaerobic reactor. In this context, laboratory scale experiments have been performed at feeding rates of 0,5, 1, 1,5, 2 and 3 g.ODM/L.d with using only chicken manure. According to results, maximum usage of only chicken manure rate determined at 30,49% when feeding water to the rest as a buffer material. Additionally, nitrogen balance equation has been developed in order to assume nitrogen amount at anaerobic fermentation reactors only using chicken manure.

**Keywords**: Anaerobic Fermentation, Nitrogen Inhibition, Biogas, Chicken Manure.

# GİRİŞ

Giderek küreselleşen dünyamızda enerji, insanlığın günlük hayatında hava ve su kadar önemli hale gelmiştir. Son 50 yıldaki teknolojik gelişimlerin çoğu enerji tüketen sistemleri ortaya çıkarmıştır. İletişim, yiyecek üretimi, ısınma, fabrikasal üretimler gibi sayılabilecek birçok alan varlığını enerjiye bağlamış durumdadır. Sanayi devrimi ile başlayan hızlı nüfus artışı ile dünya nüfusu son 200 yılda yaklaşık olarak 9 kat artarak 800 milyondan 7,2 milyara çıkmıştır. Buna bağlı olarak enerji ihtiyacı ise 20 exajouleden yaklaşık 550 exajoule çıkarak 25 kat artış göstermiştir. Günümüzden sonraki süreçte ise enerji talebi yeni gelişmekte olan ülkelerde hızlı artışını sürdürecektir [1].

Dünyadaki enerji talebinin artışı doğal olarak enerji arzının da bu oranda artmasını tetiklemektedir. Enerji kaynaklarının gelişimine bakıldığında halen fosil kaynaklı üretimin başta olduğu görülmektedir. Fosil kaynakları bilindiği üzere rezervleri sınırlı olan ve yenilenemeyen kaynaklardır. Enerji talebinin artışının hızlı olmasına karşın fosil kaynakların limitli oluşu enerji arzı konusunda bazı endişeleri beraberinde getirmektedir. Bu sebeple enerji arzı konusundaki dünyadaki gelişmeler yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru eğilim göstermiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının aynı zamanda çevre dostu oluşu ise bu eğilimi olumlu yönde etkilemektedir.

Dünya nüfusunun artışı ve sanayileşme çevre kirliliği sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Bu sorunların çözümünde dünya üzerinde birçok ülkede çeşitli kanunlar çıkarılmış ve uygulamaya alınmıştır. Birleşmiş Milletler ’in 1992 yılındaki Rio toplantısı bu konuda milat olmuş ve sonrasında imzalanan Kyoto Protokol’ü ise somut adımlar zincirini başlatmıştır. Çıkarılan kanunların getirdiği kısıtlar fosil kaynaklı yakıtlardan enerji üretimini zorlaştırmakta ve üretim maliyetlerini arttırmaktadır. Bahsedilen bu durumlar da yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgiyi zorunlu yönde arttıran etkenlerdendir.

Yenilenebilir enerji kaynakları ana başlıklar halinde joetermal, rüzgâr, güneş, hidrolik ve biyokütle olarak sıralanmaktadır. Bu enerji kaynaklarından biyokütle kaynakları incelendiğinde biyokütleden çeşitli yöntemlerle enerji elde edilebildiği görülmektedir. Bunlar, biyokütle ısı dönüşüm teknolojileri, biyoetanol, biyometanol, biyodizel, biyogaz, Fischer-Tropsch sentezi yakıtları ve dimetil eter gibi sıvı yakıtlardır. Isı dönüşüm teknolojilerinin en kolayı doğrudan yakmadır. Doğrudan yakma çoğu köylerimizde uzun zamanlardan buyana uygulanan bir yöntemdir. Diğer ısı dönüşüm teknolojisi ise gazlaştırmadır. Gazlaştırma da biyokütle gazlaştırıcı denilen reaktörlerde yüksek sıcaklıklarda enerji taşıyıcı gazlara çevrilmektedir. Daha sonra bu gaz yakılarak enerji eldesi sağlanmaktadır.

Biyokütle başlığı altında değerlendirilebilecek yenilenebilir enerji kaynaklarından biriside biyogazdır. Biyokütlenin oksijensiz ortamda çeşitli bakteri faaliyetleri sonucunda üretilen biyogaz metan içeriği ile enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir. Hayvancılık faaliyetleri sonucunda bazı atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar biyokütle kaynağı dolayısıyla yenilenebilir enerji kaynağı olarak görülebilmektedir.

Ülke genelinde yapılan hayvancılık faaliyetlerinden kanatlı yetiştiriciliğindeki tesislerde yaklaşık olarak 164 milyon adet et tavuğu (broiler) ve 71 milyon adet yumurta tavuğu barındırılmaktadır. Bu tesislerde oluşan tavuk gübresi atıkları yaklaşık olarak 30.000 ton/gün'dür [2]. Tavuk yetiştiriciliği tesisleri ülke genele yayılmamış, aksine özellikle belirli bölgelerde yoğunlaşmıştır. Batı Karadeniz, Marmara ve Ege bölgelerinde Bolu, Sakarya, Kocaeli, Çanakkale, Balıkesir, Bursa ve Afyon illerinde yapılan yetiştiricilik ülke genelinin büyük bir oranını kapsamaktadır. Tavuk gübresi atıklarının oluşturmuş olduğu çevresel sorunlar da özellikle bu bölgelerde yoğunlaşmaktadır.

Tavuk gübresinin oluşturduğu çevresel problemler; koku, sinek oluşumu, toprak ve suların kirlenmesidir. Koku ve sinek oluşumu tesislere yakın yerleşim yerlerinde yaşam kalitesine etki etmekte ve bu bölgede yaşayan insanlara rahatsızlık vermektedir. Ayrıca, tavuk gübresinin muhtevasında bulunan stabilize olmamış organik kısımlar doğada çürüdüklerinde kontrolsüz çürüme kaynaklı toprak zehirlenmelerine yol açmaktadır. Yine doğada kontrolsüz depolanan tavuk

gübrelerinin yağmur suları ile yıkanması sonucunda yer altı sularında nitrat kirliliği oluşabilmektedir. Tüm bunların yanında kendiliğinden kompostlaşma ve buharlaşma ile de amonyak ve bazı uçucu organikler havaya karışarak hava kirliliğine sebebiyet vermektedir [3].

Tavuk yetiştiriciliği etçi tavuk üretimi ve yumurta üretimi olmak üzere 2 farklı sektör halinde yapılanmaktadır. Özellikleri ve prosesleri bakımından birbirinden tamamen farklı olan bu sektörlerde üretilen atıklar da birbirinden farklı niteliktedir. Yumurtacı tavuk üretiminde altlık kullanmamakta ve tavuk gübresi bantlı sistemlerle yaş olarak günlük toplanmaktadır. Etçi tavuk üretim prosesinde ise altlık kullanılmakta ve tavuk gübreleri yaklaşık 45 günlük periyodun sonunda toplanabilmektedir. Tavuk üreticiliğinin bu proses farklılıkları oluşan tavuk gübresinin de fiziksel ve kimyasal yapısını etkilemektedir. Etçi tavuk üretiminde altlık kullanımı ve sürekli havalandırma neticesinde tavuk gübresi yumurtacı tavuk tesislerine göre daha kuru yapıda olmaktadır. Etçi tavuk gübresinin kuru madde oranı % 55-70 oranında değişirken yumurtacı tavuk gübresinde bu oran % 25-35 arasında kalmaktadır.

Tavuk gübresinin hammadde olarak kullanılacağı anaerobik fermantasyona dayalı biyogaz üretim tesislerinde tavuk gübresi içeriğindeki yüksek azot sebebi ile azot inhibasyonu sorunu ortaya çıkmaktadır. Tavuk gübresinin protein ağırlıklı yapısı ve proteinlerin çürümesi ile azotun serbest hale gelmesi bu sorunun temelini oluşturmaktadır. Sadece tavuk gübresi ile çalıştırılacak tesislerde bu durum göz önünde tutularak yapılacak tesis dizaynlarında hammadde içeriğindeki proteinlerin hangi oranda serbest azota dönüştüğünün bilinmesi gerekmektedir. Tezde bu dönüşüme demineralizasyon oranı tanımı yapılmış ve bu oranın kullanılarak hesaplanabilecek bir azot dengesi bağıntısı oluşturulmuştur. Böylelikle hammadde içeriğindeki azot oranını bilinmesi durumunda maksimum tavuk gübresi besleme oranı hesabı yapılabilmektedir. Tavuk gübresinin yalnız başına hammadde olarak kullanımında bu oran ve hesap eşitliği kullanılarak biyogaz tesislerinin tasarlanabilmesi hedeflenmiştir.

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Anaerobik Fermantasyon

Maddelerin organik kısımlarının oksijensiz ortamda mikroorganizmalar maharetiyle çürütülmesine anaerobik fermantasyon denilmektedir. Anaerobik kelimesiYeni Latince "Aerobius" sözcüğünden alıntı olarak İngilizce olarak türetilmiş "Aeorbic" kelimesinin anlam olarak olumsuzlaştırılmış halidir. Oksijenli ortamda faaliyet gösteren hücre türü olarak tanımlanan "Aerobic" kelimesi "Anaerobik" olarak türetildiğinde oksijensiz ortamda faaliyet gösteren hücre türü anlamını kazanmaktadır. Fermantasyon kelimesi ise Fransızca "Mayalanmak" fiilinden gelmektedir. Türkçede mayalanma "İçerdikleri enzimlerin katalizör niteliği etkisiyle şekerleri karbondioksit ve alkole dönüştüren bir hücreli bitki organizmalarının faaliyetleri ile oluşmak" diye tanımlanabilmektedir.

Fermantasyon faaliyetlerinde kullanılan başlıca organik maddelerin tanımları Tablo 2.1'de verilmiştir. Anaerobik fermantasyonda maddelerin organik kısımlarında ağırlıklı olarak bulunan karbonhidrat, protein ve yağlar daha küçük yapı taşlarına bir dizi biyokimyasal reaksiyon ile ayrılmaktadır.Bu biyokimyasal reaksiyonlarda mikroorganizmalar molekülleri indirgenme yoluyla enerji (ATP) üretirler. Oksijenli solunumda büyük oranda enerji üretilirken oksijensiz solunumda enerjinin büyük bir kısmı yeni oluşturulmuş bileşiklerde kalmaktadır.

Anaerobik fermantasyonda elektron transferinde NADH kullanılmaktadır. Etil alkol fermantasyonun ilk adımı purivik asit moleküllerinden karbondioksit ayrışmasıdır. Bu aşamadan sonra NADH'ın hidrojenini vererek $NAD^{+}$'ya dönüşür ve $NAD^{+}$ glikolizde kullanılmak üzere serbest kalır. Laktik asit fermantasyonunda ise direkt NADH kullanılarak fermantasyon sağlanmaktadır. Bu aşamalardan sonra ise enerji üretim fazı olan ATP sentezine geçilmektedir. Başlıca organik maddelerin tanımları Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Başlıca organik maddelerin tanımları

| Organik Madde Türü | Tanımı |
|---|---|
| Karbonhidrat | Aktif aldehit veya keton grubuna sahip polihidroksi alkoller veya hidroliz edildiklerinde bu maddeleri veren bileşiklerdir. ($C_cH_hO_o$) |
| Yağ | Yüksek oranda karbon ve hidrojen içeren, hidrofobik küçük moleküllerdir. ($C_cH_hO_o$) |
| Protein | Bir dizi amino asit zincirinden oluşmuş polimerlerdir. ($C_cH_hO_oN_nS_s$) |

## 1.2. Biyogaz

Anaerobik fermantasyon sonucu organik biyokütlenin dönüştürüldüğü gaz karışımına biyogaz denilmektedir. Biyogaz içeriğinde ağırlıklı olarak metan ($CH_4$) ve karbondioksit ($CO_2$) bulunmaktadır. Ayrıca, biyogazda eser miktarlarda karbonmonoksit (CO), azot ($N_2$), amonyak ($NH_3$), hidrojen sülfür ($H_2S$) gazları da bulunabilmektedir. Biyogaz içeriğindeki gazlar ve oranları Tablo 1.2.'de listelenmiştir.

Tablo 1.2. Biyogaz içeriği

| Bileşen Adı | İçerik Oranı (%) |
|---|---|
| Metan ($CH_4$) | 50-75 |
| Karbondioksit ($CO_2$) | 25-50 |
| Karbon monoksit (CO), | Eser, <1 |
| Azot ($N_2$) | Eser, <1 |
| Amonyak ($NH_3$) | Eser, <1 |
| Hidrojen sülfür ($H_2S$) | Eser, <1 |

Biyogaz yapısındaki metan yanıcı bir gazdır ve enerji ihtiva eder. Biyogazın enerji içeriği içindeki metanın oranına bağlıdır. Metan oranı yükseldikçe biyogaz ısıl değeri de artmaktadır. Biyogazın enerjisel özelliklerinin doğalgaz ile karşılaştırılması Tablo1.3'de verilmiştir.

Tablo 1.3. Doğalgaz ve biyogazın özelliklerinin karşılaştırılması

| **Parametreler** | **Birimleri** | **Doğal gaz** | **Biogaz** |
|---|---|---|---|
| Metan | % Hacimce | 92,0 | 55-70 |
| Etan | % Hacimce | 5,10 | 0 |
| Propan | % Hacimce | 1,80 | 0 |
| Bütan | % Hacimce | 0,90 | 0 |
| Pentan | % Hacimce | 0,30 | 0 |
| $CO_2$ | % Hacimce | 0,61 | 35-45 |
| Azot gazı | % Hacimce | 0,32 | 0-2 |
| $H_2S$ | $mg/m^3$ | 1 | 0-15.000 |
| Amonyak ($NH_3$) | $mg/m^3$ | 0 | 0-450 |
| Çiğ noktası sıcaklığı | $^oC$ | -5 | 60-160 |
| Net kalorifik değer | $MJ/Nm^3$<br>$kWh/Nm^3$<br>(MJ/kg) | 39,20<br>10,89<br>48,40 | 23,30<br>6,50<br>20,20 |
| Yoğunluk | $kg/Nm^3$ | 0,809 | 1,16 |
| Yoğunluk | (-) | 0,625 | 0.863 |
| Wobbe İndex (W) | $mJ/Nm^3$ | 54,80 | 27,30 |

Biyogaz çeşitli saflaştırma işlemleri sonrasında doğalgaz gibi enerji verici, kalorisi yüksek bir yakıt halini almaktadır. Hatta araçlarda yakıt olarak kullanılabilme özelliği bile bu işlemler sonucunda sağlanabilmektedir.

Biyogaz oluşumu doğada çok sık görülen ve dünyanın oluşumu sonrasında meydana gelen ilk canlılık faaliyetlerindendir. Geviş getirenlerin midelerinde, bataklık ve göl tabanlarında, deniz ve okyanusların oksijen ulaşmayan derinliklerinde biyogaz oluşmaktadır. Bu alanlar aynı zamanda biyogaz bakterilerinin yoğun bulunduğu ve bu konudaki çalışmaların yoğunlaştığı alanlardır. Aynı zamanda, biyogaz oluşum sürecinde doğaya salınan çeşitli uçucular yaz aylarındaki kötü kokuların kaynağıdır.

Biyogaz oluşum süresinde gerçekleşen oksijensiz solunum faaliyetleri sonucunda biyokütlenin % 85-90'ı biyogaza dönüştürülebilmektedir [4]. Çürütülemeyen organikler ve inorganikler proses sonucunda kalmakta ve doğal gübre olarak adlandırılan son ürünü oluşturmaktadırlar. Biyogaz prosesleri sonucunda oluşturulan doğal gübrenin birçok önemli özelliği mevcuttur. Bunlar; azotun bitkilerin rahatça kullanabilecekleri formlara dönüşmüş olması, fosfor, potasyum gibi önemli elementlere sahip olması, gözenekli yapısı ile toprağın su tutma kapasitesini arttırması ve zararlı ot tohumlarının en aza indirgenmiş olması olarak sayılabilir.

Biyogaz, çok çeşitli mikroorganizmaların aktiviteleri sayesinde 4 ana basamakta oluşmaktadır. Biyokütle içerisindeki karbonhidratlar, yağlar, proteinler gibi büyük moleküllü karbon kaynakları bu 4 aşama ile metan ve karbondioksite kadar parçalanmaktadır. Bu fazlar; Hidroliz,Asidojenik faz,Asetojenik faz ve Metanojenik fazdır

### 1.2.1. Hidroliz

Bakteri faaliyetleri asimilasyon ve disimilasyon olmak üzere iki ana kısma ayrılmaktadır. Bakterilerin organik maddeleri kendi bünyesine özümlemesi ve yeni hücreler oluşturması işlemine asimilasyon, hücre içinde meydana gelen ve organizma için atık olarak nitelendirilen faydasız maddelerin dışarı atılması işlemine disimilasyon denir. Organikler ilk safha öncesinde mikroorganizmalar için büyük moleküllü hammaddelerdir. Bu sebeple hidroliz fermantasyonun, bir diğer deyişle çürümenin, ilk aşamasıdır. Bu aşamada mikroorganizmalar boyutça kendilerinden büyük olan besinleri hücre dışı enzimlerle kısa zincirli şekerlere, aminoasitlere, yağ asitlerine ve gliserine parçalarlar. Bu parçalanma sonucunda suda çözünmeyen bileşikler suda çözünebilir hale gelmektedir. Bu aşamadaki reaksiyon hızları maddelerin parçalanabilirlik özelliklerine ve boyutlarına göre değişmektedir. Mikroorganizmaların büyük moleküllü hammaddeleri hücre içine alabilmeleri için hidroliz aşaması büyük önem taşımaktadır. Kolay parçalanabilen karbonhidratlar birkaç saat içerisinde işlenebilirken lignoselüloz veya lignin gibi kompleks bileşikler çok uzun sürelerde işlenebilirler.

### 1.2.2. Asidojenik faz

Hidroliz fazında üretilen maddeler bu aşamada kısa zincirli organik asitlere, laktik asite, alkollere, karbondioksit ve hidrojene parçalanır. Bu fazda üretilen organik asitler; propiyonik, butirik, izobutirik, valerik ve izovalerik asit gibi asitlerdir. Hidrojen kısmi basıncı mikrobiyolojik reaksiyonları etkilemektedir. Hidrojen üretim ve tüketimi farklı bakteri gruplarının simbiyotik çalışması ile dengededir. Üretim ve tüketim reaksiyonlarının kendiliğinden gerçekleşmesi için Gibbs serbest enerjisinin negatif olması gerekmektedir. Hidrojen kısmi basıncının artması termodinamik açıdan aşağıdaki reaksiyonların dengede çalışmasını etkiler [5];

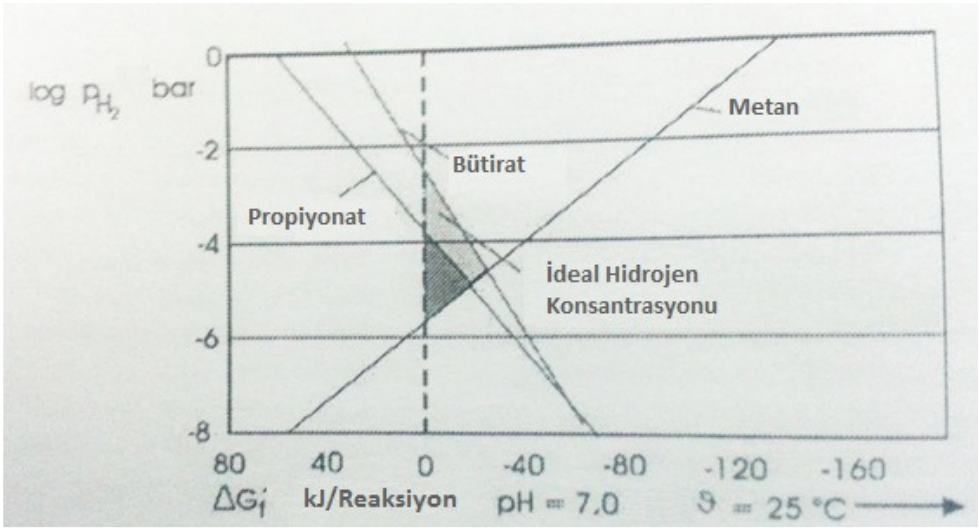
$Propiyonat^- + 3\ H_2O \rightarrow Asetat^- + HCO_3^- + H^+ + 3\ H_2 \quad \Delta Go = +76{,}1\ kJ/mol$

$Bütirat^- + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Asetat^- + H^+ + 2\ H_2 \quad \Delta Go = +48{,}3\ kJ/mol$

$4\ H_2 + 2\ HCO_3^- + H^+ \rightarrow Asetat^- + 4\ H_2O \quad \Delta Go = -104{,}6\ kJ/mol$

Hidrojen kısmi basıncının artması Asetat üretim bakterilerinin faaliyetlerini engellemekte ve ortamda propiyonat ve bütirat konsantrasyonlarının artmasına sebebiyet vermektedir.

İdeal hidrojen konsantrasyonu grafiği Şekil 1.1'de verilmiştir [6].




Şekil 1.1. İdeal hidrojen konsantrasyonu grafiği

### 1.2.3. Asetojenik faz

Asetojenik bakterilerin faaliyetleri sonucu bir önceki fazda oluşan bileşiklerin çift karbonlu asit olan asetik asite dönüştüğü fazdır.

Asetojenik bakteriler ile metanojenler arasında hidrojen üretim ve tüketiminde bir simbiyoz mevcuttur. Karbondioksit ve hidrojenden metan üreten metanojenler metan üretimi için yeterince hidrojene ihtiyaç duyarlarken asetojenler hidrojen üretimini durdurmamak için düşük hidrojen kısmi basıncına ihtiyaç duyarlar. Asetojenik reaksiyonlar dışarıdan ısıalan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonların enerji ihtiyacı termodinamik açıdan ancak düşük hidrojen basıncında karşılanabilmektedir. Buna karşın metan üreten bakteriler yüksek hidrojen basıncı istemektedirler. Hidrojen basıncının en uygun değerlerde tutulabilmesi ancak dengeli bir üretim ve tüketim mekanizması ile sağlanabilmektedir.

Ek olarak bu safhada sülfür bileşikleri de hidrojen sülfüre dönüşmektedir. Bu reaksiyonlara aynı zamanda mineralizasyon da denilmektedir.

Asidojenik fazda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [6];

Propiyonik asit: $CH_3(CH_2)COOH + 2\ H_2O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3H_2$

Bütrik asit: $CH_3(CH_2)_2COO^- + 2\ H_2O \rightarrow 2\ CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$

Valerik asit: $CH_3(CH_2)_3COOH + 2\ H_2O \rightarrow CH_3COO^- + CH_3(CH_2)COOH + H^+ + 2H_2$

Izovalerik asit: $(CH_3)_2CHCH_2COO^- + HCO_3^- + H_2O \rightarrow 3\ CH_3COO^- + H^+ + H_2$

Kapronik asit: $CH_3(CH_2)_4COOH + 4\ H_2O \rightarrow 3\ CH_3COO^- + H^+ + 5H_2$

Gliserin: $C_3H_8O_3 + H_2O \rightarrow 3\ CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$

Laktik Asit: $CH_3CHOHCOO^- + 2\ H_2O \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2H_2$

Etanol: $CH_3(CH_2)OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2H_2$

Karbondioksit ve Hidrojen: $2\ CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2\ H_2O$

$SO_4^{2-} + CH_3COOH \rightarrow HS^- + CO_2 + HCO_3^- + H_2O$

$SO_4^{2-} + 2\ CH_3CHOHCOOH \rightarrow HS^- + 2\ CH_3COOH + CO_2 + HCO_3^- + H_2O$

### 1.2.4. Metanojenik faz

Metan üretim fazıdır. Asetik asit, karbondioksit ve hidrojene kadar parçalanmış malzemeler metanojenler tarafından metan gazına dönüştürülür. Toplam metan üretiminin yaklaşık % 70'nin asetik asitten % 27-30'unun ise karbondioksit ve hidrojenden sağlandığı bilinmektedir. Bunun yanısıra metil gruplarından ve etanolden de metan üretimi mevcuttur.

Metanojenler tüm bakteri grupları içerisinde oksijene en hassas olanlarıdır. Bu bakteriler için ortam kesinlikle oksijensiz olmalıdır. Gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar ekzotermiktir. Biyokimyasal reaksiyonlar 3 ana sıcaklık aralığında sınıflandırılmaktadır. Bunlar sakrofilik, mezofilik ve termofilik sıcaklık aralıklarıdır. Sakrofilikler 20 $^oC$'nin altında, mezofilikler 20-45 $^oC$ ve termofilikler 45 $^oC$'nin üzerindeki sıcaklıklarda faaliyet göstermektedirler. Tablo 2.4'de bazı metan bakterilerinin en uygun büyüme sıcaklıkları verilmiştir [4, 8, 9, 10].

Tablo 1.4. Bazı metan bakterilerinin optimum büyüme sıcaklık aralıkları

| **Türü** | **Sıcaklık aralığı ($^oC$)** |
|---|---|
| *Methanogenium* | 20–40 |
| *Methanococcoides* | 30–35 |
| *Methanoplanus* | 30–40 |
| *Methanocorpusculum* | 30–40 |
| *Methanosarcina* | 30–40, 50–55 |
| *Methanosphaera* | 35–40 |
| *Methanococcus* | 35–40, 65–91 |
| *Methanospirillum* | 35–40 |
| *Methanoculleus* | 35–40 |
| *Methanohalophilus* | 35–45 |
| *Methanobrevibacter* | 37–40 |
| *Methanobacterium* | 37-45 |
| *Methanohalobium* | 50–55 |
| *Methanothermus* | 83–88 |

Metan üretim fazında gerçekleşen bazı reaksiyonlar şöyledir;

Karbondioksit; $4\ H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3\ H_2O$

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$$

Karbondioksit; $4\ HCOO^- + H_2O + H^+ \rightarrow CH_4 + 3\ HCO_3^-$

Asetat; $CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3$

Metil; $4\ CH_3OH \rightarrow 3\ CH_4 + HCO_3^- + H^+ + H_2O$

Metil; $CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

Etanol; $2CH_3CH_2OH + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2\ CH_3COOH$

Biyogaz üretim prosesinde bahsedilen 4 ana kademe mikroorganizmaların bir birleriyle simbiyotik çalışması sonucu başarıya ulaşır. Hammadde boyutlarına göre çok çok küçük boyuttaki metan bakterilerinin kullanabileceği boyutta maddeler bir önceki fazların asit üretmesiyle oluşur. Ortamda asit üretimi arttıkça pH düşmeye başlamaktadır. Ancak, metan bakterilerinin asetik asit tüketmesiyle düşme eğilimindeki pH dengelenmektedir. Metan bakterileri pH 6'nın altında faaliyet gösterememektedir. Bu sebeple proses içerisindeki denge çok önemli olmaktadır. Gerekli dengenin sağlanabilmesi için gerekli koşulların sağlanması biyogaz üretimi etkileyen parametrelerin iyi yönetilmesi ile sağlanabilmektedir.

## 1.3. Biyogaz Üretimini Etkileyen Parametreler

### 1.3.1. pH

Biyogaz reaktörlerinin çalışma pH değeri 7-8 aralığındadır. Endüstriyel tip biyogaz tesislerinde pH 7-7,5 aralığında tutulmaya çalışılmaktadır. pH=7'nin altındaki değerler görülmeye başlandığında asitleşme fazının çok hızlı olduğu ve yeterince metan bakterisinin ortamda bulunmadığı veya daha büyük yapıdaki yağ asitlerinin ortamda birikmeye başladığı sonucuna varılabilmektedir. pH=8 değerinin üzerine çıkılmaya başlamasının ana sorumlusu ise prosesin çok fazla azot demineralizasyonu yönünde çalışmasıdır. Hidroliz bakterileri ve asit üretim bakterileri düşük pH değerlerinde çalışabilmektedir. Biyogaz üretim prosesin uygun şartlarda

çalışabilmesi sistemin otomatik pH kontrolü yapacak şekilde dengelenmesine bağlıdır. Asit üretimi ile tamponlama etkisi denilen karbonat ve amonyak üretimi oranı ortamda bozulmamalıdır. Bu denge bozulduğu takdirde asit üretim bakterileri düşük pH değerinde çalışabilme yetileriyle üretimlerine devam edecek buna karşın düşük pH değerinden etkilenen metanojenler yeterince asit tüketemeyeceklerinden sistem hızlı bir şekilde çökmeye başlayacaktır. Endüstriyel tip tesislerde genellikle pH değerinin düşürülmemesine dikkat edilip önceden tedbirler alınmaktadır. Dışarıdan kimyasal ekleme çok tercih edilen bir yöntem değildir. Yine de düşük pH değerini dengelemek amacıyla; sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), kalsiyum oksit (CaO), amonyum hidroksit ($NH_4OH$) gibi kimyasal eklenebilmektedir [11].

Tamponlama reaksiyon zinciri;

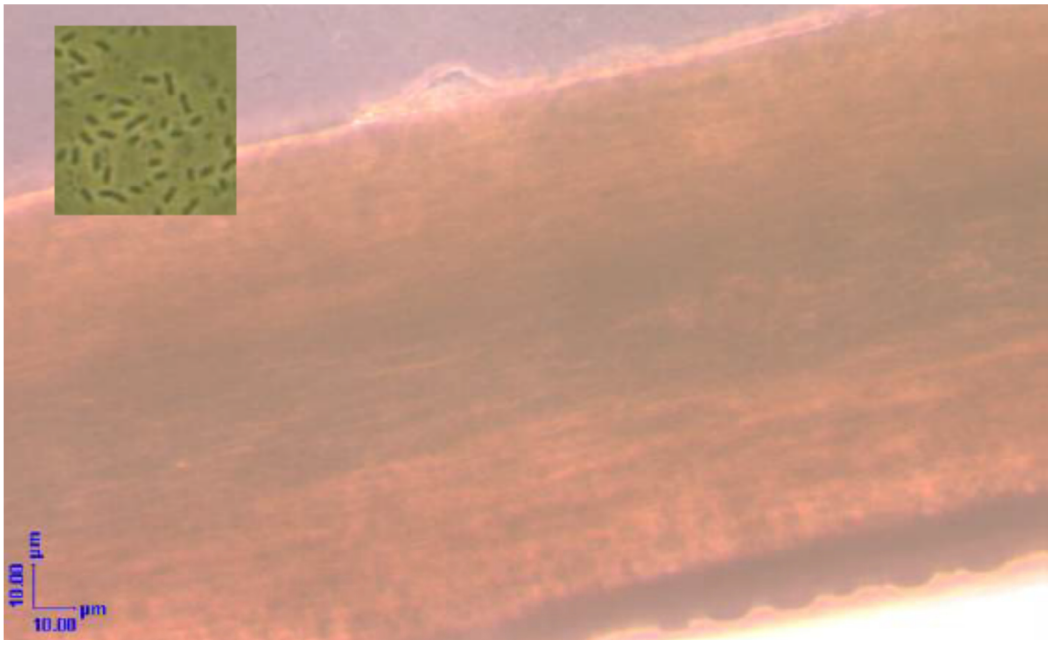
$CaCO_3 \leftarrow\rightarrow Ca + CO_3^-$

$CO_3^- + H^+ \leftarrow\rightarrow HCO_3$ ve

$NH_3 + H^+ \leftarrow\rightarrow NH_4^+$

### 1.3.2. Partikül boyutu

Biyogaz üretiminde kullanılan malzemelerin partikül boyutu reaksiyonun hızını etkileyen parametrelerden birisidir. Hidroliz bakterilerinin hücre dışı enzimler kullanarak parçalama yapması sebebiyle daha fazla enzimin malzemelerin yüzeylerine daha fazla etki edebilmesi için daha fazla yüzey alanına ihtiyaç vardır. Bu durum partikül boyutunun küçültülmesi yoluyla sağlanabilmektedir. Ne kadar küçük boyutta malzeme kullanılırsa parçalanma reaksiyonları o denli hızlanmaktadır. Metanojenlerin boyutları bir saç örneği ile kıyaslanması Şekil 1.2'de verilmiştir.




Şekil 1.2. Saç ile metanojenlerin boyutsal kıyaslaması

### 1.3.3. Sıcaklık

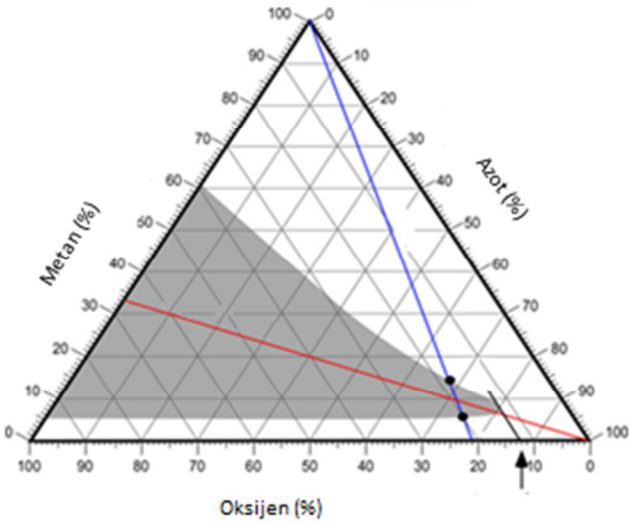
Sıcaklık, miktoorganizmaların faaliyetlerini enzimatik reaksiyonların hassasiyeti sebebiyle etkilemektedir. Her sıcaklık aralığında etkin olabilen bakteri türü farklıdır. Biyogaz üretiminde belli bir sıcaklık aralığı seçilmekte ve bu sıcaklık sabit tutulmaya çalışılmaktadır. Dünya üzerindeki çoğu biyogaz reaktörü mezofilik çalışma koşulları olan 35-40 $^{o}$C aralığında çalıştırılmaktadır. Tıpkı insanlardaki gibi bakteriler de sıcaklık dalgalanmalarından etkilenmektedir. Mezofilik sıcaklıklarda maksimum ±1-2 $^{o}$C sıcaklık dalgalanması tolare edilebilirken termofilik sıcaklıklarda ancak ±0,5-1 $^{o}$C sıcaklık değişimi tolare edilebilmektedir.

Özellikle ülkemizin bulunduğu coğrafyada ortalama sıcaklıkların mezofilik sıcaklık aralığının da altında olmasından dolayı biyogaz reaktörlerinde sabit sıcaklığa ulaşabilmenin yolu dışarıdan ısı vermektir. Biyogaz reaktörleri içerisine konulmuş serpantinler ile dışarıdan ısı kontrollü bir şekilde verilebilmektedir. Endüstriyel tip biyogaz tesislerinde yaygın bir kullanım olan kojeneratör sistemlerinde elde edilen fazla ısı bu maksatla kullanılabilmektedir.

### 1.3.4. Oksijen

Oksijen biyogaz prosesinin ilk aşamalarında fakültatif bakteriler ile tüketilmektedir. Tasarım aşamasında oksijensiz olarak planlanan reaktörlerde ilk zamanlarda üretilen gaz atılarak bir süre sonunda oksijensiz ortam sağlanabilmektedir. Oksijen varlığından en çok metanojenler etkilenmektedir. Bu mikroorganizmaların birçoğu çok düşük oksijen varlığında dahi ölmektedir. Ancak, doğal ortamımızda bulunan birçok fakültatif bakteri sayesinde biyogaz reaktörlerinde az miktardaki oksijen varlığı tolare edilebilmektedir. Bunun sebebi metanojenlerin etkilenene kadar fakültatif bakterilerin oksijeni tüketmeleridir. Fakültatif bakteriler oksijensiz ortamda da varlıklarını sürdürebildikleri için oksijen varlığını hissettiklerinde devreye girerek ortamdaki oksijeni hızlıca kullanmaktadırlar. Hatta bazı biyogaz reaktörlerine hidrojen sülfür indirgenmesi maksadıyla oksijen verilmektedir. Bu reaktörlerde metan üretiminin durmamasının en büyük sebebi fakültatiflerdir.

Oksijen ayrıca yakıcı bir gaz olduğu için yanıcı bir gaz olan metan ile aynı ortamda bulunması tehlikelidir. Oksijenin % 5 metan oranlarında patlayıcı etkisi başlamaktadır. Biyogaz tesislerinin tümünde bu duruma çok dikkat edilmelidir. Bahsedilen güvenlik sınırlarında çalışma yapılan laboratuvarlarda da bu hususta tedbirler alınmalıdır [12].




Şekil 1.3. Metan-Oksijen yanma diyagramı

### 1.3.5. Bekletme süresi

Hammaddeler içerisinde organik yapı birbirinden farklılık göstermesi sebebiyle her bir maddenin anaerobik fermantasyonda çürüme zamanı birbirinden farklıdır. Bekletme süresinin kısa olması yeterince dönüşümün sağlanamamasına neden olmaktadır. Bekletme süresinin uzun olması ise reaktör hacminin etkin kullanılamamasına sebep olur. Tesis tasarımında veya laboratuvar çalışması planlamasında uygun bekletme süresi seçimi önemlidir. Uygun bekletme süresi seçimi bir dizi deneysel çalışma yoluyla belirlenebilmektedir. Şekil1.4'de verilen şekle benzer çalışmalar yapılarak uygun besleme oranı kararı verilebilir.

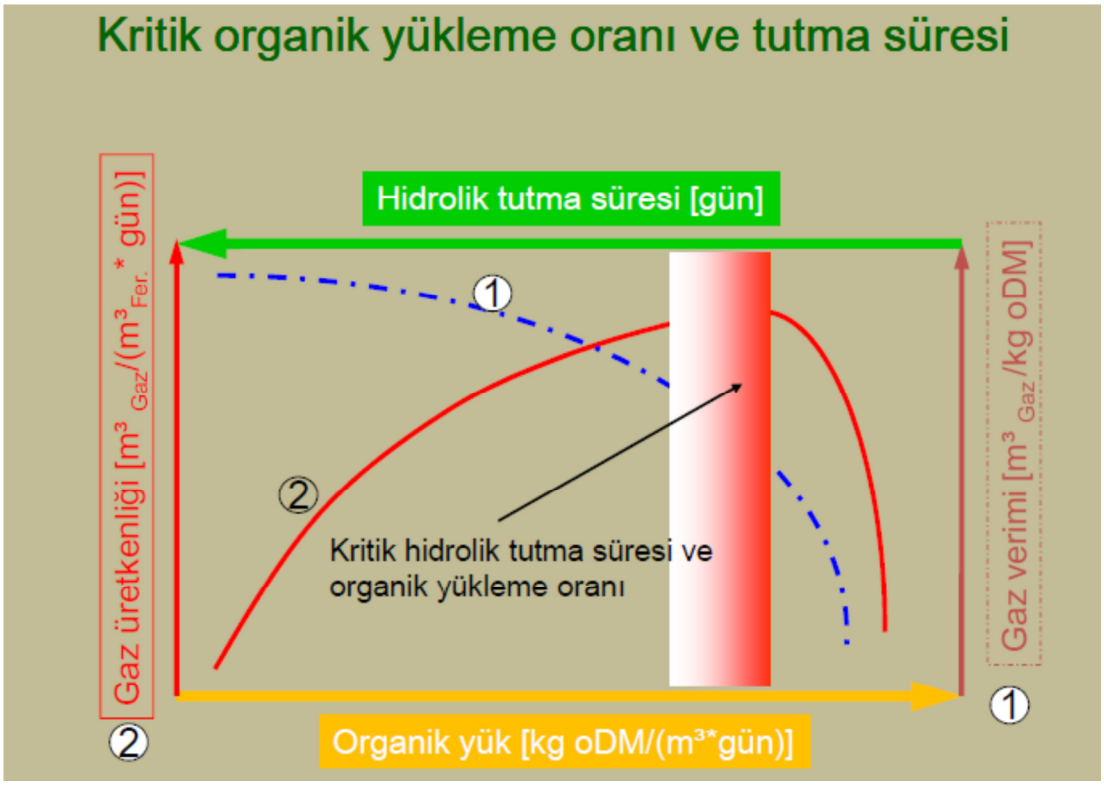
Bekletme süresi aşağıdaki formül ile tanımlanabilmektedir;

$$B = V_R / L \qquad (1.1)$$

BS= Bekletme süresi (gün)

$V_R$= Reaktör hacmi ($m^3$)

L= Günlük beslenen malzeme miktarı ($m^3$/gün)




Şekil 1.4. Bekletme süresi organik besleme oranı ilişkisi

### 1.3.6. Besinler ve eser elementler

Mikrobiyolojik faaliyetlerin temelinde enzimler bulunmaktadır. Çeşitli enzimlerin yapısında ve aktivasyonunda yeralan bazı elementler bakterilerin üreme ve çalışma kabiliyetlerini arttırmaktadır. Anaerobik fermantasyon için karbon en önemli besin kaynağıdır. Karbondan sonra en önemli besin kaynağı ise azottur. Bu sebeple C/N oranı denilen parametre önem kazanmaktadır. En uygun C/N oranının 20 olduğu bilinmektedir [9]. C/N oranının azot lehine değişmesi durumunda azot inhibasyonu denilen durum ortaya çıkmaktadır. Önem derecesi itibariyle karbon ve azottan sonra fosfor ve sülfür elementleri gelmektedir. Sülfür aminoasitlerin bir bileşeni iken fosfor ATP (Adenosintrifosfat) ve NADP'nin (Nikotin-amid-adenin-dinükleotidfosfat) yapı bileşenidir [13].

Nikel, kobalt, molibden, selenyum, demir ve mangan gibi bazı elementler mikro besin elementleri veya eser elementler olarak anaerobik fermantasyonda yer almaktadırlar. Bu eser elementlerin yokluğu anaerobik fermantasyon hızını etkilerken, fazlalıkları da inhibe edici özellik gösterebilmektedir. Büyükbaş hayvan gübresi gibi doğal atıklarda bu mikronitrüentler en uygun oranda bulunmaktadır. Ancak, enerji bitkisi kullanılan biyogaz reaktörlerinde eser element eksikliği görülebilmektedir. Bu sebeple bu tarz proseslerde eser element analizi ve gerekmesi durumunda takviyesi önerilmektedir. Bazı eser elementlerin gereken konsantrasyon oranları Tablo 1.5'de verilmiştir [14].

Tablo 1.5. Bazı eser elementlerin gereken konsantrasyon oranları

| **Eser Element** | **Konsantrasyon (mg/kg.KM)** |
|---|---|
| Nikel | 0,005-15 |
| Kobalt | 0,003-10 |
| Molibden | 0,005-0,2 |
| Demir | 0,1-10 |
| Selenyum | 0,08-0,2 |
| Mangan | 0,005-50 |
| Krom | 0,005-50 |
| Kadmiyum | 2,5-20 |

### 1.3.7. İnhibitör ve zehirleyiciler

Anaerobik fermantasyon sürecini negatif yönde etkileyen ve hatta durmasına yol açan bazı element veya kimyasallar mevcuttur. Antibiyotikler, deterjanlar, ağır metaller ve bazı tuzlar şiddetli zehirleyicilerken, hidrojensülfür, amonyak, oksijen vb. bazı maddeler ise engelleyici/limitleyici özellik göstermektedirler. Bu tarz inhibasyon veya toksik etki yapan özellikte malzemelerin biyogaz reaktörlerine eklenmemesi gerekmektedir. Gerek laboratuvar çalışmalarında gerekse büyük ölçekli tesislerde bu durum göz önünde bulundurulmalı ve gerekli önlemler alınmalıdır. Tablo 2.6'da limitleyici veya toksik etkideki maddeler ve sınır değerleri verilmiştir [9, 11, 15].

Tablo 1.6.Zararlı maddeler ve inhibasyon seviyeleri

| **Madde** | **İnhibasyon seviyesi (mg/L)** |
|---|---|
| $NH_4^+$, $NH_3$ | 1500-2000* |
| $H_2S$, $HS^-$,$S^{-2}$ | 100-150 |
| $Na^+$ | 3500-6000 |
| $K^+$ | 2500-5000 |
| $Ca^+$ | 2500-5000 |
| VFA | 2.000 |
| Alkali Benzen Sülfonat | 500-700 |
| $Mg^{+2}$ | 1000-1500 |
| $Cr^{+3}$ | 150-400 |
| $Cr^{+6}$ | 3 |
| $Zn^{+2}$ | 200-1000 |
| $Ni^+$ | 500 |
| Cu | 50 |
| $SO_3^{-2}$ | 200 |
| Nitrat | 0,05 |
| Siyanür | 25 |

*özellikle pH>7,5' da

### 1.3.8. Yükleme oranı

Biyogaz üretim sürecinde yükleme oranı önemli bir dizayn parametresidir. Düşük yükleme oranlarında reaktör hacmi etkin kullanılamazken, yüksek yükleme oranlarında ise inhibasyon etkisine maruz kalınabilmektedir. Sürekli tipte beslemeli reaktörlerde yapılan laboratuvar çalışmalarında yükleme oranı 0,5 ile başlanıp stabil gaz üretimine ulaşıldıkça 0,5 birim arttırılarak deneyler sürdürülmelidir. Endüstriyel tipte proseslerde ise yükleme oranı 4'ü geçmemelidir. Son yıllarda yüksek yükleme oranları ile çalışabilen reaktörler üzerine çalışmalar yoğunlaşmış olsa da henüz besleme oranı 4 değerinin üzerinde çalıştırılan bir biyogaz reaktörü mevcut değildir. Yükleme oranı hesabı aşağıdaki eşitlik ile yapılabilmektedir;

$$B_R = \frac{L \times \rho \times c}{V_R \times 100} \qquad (1.2)$$

$B_R$= Yükleme oranı (kg.OKM $m^{-3}$ $gün^{-1}$)

$\rho$=yoğunluk (kg/$m^3$)

c=Organik Kuru Madde oranı(% OKM*)

*% OKM, genellikle kuru maddenin bir oranıdır. Bu sebeple literatürde bulunan % OKM değerleri öncelikle % KM oranı bulunarak bu hesaba dahil edilmelidir.

### 1.3.9. Hammadde özgül metan üretim oranı (metan üretkenliği)

Her hammaddenin özgül metan üretim kapasitesi değişiktir. Kullanılan hammaddenin bu kapasitesi hesaba katılarak reaktör ve tesis kapasiteleri belirlenmelidir. Bir başka deyişle günlük beslenen maddenin organik kuru maddesi başına üretilebilecek metan oranıdır ve aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır;

$$M_{OKM} = \frac{\dot{M}_{CH_4}}{L \times c \times \rho} \qquad (1.3)$$

$M_{OKM}$=Hammadde özgül metan oranı-Metan Üretkenliği ($m^3$ kg.$OKM^{-1}$)

$M_{CH4}$= Günlük üretilen metan miktarı ($m^3$.$gün^{-1}$)

### 1.3.10. Reaktör özgül metan üretim oranı (metan verimi)

Biyogaz reaktörlerinin etkin kullanılıp kullanılmadığını gösteren parametredir. Reaktörün birim hacminden ne oranda metan üretildiğini bulmak amacıyla türetilmiştir ve aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır;

$$M_V = \frac{\dot{M}_{CH_4}}{V_R} \quad (1.4)$$

$M_V$= Reaktör Özgül Metan Üretim Oranı (Metan Verimi) ($m^3\ m^{-3}.gün^{-1}$)

### 1.3.11. Bozunma derecesi

Bozunma derecesi biyogaz üretiminde kullanılan hammaddelerin hangi ölçüde biyogaza dönüştürüldüğünü gösteren parametredir. Böylelikle bekletme süresinin yeterli veya eksik olduğu kararı verilebildiği gibi reaktördeki inhibasyon derecesi de ölçülebilmektedir. Aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanabilmektedir;

$$\eta_{OKM} = \frac{L \times \rho \times c - OKM_c \times m_c}{L \times \rho \times c} \quad (1.5)$$

OKMç= Reaktör çıkışındaki hammaddenin organik kuru madde oranı (%)

mç= Reaktör çıkışındaki hammadde miktarı ($kg.gün^{-1}$)

## 1.4. Anaerobik Fermantasyonda Amonyak İnhibasyonu

Anaerobik fermantasyonda kullanılan hammaddelerin kuru madde içeriği organik ve inorganik olmak üzere 2 ana başlık altında incelenmektedir. Anaerobik fermantasyonda inorganik kısım mikroorganizmaların yapısal faaliyetlerindeki kullanımları dışında prosese girdikleri gibi çıkmaktadırlar. Organik kısımlar ise çürütülerek bir kısmı biyogaza bir kısmı yeni organik fazlara bir kısmı ise inorganik faza dönüştürülmektedirler. Sıkça ele alınan organik kısımlar proteinler, yağlar ve karbonhidratlardır. Anaerobik fermantasyon sürecinde azot kaynağı proteinlerdir. Tavuk gübresi ise azotu 2 ana formda ihtiva eder. Bunlar ürik asit ve çürümemiş proteinlerdir. Azotun % 70'i ürik asitten gelirken % 30'u proteinlerden kaynaklanmaktadır. Ürik asit ve proteinlerin bozundurulmaları ile bağlı azot serbest azota dönüşmektedir. Biyogaz üretim prosesinde azot sadece mikroorganizmaların

enzimsel faaliyetleri için kullanılır, geri kalan kısmı ise demineralize olarak inorganik faza geçer.

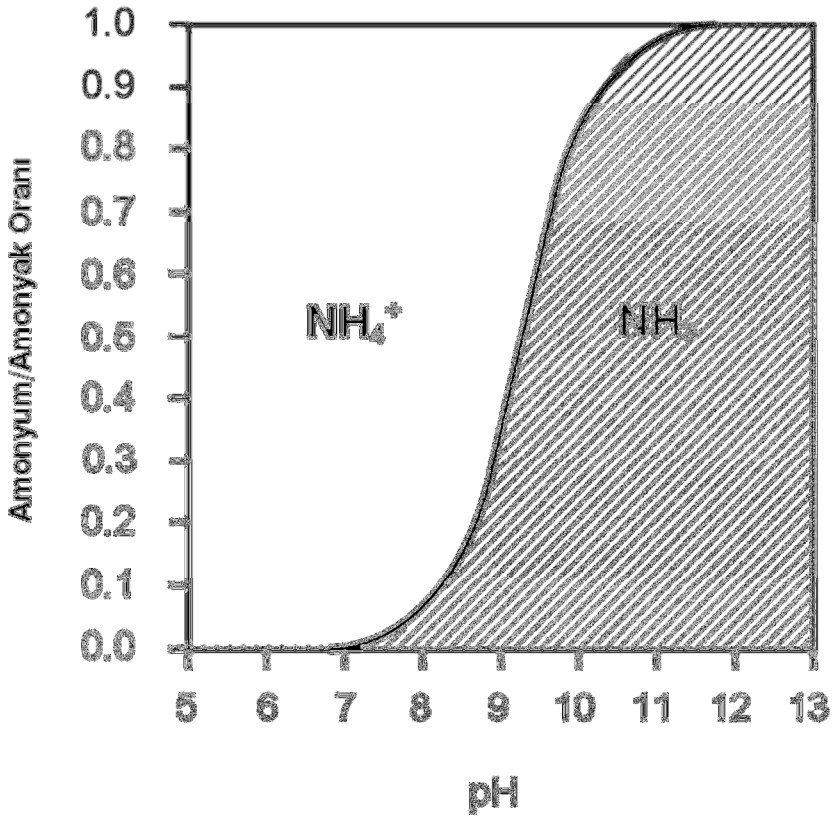
Anaerobik fermantasyonda azotun demineralizasyonu sonucunda çözünmüş olarak amonyum iyonu ($NH_4^+$) ve serbest amonyak ($NH_3$) açığa çıkmaktadır. Reaktör içerisinde amonyum ile amonyak pH ve sıcaklığa bağlı olarak dengededir. Denge reaksiyonu aşağıdaki gibidir;

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (1.6)$$

Sudaki amonyak veya amonyum konsantrasyonunu etkileyen ana faktör pH'dır. (1.6) eşitliğindeki reaksiyon gereği pH'ın düşüşü reaksiyonu sağa kaydırarak amonyum iyonu konsantrasyonunu artırmaktadır. Bunun tersi durumda ise denge sola kaymakta ve iyonize olmamış (serbest) amonyak konsantrasyonu artmaktadır. pH 6'nın altında serbest amonyak ortamda neredeyse hiç yoktur. pH 10'un üzerinde ise iyonize amonyum neredeyse hiç yoktur. Bu denge reaksiyonunun grafiksel gösterimi Şekil 1.5'de verilmiştir.

Serbest amonyak mikroorganizmaların aktivitelerini etkilemektedir. Buna sebep bazı enzimatik reaksiyonların serbest amonyağa olan hassasiyeti olduğu varsayılmaktadır. Bu sebeple anaerobik sistemlerde serbest amonyak konsantrasyonunun takibi önem kazanmaktadır. Fazla amonyak anaerobik sistemi inhibe edici özellik gösterebilmektedir. Kayıt edilen inhibasyon başlangıç değeri pH 7,4'te 1,5-3 g/L değerindedir. 3 g/L değerinden sonra inhibasyon etkisi artarken, % 100 inhibasyon 8-13 g/L değerinde gerçekleşmektedir.

Serbest amonyak konsantrasyonu işletmesel açıdan önemli olduğu gibi tesisin tasarımında da önemli bir parametredir. Kullanılacak hammaddelerin anaerobik fermantasyon sisteminde ne oranda serbest amonyağa dönüşeceğinin (demineralizasyon) bilinmesi durumunda sınır değerler göz önünde bulundurularak bir tesis tasarımı yapılabilir. Bu tezin ana konusu tavuk gübresinin demineralizasyon oranının bulunması ve bu değerin tesis tasarımlarında kullanılabileceği bir formül dahilinde kullanılmasıdır.




Şekil 1.5. pH'a göre amonyak ile amonyumun oranı değişim grafiği

Reaktör içerisinde amonyum iyonu konsantrasyonunun bilinmesi durumunda serbest amonyak miktarı hesap edilebilmektedir. Serbest amonyak hesabı eşitlik (1.6)'da verilen reaksiyon üzerinden türetilebilmektedir. Serbest amonyağın ölçülen amonyum iyonuna oranının fraksiyonu (f) ile tanımlanır.

$$NH_3(mg/L)=NH_4\text{-}N(mg/L)\times f \quad (1.7)$$

$$f=\frac{1}{1+10^{pKa-pH}} \quad (1.8)$$

Bu formüldeki pKa Emerson ve diğerleri tarafından şu şekilde ifade edilmiştir [18];

$$pKa=\text{Log } Ka=0{,}09108+\frac{2729{,}92}{273+T(^{o}C)} \quad (1.9)$$

Eşitlik; (1.7), (1.8) ve (1.9) düzenlendiğinde;

$$NH_3(mg/L)=\frac{NH_4\text{-}N(mg/L)\times 10^{pH}}{(10^{pH}+Ka\ )} \quad (1.10)$$

## 1.5. Literatür Taraması

Çeşitli hammaddelerin biyogazlaştırılmasına yönelik çalışmalar uzun yıllardır birçok araştırmacı tarafından yapılagelmiştir. Anaerobik fermantasyon tekniğinin ve proses şartlarının değiştirildiği, hammaddelerin teker teker veya kofermantasyona dayalı karışım halinde denemeleri bu çalışmalara örnek gösterilebilir. Anaerobik fermantasyon ile biyogaz üretimine yönelik çeşitli literatür bilgileri aşağıdaki gibi özetlenebilir;

Abdulcelil Buğutekin tarafından yapılan doktora çalışmasında karıştırmanın biyogaz üretimine etkisi incelenmiştir. Çeşitli kanat yapılarında ve farklı hızlarda yapılan denemelerde mezofilik şartlarda ve 45 günlük bekletme sürelerinde elde edilen veriler incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda farklı karıştırıcıların biyogaz üretimine %15-16 oranında etkisi olabildiği ortaya konulmuştur [20].

Sitorusa B. ve ark. yaptıkları çalışmada meyve ve sebze atıklarının karışımında oluşan bir substratı 14 hafta boyunca 200 litrelik reaktörlerde anaerobik parçalanmaya maruz bırakmışlardır. Karışım Pontianak şehrindeki herhangi geleneksel bir pazardan alınmıştır. Alınan atıkların % olarak içeriği sırasıyla % 78 sebze atığı, % 4 yumrulu sebze atığı ve % 18 meyve atığıdır. Toplam atık miktarı ise 160 kg olarak alınmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 20-40 mL/dk‘ lık biyogaz debisindeki, en yüksek metan içeriği % 65 olarak elde edilmiştir [21].

Rungvichaniwat J. karıştırılmış meyve ve sebze atıklarından biyogaz elde etme potansiyelini belirlemek amacıyla meyve ve sebze atıklarını inek gübresi ile karıştırarak anaerobik reaktörlerde çalışmıştır. En yüksek biyogaz üretimi % 80 sebze meyve karışımı % 20 inek gübresinden oluşan karışım ile elde edilmiştir. 0,3 $m^3$/kg OKM organik yük beslemesine karşılık 0,73 $m^3$ biyogaz elde edilmiştir. Elde edilen biyogazın metan içeriği ise %48-53 olarak bulunmuştur [22].

Ranade ve ark. sebze, meyve ve meyve kabukları, patates ve soğandan oluşan karışım ile laboratuvar ölçekli yüzen kubbe tasarımlı biyogaz tesisinde çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Veriler 75 günlük bir periyot boyunca toplanmış ve en yüksek biyogaz üretimi, 20 günlük bekletme süresinde, 35 L/kg.gün’ lük besleme ile 17,5 L/gün olarak bulunmuştur [23].

Chao ve ark. yaptıkları çalışmalarda farklı yemek atıklarının 37 $^{o}$C sıcaklık ve 28 günlük bekletme süresinde metan verimleri değerlendirilmiştir. Pişmiş et için 482 mL/g OKM, haşlanmış pirinç için 294 mL/g OKM, taze lahana için 277 mL/g VS ve karışık yemek atıkları için 472 mL/g OKM uçucu katı içeriğine sahip atıklar için metan verimi sırasıyla % 82, % 72, % 73 ve % 86 olarak bulunmuştur [24].

Sedláček ve ark. yaptıkları çalışmada laboratuvar şartlarında yemek atıklarından biyogaz üretim potansiyelini belirlemeye çalışmışlardır. Yapılan çalışmada yemek atıklarının biyolojik olarak kolay parçalanabilen bir substrat olduğu belirtilmiştir. Sadece yemek atıkları kullanılarak gerçekleştirilen uzun süreli deneysel çalışmalarda, 1 kg uçucu katı madde için yaklaşık olarak 930 L biyogaz elde edilmiştir. Elde edilen biyogazın metan içeriği ise % 52,5 olarak bulunmuştur [25].

Zhang ve ark. yaptıkları çalışmada yemek atıkları ve yeşil atıklar aynı şartlarda anaerobik parçalanmaya maruz bırakılarak biyogaz üretim performansları karşılaştırılmıştır. 28 günlük anaerobik parçalanma sonrasında deney sonuçları, yemek atıklarından 435 mL/gOKM metan üretilirken yeşil atıklardan 226 mL/g.OKM üretildiğini göstermiştir. Parçalanmanın ilk 10 gününde % 80 daha fazla metan üretimi meydana geldiği belirlenmiştir. Yemek atıklarından elde edilen biyogazın metan içeriği %73 olarak bulunurken yeşil atıklardan elde edilen biyogazın metan içeriği % 55 olarak bulunmuştur [26].

Weißbach F. yaptığı çalışmada taze şeker pancarı ve belirli bir süre bekletilmiş şeker pancarından biyogaz üretim potansiyelini değerlendirmiştir. Çalışmada şeker pancarı taze, 6 aya kadar bekletilmiş ve 6 aydan daha fazla bekletilmiş olarak kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen değerler Tablo2.9'daverilmiştir [27].

Demirel B. ve Scherer P. şeker pancarı ile yaptıkları çalışmada laboratuvar ölçekli tek kademeli anaerobik sürekli reaktörde şeker pancarı silajından metan üretim potansiyelini araştırmışlardır. Şeker pancarı 3,3 gibi oldukça düşük bir pH değerine sahiptir. Reaktör 15 – 95 günlük bekletme süresi aralıklarında çalıştırılmış, organik yükleme oranı ise 0,937-6,33 33 g.OKM/L.gün aralıklarında tutulmuştur. En yüksek gaz üretim oranı 25 günlük bekletme süresinde 0.72 L/g.OKM olarak bulunmuştur. Ortalama metan içeriği ise pH 6,8 ' de % 63 olarak bulunmuştur. Yaprak olmadan

kullanılan şeker pancarı silajının tek başına besin değeri ve tamponlama kapasitesi olarak fakir bir substrat olduğu belirtilmiştir [28].

Tablo 1.7. Şeker pancarı biyogaz üretim potansiyeli denemesi

| | **Metan (L/kg)** | **Biyogaz (L/kg)** | **Metan İçeriği (%)** |
|---|---|---|---|
| **Taze ŞekerPancarı** | 374 | 756 | 49,5 |
| **Şeker Pancarı Silajı (6 aya kadar bekletilmiş)** | 406 | 776 | 52,3 |
| **Şeker Pancarı Silajı (6 aydan daha fazla bekletilmiş)** | 438 | 797 | 55 |

Hassan E. A. yaptığı çalışmada yem pancarı silajı ile şeker pancarı silajının anaerobik parçalanma kapasitesini değerlendirmiştir. Çalışmada 17 kesikli 16 yarı sürekli reaktör kullanılarak yem pancarı silajı ve şeker pancarı silajının farklı proses koşullarındaki biyogaz özellikleri ve metan verimi değerlendirilmiştir. Sonuçlar yem pancarı silajı ve şeker pancarı silajının hızlı parçalanabilen maddeler içerdiğini ve her iki substratın da yüksek parçalanma verimine sahip olduğunu göstermiştir [29].

Tablo 1.8. Yem pancarı biyogaz üretim potansiyeli denemesi

| | **Substrat** | **Metan L/kg-FM** | **Metan L/kg-OKM** | **Parçalanma Verimi %** |
|---|---|---|---|---|
| **Mezofilik Sıcaklık** | Yem Pancarı Silajı | 47 | 468 | 95 |
| | Şeker Pancarı Silajı | 83 | 400 | 92 |
| **Termofilik Sıcaklık** | Yem Pancarı Silajı | 45 | 468 | 95 |
| | Şeker Pancarı Silajı | 23 | 400 | 85 |

Hutnan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada şeker üretiminde elde edilen genel olarak selüloz hemiselüloz ve pektin içeren bir madde olan şeker pancar pulpunu kullanmışlardır. 1 ton şeker pancarından 250 kg preslenmiş pulp elde edilebilir ve bu ürünün nem içeriği 75-80 civarındadır. Şeker pancarı pulpunun kuru madde oranı ve organik kuru madde oranı oldukça yüksektir ve sırasıyla %90, %81'dir.Pulpun pH değeri 4olmakla birlikte asidik özelliğinden dolayı anaerobik fermantasyonda dikkatlice kullanılmalıdır. Hutnan ve arkadaşlarının denemelerinde iki fazlı reaktör mezofilik şartlarda çalıştırılmıştır. Materyalin pH değerini artırmak için 1 g kuru

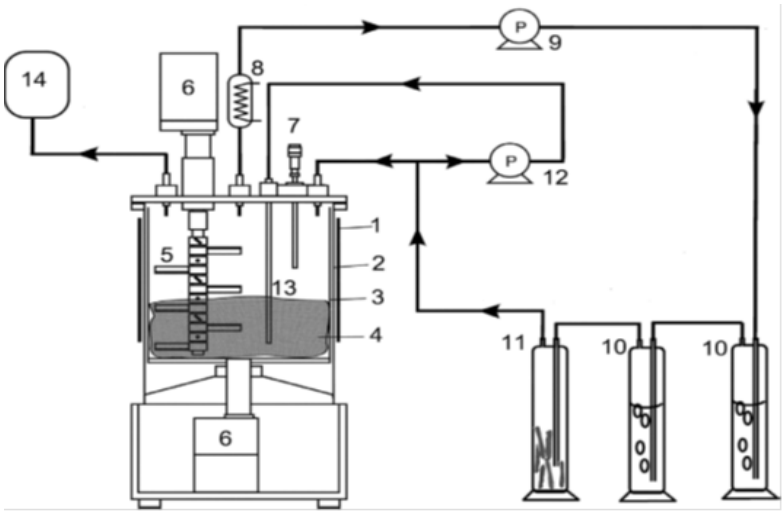
şeker pancarı pulpuna 0,02 g $NaHCO_3$ solüsyonu karıştırılmıştır. Materyal 4 gün bekletildikten sonra metan üretecine verilmiştir. Sonuçlara göre 1 g kuru şeker pancarı pulpundan % 71,9 metan içeriğine sahip, 485,8 ml biyogaz elde edilmiştir [30].

D. Elango ve arkadaşları katı kentsel atıklar ile evsel lağım atıklarının ortaklaşa kullanılması üzerine denemeler yürütmüşlerdir. Bu denemeler ışığında günlük maksimum metan üretiminin 0,36 $m^3$/kg olduğu saptanmıştır [31]. Kentsel katı atıklar üzerine yapılan başka bir çalışmada Fernandez, farklı karışımlardaki kentsel katı atıkların organik kısımları ile atık yağların birlikte incelemiştir. Deneyler, mezofilik şartlar altında, yarı sürekli olarak işletilen ve çalışma kapasitesi 14 L olan pilot tesiste hidrolik bekleme süresi 17 gün olarak seçilerek gerçekleştirilmiştir. Atıklar reaktöre 6 saatte bir olmak üzere günde 4 kez beslenmiştir. İlk etapta reaktör beslenirken organik katı atıklarla birlikte hayvansal yağlar kullanılırken daha sonraki çalışmalarda hayvansal yağlar yerine bitkisel yağlar kullanılmıştır. Reaktöre beslenen atıkların yağ miktarının artırılması ile biyogaz içerisindeki $CH_4$ miktarında artış olduğu gözlenmiştir [32].

Tavuk gübresinin inhibasyon etkisini azaltmak için çeşitli çözümler araştırılmıştır. Bunlardan en basitleri kofermantasyon veya su ile seyreltmedir. Su ile seyreltmede büyük miktarlarda su kullanımı, maliyetleri arttırırken, aynı zamanda reaktör içerisine fazla miktarda alınan su reaktör verimini düşürmektedir. Kofermantasyon yönteminde ilave edilen büyükbaş hayvan gübresi gibi atıklar iyi bir çözüm olmasına rağmen uygulamada ve atık bulmada yaşanan sorunlardan dolayı yaygın olarak kullanılamamaktadır. Bunlara ek olarak geliştirilen kimyasal veya biyolojik çözümlerde mevcuttur. Fiziko kimyasal metodlar magnezyum amonyum fosfat, zeolit ve kil prosesleridir. Nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesi ve anaerobik amonyak oksidasyonu ise biyolojik azot giderim metodlarıdır. Tüm bu kimyasal ve biyolojik çözümler kuru madde oranın % 0,5-3 olduğu sistemlerde geçerlidir. Amonyak ayırımı prosesi (amonyak stripping) amonyağın anaerobik sistmeden uzaklaştırılmasını sağlayan etkin bir sistemdir. Bu konudaki ilk çalışmalar tek adımda ayırma üzerinedir. Diğer çalışmalar çoklu sistemler üzerine sürdürülmüştür. Bu çalışmada tavuk gübresinin amonyak fermantasyonu ile üretilen amonyağın ayırma sisteminin kombine edildiği 55 $^oC$'de ve pH 8-9'da çalışan tek reaktörlü kuru

fermantasyon sistemi denenmiştir. Yapılan deneylerdeki ikinci amaç bu şartlarda tavuk gübresinin metan üretme potansiyelinin bulunmasıdır. Deneyde kullanılan düzenek Şekil 1.6'da verilmiştir.

Çalışma sonucunda; amonyak ayırma sisteminin termofilik şartlar olan 55 C'de ve yüksek pH değerlerinde (pH: 8-9) uygulanabileceğini göstermiştir. Laboratuvar ölçekli sistemde 157-195 mL/g-OKM verimine ulaşılmıştır. Bu teknolojinin kullanımı ile tek reaktörlü kuru fermantasyon sistemlerinde toplam maliyetlerin düşürülebilmektedir. Bu çalışma aynı zamanda kuru fermantasyon şartlarında kayıt edilmiş ilk çalışmadır.




Şekil 1.6. Biyogaz deney düzeneği

F. Abouelenien ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada mezofilik şartlarda tavuk gübresinin kuru fermantasyonu incelenmiştir. Metan ortama alıştırma periyodu olarak yaklaşık 254 günde başarılı bir şekilde üretilebilmiştir. Çalışmada 31 mL/g.OKM (4,4 L/kg.TG) üretim verimine yüksek amonyak değerlerine rağmen (8-14 g.N/kg.TG) ulaşılmıştır. Bu açık olarak göstermiştir ki yüksek amonyak değerlerinde metanojenik ortamın doğal adaptasyonu kuru fermantasyon şartlarında (% 25 KM) ve yüksek amonyak değerlerinde olabilmekte ve sonuç vermektedir [33].

Z. Lui ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sürekli karıştırmalı reaktörde tavuk gübresi beslemesi ile amonyağın inhibasyon etkisi incelenmiştir. Çalışma 35 $^{o}$C'de yürütülmüştür. 1,5-3,5 kg.KOİ/m$^3$.gün organik besleme oranında ve 1,5 günlük bekletme süresinde 1,2 m$^3$/m$^3$.gün biyogaz üretim oranına ve % 70-80 oranında KOİ

giderim değerlerine ulaşılmıştır. Çözünmüş KOİ'nin toplam amonyak azotuna oranı tüm sistemin stabilitesinin izlenmesinde anahtar rol oynamıştır. Bu oranın eşik değerinin pH 8,5-9 aralığında 2,4 Ç.KOİ/TAN (Çözünmüş KOİ/toplam aklalinite) olduğu deneyler sonucunda elde edilmiştir [34].

G. Güngör ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada broiler tavuğu gübresi ve büyükbaş hayvan gübresinin biyobozunabilirlikleri incelenmiştir. Bu amaçla 7 setten oluşan kesikli reaktörler farklı karışım oranlarında çalıştırılmıştır. Bu oranlar; % 100broiler; % 75 broiler, % 25 büyükbaş; % 50 broiler, % 50 büyükbaş; % 25 broiler, % 75 büyükbaş; % 100 büyükbaş şeklindedir. Bu karışımlar 2 ana başlangıç KOİ değerine ayarlamıştır; 12.000 ve 53.500 mg/L Başlangıç KOİ konsantrasyonu, besin ve eser element ilavesi, mikrobiyel adaptasyon ve fermantasyon sıcaklığının etkileri incelenmiştir. Toplam KOİ giderim değeri 12.000 başlangıç değeri için % 32-43,3 ve 53.500 başlangıç değeri için % 37,9-50 olarak bulunmuştur. Biyogaz verimleri 12.000 ve 53.500 başlangıç değerleri için sırasıyla 180-270 ve 223-368 mL/g.KOİ.eklenen olduğu gözlenmiştir. Broiler tavuk gübresinin oranın artmasıyla biyogaz veriminin yüksek KOİ başlangıç değeri için düştüğü sonucuna varılmıştır [35].

G. Bujoczek ve arkadaşlarının çalışmasında yüksek kuru maddeli tavuk gübresinin kesikli havasız çürütme prosesinde denemeleri yapılmıştır. Farklı taze gübre ve aşı oranlarında farklı toplam kuru madde oranlarına ulaşılarak 35,3 $^{o}$C'de çalışılmıştır. Fermantörün yüksek yükleme oranlarında metan üretme veriminin düştüğü kayıt edilmiştir. % 10 katı madde oranlarında prosesin halen etkin olduğu gözlenmiştir. Metanogenesizin serbest amonyak konsantrasyonunun 250 mg/L değerine kadar çalışabildiği ve organik azot giderim oranının % 62,6 ile % 80,3 aralığında değiştiği raporlanmıştır [36].

A. R. Webb ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, laboratuvar ölçekli biyogaz üretim sisteminde 35 $^{o}$C'de tavuk gübresi % 1, % 2, % 4, % 6, % 7 ve %10 kuru madde oranlarında ve 29 ve 14 günlük bekletme sürelerinde denenmiştir. Biyogaz verimi % 4-6 kuru madde oranında 0,41-0,44 $m^3$/kg.OKM eklenen değerlerine, amonyum iyonu konsantrasyonu 1.750-2.730 mg/L ve amonyak değeri 140 mg/L değerlerine ulaşılmıştır. Amonyum iyonu konsantrasyonunun 4.275 mg/L(amonyak

konsantrasyonu 435 mg/L) değerinde gaz üretim verimin maksimum değerlere göre yaklaşık % 10 oranında azaldığı belirtilmiştir. Çalışmadaki metan oranları % 58,6'dır. Ancak literatürde başka bir bilinen de azot inhibasyonunun serbest amonyaktan kaynaklandığıdır. Bu çalışmada sıcaklık ve pH'a bağlı serbest amonyak cinsinden bir veri çalışması yapılmamıştır [37].

Owamah ve diğerleri tavuk gübresini Cymbopogon citratus (limon otu) ile kofermantasyona tabi tutmuşlardır. Çalışmada tavuk gübresi ve Cymbopogon citratus ayrı ayrı ve birlikte 30 günlük periyotlar dahilinde mezofilik şartlarda denenmiştir. Sonuçlara göre sadece tavuk gübresi 1,8 L/kg/gün, sadece Cymbopogon citratus 1 L/kg/gün ve birlikte 1,3 L/kg/gün biyogaz üretmiştir. Buna karşın metan oranları sırasıyla % 41,71, % 71,95 ve 66,20 olmuştur. Çalışmada tavuk gübresinin enerji bitkileri ile kofermantasyonunun metan üretim miktarını arttırdığı sonucuna varılmıştır [38].

Wagner ve diğerleri literatürde çok araştırılmamış olan azot kaynaklarının oksijensiz çürütme proseslerine etkisi üzerine çalışmışlardır. Literatürde azot kaynaklarıının bazı limitleyici etkileri olduğu ve aynı zamanda metanojenik arkeaların tarafından üretilen metan için de besin kaynağı olduğu bilinmektedir. Çalışmada kompleks azot kaynakları maya özütü ve casamino asitlerinin 600 mL/mol.azot değeri ile en yüksek metan üretimine sahip oldukları tespit edilmiştir. 1.400 mL/mol.azot değeri ile L-arginine'nin en yüksek metan üretimine sahip olduğu gözlenmiştir. Üstelik karbon içeriği ve dolayısıyla C/N oranı, kullanılan azot kaynaklarından metan üretimi için sadece küçük bir etkiye sahip olduğunu gösterilmiştir [39].

Abouelenien ve arkadaşlarının tavuk gübresi ile yaptığı çalışma üretilen biyogaz içerisinden amonyağın uçurulması üzerinedir. Azot sıyırma prensibi ile biyogazın içerisindeki amonyak alınmış ve biyogaz reaktöre geri basılmıştır. Sülfürik asit içerisinde yıkanan biyogazın geri besleme işlemi pH 8-9 aralığında iken başlatılmıştır. Bu metod ile toplam azotun % 80'i amonyağa dönüştürülmüş ve üretilen amonyağın % 82'si uzaklaştırılabilmiştir. Başlangıç pH seviyesi 8 olan kesikli sistem çalışmada 55 $^{o}$C'de 157 mL/g.OKM metan üretimi 1:1 oranında besleme ile elde edilebilmiştir. Çalışmada reaktör içerisindeki amonyak konsantrasyonu 2 g.N/kg.hammadde seviyelerinden aşağıda tutulabilmiştir [40].

Li ve arkadaşları tavuk gübresinin mısır koçanı ile birlikte fermantasyonu üzerine çalışmışlardır. 3 g.oKM/L organik yükleme oranındaki denemelerede kuru madde oranı % 12, C/N azot oranı 20 olarak ayarlanmış ve bekletme süresi 30 gün olarak belirlenmiştir. Metan üretimi 281 ± 12 mL/g.OKM.eklenen olarak belirlenmiştir. Organik yükleme oranı 4 g.OKM/L'ye çıkarıldığında ise metan üretimi 223 ± 7 mL/g.OKM.eklenen değerine gerilediği kaydedilmiştir [41].

Braeutigam ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada reaksiyon zamanının ve ultrasonik genliğin biyogaz üretimine ve metan oranına etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla tavuk gübresi sulu çözelti haline getirilip ses dalgalarına maruz bırakılmıştır. En iyi sonuçlara yüksek genlik ve yüksek reaksiyon süresi değerlerinde ulaşılmıştır ve biyogaz üretimi % 41 artırılabilmiştir. Ayrıca, metan oranı yine % 70,4 değerine kadar artırılabilmiştir. Böylece metan üretim hızı % 46 arttırılabilmiştir. Bu değerlere ulaşılırken dışarıdan verilecek ekstra ses enerjisi miktarı 0,08-0,25 kWh/kg.OKM'dir. Çalışmada ultrasonik ses dalgalarının doğal hidrolize göre net enerji üretiminde arttırıcı etkisi olduğu sonucuna varılmıştır [42].

Jianga ve arkadaşlarının proteince zengin atık sularda yapmış oldukları çalışmada üretilen termofilik sistemde üretilen biyogazı yıkayarak resirküle etmişlerdir. Denemelerde biyogaz üretiminin oldukça arttırıldığı gözlenmiştir. 4 ve 3 g.OKM/L/gün gibi yüksek organik besleme oranlarında dahi yüksek biyogaz üretimi elde edilmiştir. Çalışmadaki C/N oranı 9-11,4 aralığındadır [43].

Walker ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada anaerobik fermantörlerde yemek atıklarının fermantasyonunda azot sıyırma yönteminin fizibilitesi incelenmiştir. Çalışmada fermantasyon sonrası sıvıdan (digestat) amonyağın ayırılabileceği ve ayırımın toplam azot konsantrasyonu cinsinden 1. dereceden kinetik izlediği bulunmuştur. Bu deneylerde elde kinetik verileri kullanarak bir anaerobik sistemin amonyak sıyırma ile entegrasyonunun farklı konfigürasyonlar için modellenebilir olduğu tespit edilmiştir. 4 farklı senaryo tanımlanmıştır; fermantasyon öncesi, fermantasyon esnasında, fermantasyon sonrasında ve yan akımda. Model, fermantasyon esnasında amonyak ayırmanın fermantör çerisindeki azotun uzaklaştırılmasında geniş organik yükleme aralığında en uygun değeri verdiği, ancak

bu çalışmaya ek farklı senaryolarda yeni çalışmaların yapılarak gerekli doğrulamanın yapılması gerektiği kanaatine varılmıştır [44].

Literatür incelendiğinde; çalışmaların daha çok hammaddelerin birim miktarlarına karşılık biyogaz üretme potansiyellerinin belirlenmesi, biyogaz üretim sürecini etkileyen parametreler ve bu parametrelerin sınır değerlerinin belirlenmesi, çeşitli hammaddelerin farklı oranlarda karıştırılarak karışımın biyogaz üretim miktarına ve sürecine etkileri gibi hedeflere yönelik olduğu görülmektedir. Bu elde edilen veriler endüstriyel tip bir biyogaz tesisinin tasarımı için temel teşkil etmiş ve yıllardır kullanıla gelmiştir. Ancak, özellikle sadece tavuk gübresinin kullanılabileceği bir tesisin tasarımında kullanılabilecek, azotun sistemin denge şartlarını bozmayacak (inhibasyon yaratmayacak) sınır değerlerinde en uygun demineralizasyon oranının tespitine yönelik ve bu oranın kullanılarak hammadde azot oranına bağlı reaktör içi azot seviyesinin hesaplanabileceği bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez kapsamında farklı yükleme oranlarında tavuk gübresi beslemesi ile yapılacak bir dizi deney sonucunda maksimum tavuk gübresi besleme oranının bulunması ile tavuk gübresinin azot değerine bağlı olarak değişebilecek bu oranın hesaplanabileceği bir yöntem geliştirme hedefine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

# 2. MALZEME ve YÖNTEM

## 2.1. Malzeme

Denemelerde kullanılan malzeme (hammadde) yumurtacı tavuk gübresidir. Yumurtacı tavuk gübresi yumurta üretmek için yetiştirilen tavuk işletmelerinden çıkan dışkıdır. Ülkemizde bulunan yumurtacı tavuk tesisleri genellikle 3 katlı bantlar halindedir. Her katta konuşlandırılan tavuklardan çıkan dışkılar bir banda düşmekte ve bant sayesinde taze olarak ve herhangi bir yabancı madde karışmadan toplanabilmektedir. İşletmenin işleyişine göre maksimum 3 günlük sürelerde dışkılar kümesin dışındaki toplama istasyonuna çekilmektedir. Hammaddenin fiziksel özelliklerini bu bantlarda bekleme süreleri etkilemektedir. Kümesler içerisinde havalandırma amaçlı çalışan fanlar dışkının kurumasına sebebiyet vermektedir. Bu sebeple kümeste daha uzun süre bekleyen atıklar kuru madde oranı açısından daha yüksek değere sahip olmaktadır. Denemelerde kullanılan tavuk gübresi 1 günlüktür (bir önceki toplanma zamanından geçen süre).



Şekil 2.1.Yumurtacı tavuk işletmesi

## 2.2. Analiz Metotları

Laboratuvar çalışmalarında yapılan analizler ve metotları aşağıda verilmiştir. Analizler Karabük Üniversitesi laboratuvarlarında yapılmıştır.

Kuru madde analizi;

SM 2540 D standardına uygun olarak yapılmıştır. Standarda göre malzemeler öncelikle tartılmakta ve 105 $^{o}$C'lik etüvde nemi uçurulduktan sonra tekrar tartılmakta ve aradaki ağırlık farkından kuru madde oranı hesaplanmaktadır.




Şekil 2.2. Etüv

Uçucu kuru madde analizi;

SM- 2540 B standardına uygun olarak yapılmıştır. Standarda göre kuru madde oranı tespit edilmiş malzemeler etüvden alındıktan sonra 550 $^{o}$C'deki kül fırınına konulmaktadır. Kül fırınında ağırlığı değişmeyene dek (yaklaşık 1 gün) bekletilen malzemelerin kül fırını öncesi ve sonrasındaki ağırlık farkından uçucu kuru madde oranı hesaplanmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken konu verilen uçucu kuru madde oranının kuru madde oranı üzerinden veriliyor oluşudur.

Örnek kuru madde ve uçucu kuru madde hesabı;

Kuru madde oranı % 20 uçucu kuru madde oranı % 70 olarak verilen bir 100 g.'lık bir malzemenin;

$$\text{Kuru madde miktarı (g)} = \text{Madde miktarı (g)} \times \frac{\text{Kuru madde oranı (\%)}}{100}$$

$$\text{Kuru madde miktarı (g)} = 100\ \text{(g.)} \times \frac{20\ (\%)}{100} = 20$$

$$\text{Uçucu kuru madde miktarı (g)} = \text{Kuru madde miktarı (g)} \times \frac{\text{OKM oranı (\%)}}{100}$$

$$\text{Uçucu kuru madde miktarı(g)} = 20\text{(g)} \times \frac{70\ (\%)}{100} = 14$$




Şekil 2.3. Kül fırını

Elementel analiz;

ASTM D 5373 standardına uygun olarak yapılmaktadır. Öncelikle kurutularak nemi uçurulan malzemeler elementel tayin cihazına verilmektedir. Elementel tayin cihazında elde edilen veriler kuru bazda okunmaktadır. Dolayısıyla verilen yüzdesel değerler kuru bazdadır ve yaş ürünün kuru madde oranı üzerinden hesaba katılmalıdır.

Test ve analizlerin yapıldığı Karabük Üniversitesi laboratuvarına ait görünüm Şekil 2.4'te verilmiştir.




Şekil 2.4. Karabük Üniversitesi laboratuvarı

## 2.3. Analiz Sonuçları

Denemelerde kullanılan tavuk gübresinde kuru madde, uçucu kuru madde, elementel analizler; Karbon, azot, hidrojen, oksijen, kükürt ve kül, yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Tavuk gübresi analiz sonuçları

| Analiz Adı | Sonuçlar | Birim | Metot |
|---|---|---|---|
| Toplam Kuru Madde | 23,86 | % | SM 2540 D |
| Toplam Uçucu Kuru Madde | 73,56 | % | SM- 2540 B |
| C* | 33,53 | % | ASTM D 5373 |
| H* | 3,68 | % | ASTM D 5373 |
| N* | 8,89 | % | ASTM D 5373 |
| O** | 21,51 | % | ASTM D 5373 |

Tablo 2.1.(Devam) Tavuk gübresi analiz sonuçları

| Analiz Adı | Sonuçlar | Birim | Metot |
|---|---|---|---|
| S* | 0,23 | % | ASTM D 5373 |
| Kül* | 27,44 | % | ASTM D 5373 |
| Sodyum (Na)* | 0,74 | % | ICP |
| Bakır (Cu)* | 58,02 | ppm | ICP |
| Demir (Fe)* | 43,05 | ppm | ICP |
| Çinko (Zn)* | - | ppm | ICP |
| Mangan (Mn)* | 9,01 | ppm | ICP |
| Klor(Cl)* | 0,07 | % | Titrimetrik |
| Magnezyum (Mg)* | 1,32 | % | ICP |
| Nikel (Ni)* | 0,10 | ppm | ICP |
| Kadmiyum (Kd)* | 4,20 | ppm | ICP |

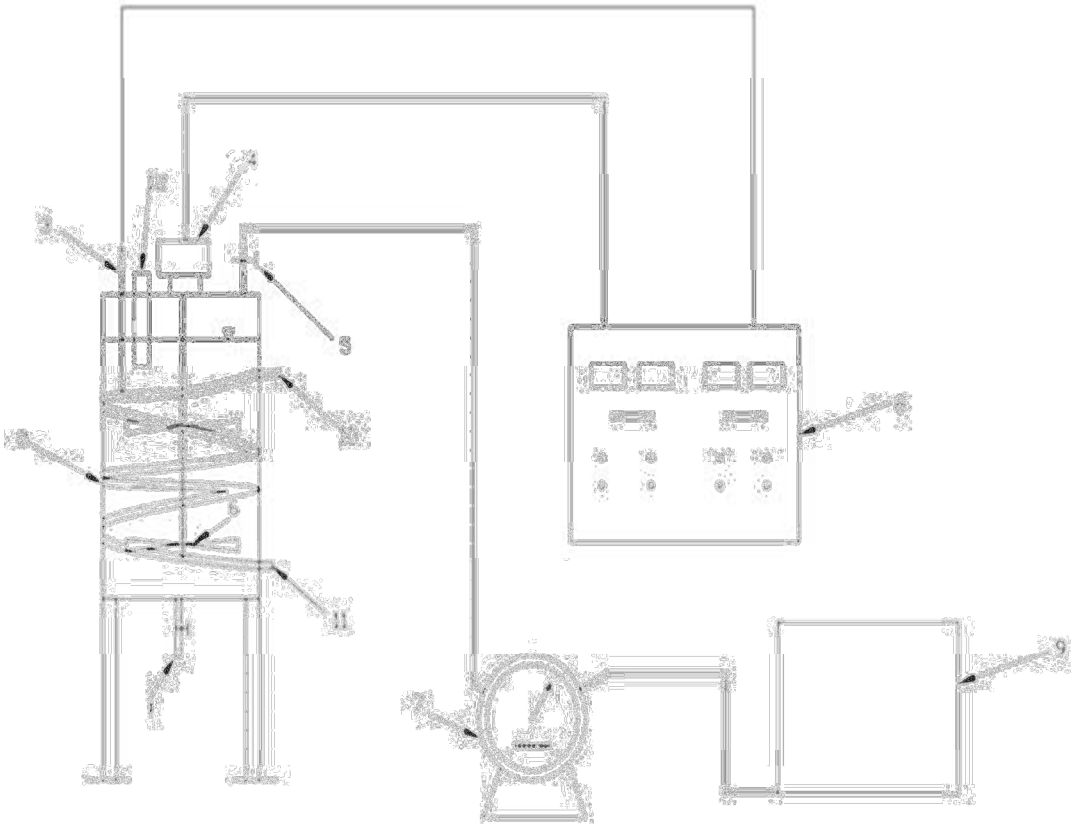
*Kuru madde miktarı üzerinden

## 2.4. Deney Düzeneği

Tezin amacına yönelik biyogaz denemelerinin yapılacağı deney düzeneği hazırlanmıştır. Deney düzeneği hem kesikli hem de sürekli olarak çalışabilen reaktörler, besleme üniteleri, sıcaklık kontrol sistemi, gaz ölçerler ve gaz deposundan oluşmaktadır. Kurulan sisteme ait çizim Şekil 2.5.'de ve görünüm Şekil 2.6.'daverilmiştir.

Şekil 2.5.'deki reaktörlerden 3 set hazırlanmıştır. Her bir reaktör 15 l hacimlidir. 12 nolu yükleme-numune alma bölümünden herhangi bir gaz kaçışı olmadan malzeme ilavesi ve malzeme alımı mümkündür. Sistemde ayrıca 1 nolu tahliye vanası mevcuttur. Sistem tamamen boşaltılmak istendiğinde bu vana kullanılmaktadır. Bu deney düzeneklerinde sıcaklık ve günlük gaz üretim değerleri okunabilmektedir. Çalışma şartlarına göre reaktörlerin içerisindeki sıcaklığı sabit tutacak otomatik bir ısıl sistem mevcuttur. 3 nolu termokupl ünitesinden okunan sıcaklık değeri harici bir panoya (8 nolu kontrol panosu) aktarılmaktadır. Bu panoda ayarlanan set değerine göre alınan komut ısıl sisteme aç-kapa şeklinde sinyal olarak aktarılmakta ve sıcaklık kontrolü sağlanmaktadır. Reaktörlerin içerisindeki karıştırıcıların dönme hızı ve

çalışma zamanı ayarları yine kontrol panosundan yapılabilmektedir. Üretilen gaz 7 nolu gaz sayacından geçerek miktarı okunmakta ve 9 nolu gaz depolama haznesinde depolanmaktadır. Üretilen gazın kompozisyonu bu gaz depolama ünitesinden alınan numunenin analizi ile mümkündür. Bunlara ilave olarak sistem hem kesikli hem de sürekli olarak çalıştırılabilmektedir.



Şekil 2.5. Biyogaz deney düzeneği

1: Reaktör Tahliye Vanası, 2: Fermantasyon Haznesi, 3: Termokupl, 4: Motor-Redüktör, 5: Gaz Çıkış Vanası, 6: Karıştırıcı, 7: Gaz Sayacı, 8: Kontrol Panosu, 9: Gaz Depolama Haznesi, 10: Isıtma Suyu Girişi, 11: Isıtma Suyu Çıkışı, 12: Yükleme-Numune Alma Kısmı



Şekil 2.6. Biyogaz deney düzeneği



Şekil 2.7. Biyogaz deney düzeneği karıştırıcıları

Çalışma süresince aşağıdaki parametreler ölçülerek kayıt edilmiştir;

pH,

Sıcaklık,

Günlük gaz üretim miktarı,

Biyogaz içerik yüzdeleri,

Toplam uçucu yağ asitleri,

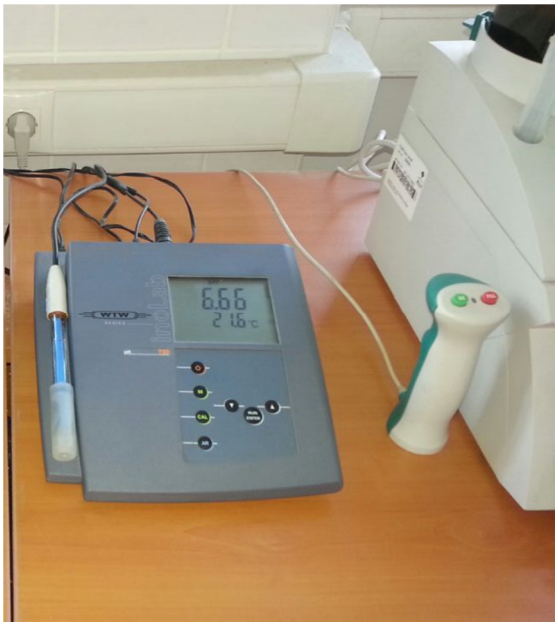
Kuru madde oranları,

Uçucu kuru madde oranları,

Toplam azot,

Amonyum azotu,

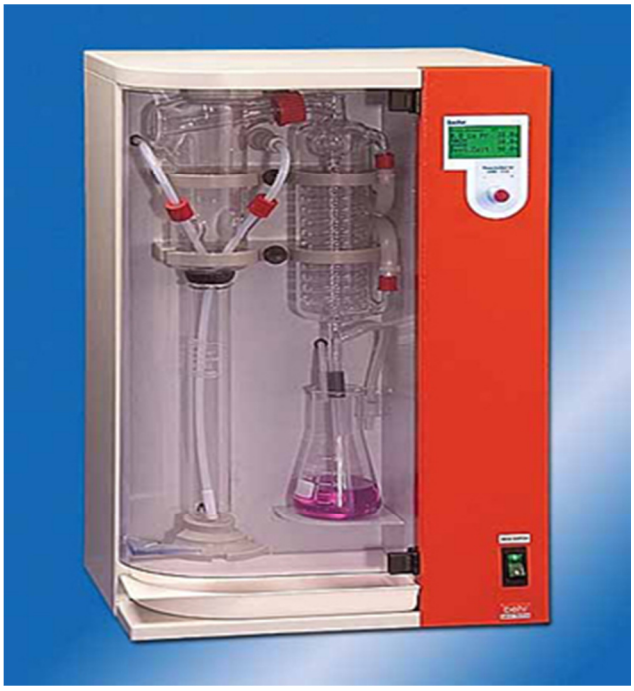
Denemeler süresince pH ölçümleri her gün reaktör içerisinden alınan numunede cam uçlu proba sahip tezgâh üstü tip laboratuvar tipi pHmetre ile ölçülmüştür. Ölçüm hassasiyeti 0,005 ve ölçüm aralığı (-2) - (20) olan pHmetrede ölçülen değerler günlük olarak kayıt edilmiştir.




Şekil 2.8. pH metre

Denemelerde reaktör içi azot değerleri amonyum iyonu ($NH_4$-N) cinsinden yine besleme sonrası alınan numuneden analiz edilmiştir. Alınan numuneler SM 4500 $NH_3$ B, C standardına göre otomatik distilasyon ve titrasyon yöntemine dayalı

geliştirilmiş KJELDHAL sistemi azot tayin cihazında analize tabi tutulmuştur. Kullanılan cihaz 0,01 ppm hassasiyetle azot tayini yapabilmektedir.



Şekil 2.9. KJELDHAL sistemi azot tayin cihazı

Denemelerde ölçülen toplam uçucu yağ asidi değeri spektrofotometrik yöntem ile ölçülmüştür. Hach Lange marka DR3900 model spektrofotometrede toplam yağ asidi kitleri ile analizler gerçekleştirilmiştir.




Şekil 2.10. Spektrofotometre

Biyogaz üretim miktarları, biyogaz debisini hassas bir şekilde okuyabilen Ritter marka laboratuvar tipi gaz sayaçları kullanılarak günlük olarak kayıt edilmiştir. Her gün hammadde besleme işlemi öncesinde sayaçta görülen değerler okunarak bir önceki gün okunan değerden çıkarılmış ve günlük üretilen gaz miktarı belirlenmiştir.




Şekil 2.11. Ritter marka laboratuvar tipi gaz sayacı

Biyogaz metan oranları taşınabilir metan tayin cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Reaktör içerisinden alınan gaz GeoTech marka GA2000plus model taşınabilir biyogaz analizörüne gönderilerek ölçülen değerler kayıt edilmiştir.



Şekil 2.12. Metan tayin cihazı

# 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

## 3.1. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar mezofilik şartlarda sıcaklık 37-38 $^{o}$C çalışma aralığında yarı kesikli olarak yapılmıştır. Bir biyogaz reaktöründen alınan aşı 37 $^{o}$C'de 1 hafta süreyle stabil hale getirilerek beslemeler başlatılmıştır. Organik yükleme oranı 0,5 g.OKM/L.gün olacak şekilde ayarlanan besleme miktarı günlük olarak reaktöre beslenmiş ve aynı miktardaki malzeme reaktörden geri alınmıştır. Denemeler aynı reaktörde sırasıyla 0,5 g.OKM/L.gün olacak şekilde arttırılarak devam edilmiştir. Denemelerde sıcaklık, pH, günlük olarak üretilen gaz miktarları ve metan oranları kayıt edilmiştir. Başlangıçta, her organik yükleme artışlarının başında ve sonunda kuru madde ve uçucu organik madde miktarları ile toplam azot ve amonyum iyonu konsantrasyonları ölçülmüştür. Haftalık bazda uçucu yağ asidi miktarları ölçülerek kayıt edilmiştir. Karıştırıcı hızı 3 devir/dakika olarak set edilmiş ve denemeler süresince sabit tutulmuştur. Karıştırıcılar her 15 dakikada 5 dakika süresince çalıştırılmıştır.

### 3.1.1. Organik yükleme oranı 0,5 olan denemeler

Organik yükleme oranı 0,5 g.OKM/L.gün olarak denemeler yapılmıştır. Reaktörlere yapılan beslemelere ait özellikler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Organik yükleme oranı 0,5-besleme özellikleri

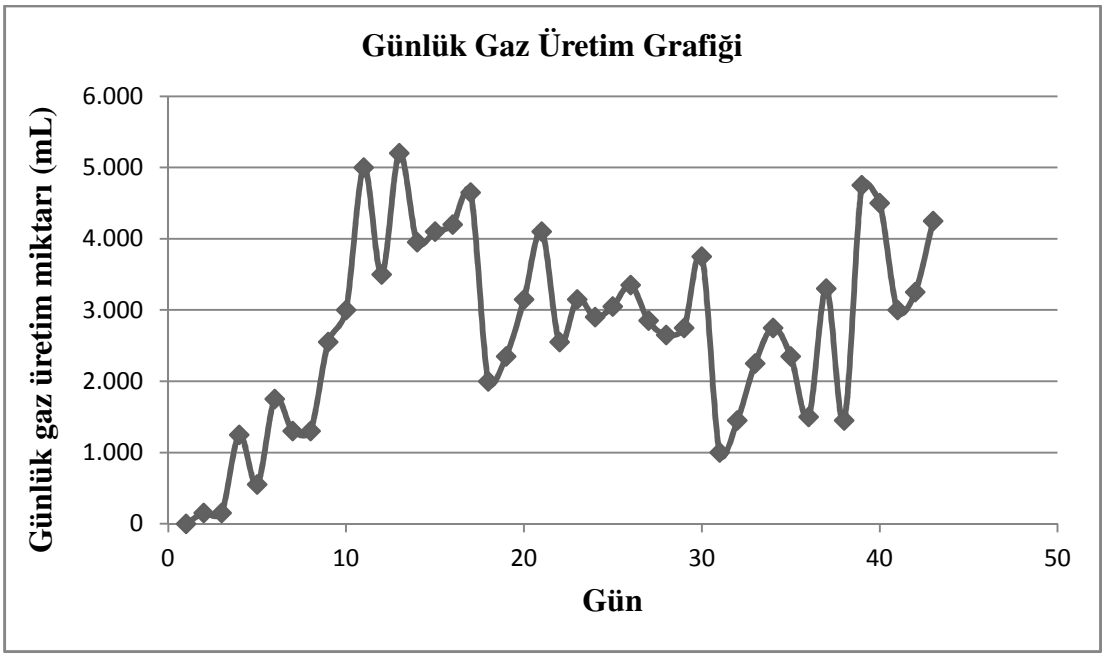
| Parametre | Değer |
|---|---|
| Deneme gün sayısı | 45,00 |
| Br (g.OKM /L.gün) | 0,50 |
| Günlük besleme miktarları (g/gün) | 28,50 |
| Günlük organik besleme miktarları (g.OKM) | 5,00 |
| Reaktör etkin hacmi (L) | 10,00 |

Deneysel çalışma süresince elde edilen veriler Tablo 3.2'de özetlenmiştir.

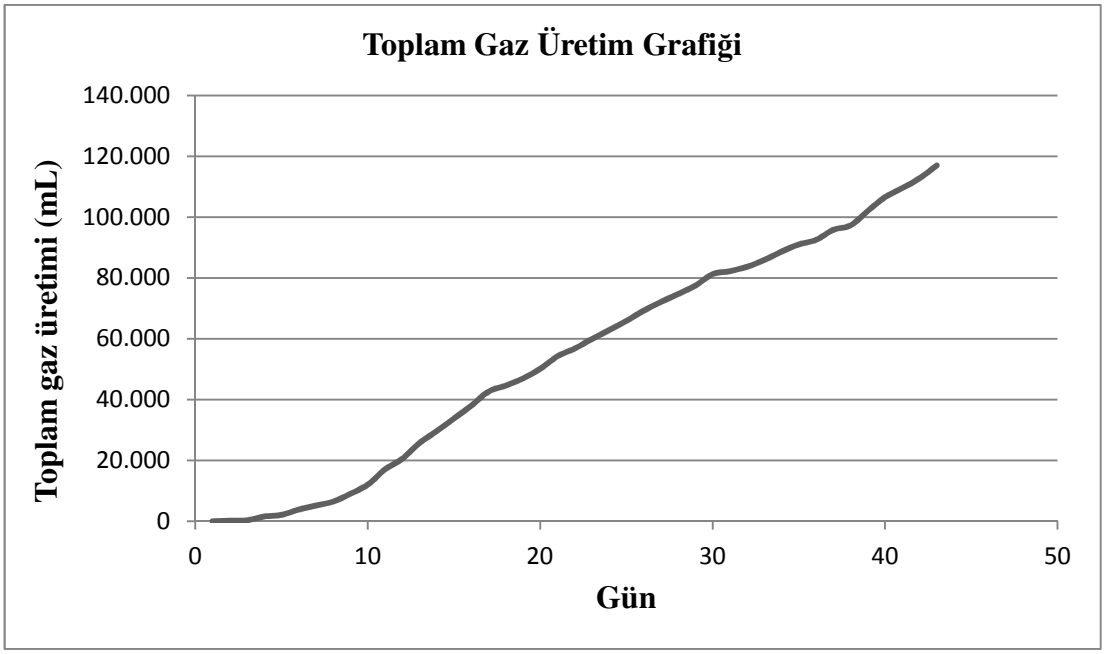
Tablo 3.2. Organik yükleme oranı 0,5-biyogaz üretim miktarları

| Parametre | Değer |
|---|---|
| Ortalama günlük gaz üretimi (mL/gün) | 2.720,00 |
| Ortalama günlük metan üretimi (mL/gün) | 1.523,20 |
| Biyogaz Potansiyeli (mL/g.yüklenen) | 95,47 |
| Biyogaz Potansiyeli (mL/g.yüklenen.OKM) | 544,00 |
| Biyometan Potansiyeli (mL/g.yüklenen) | 53,46 |
| Biyometan Potansiyeli (mL/g.yüklenen.OKM) | 304,64 |
| Metan oranı (%) | 56,00 |

Denemeler sonucunda elde edilen günlük gaz üretim miktarları ve toplam gaz üretim miktarları grafikler halinde Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de verilmiştir.



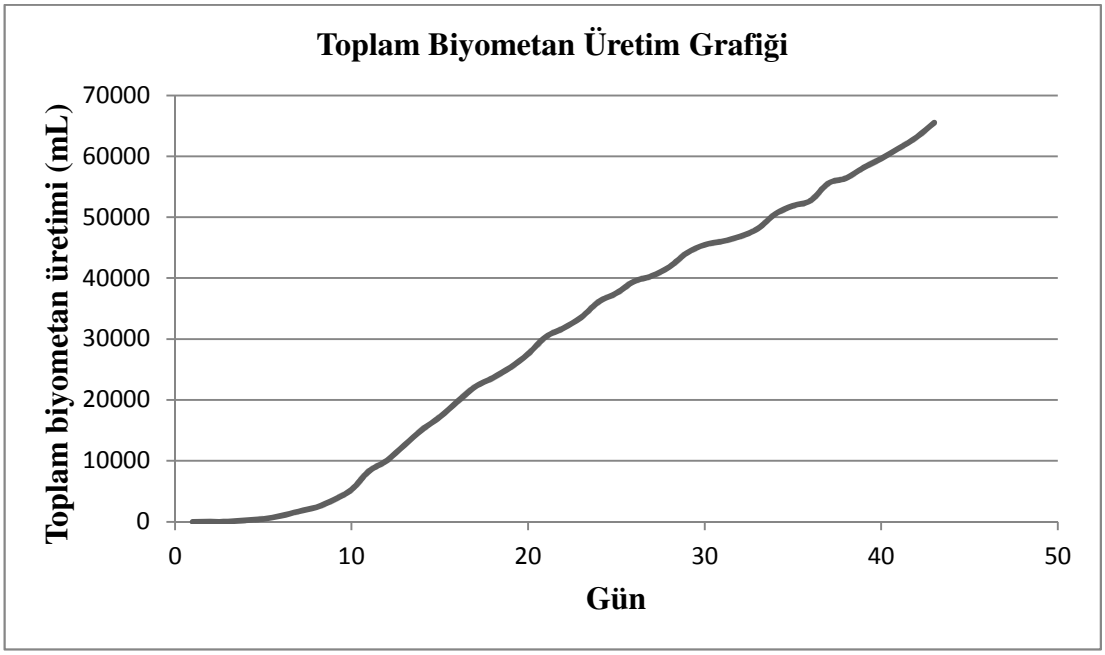

Şekil 3.1. Organik yükleme oranı 0,5-günlük gaz üretim grafiği



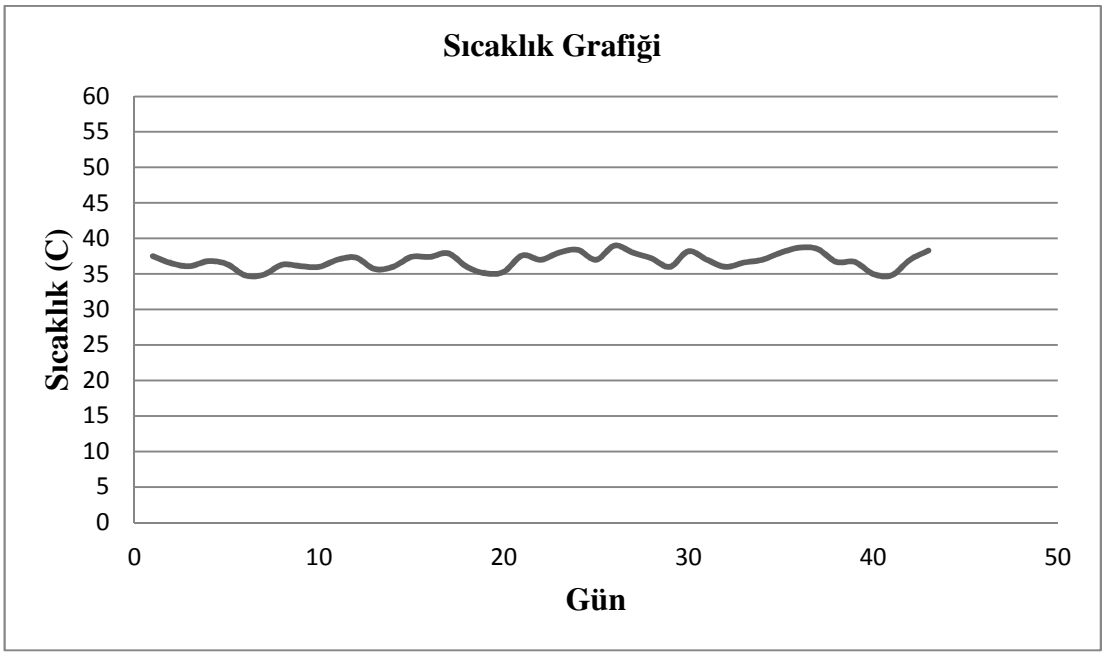

Şekil 3.2. Organik yükleme oranı 0,5-toplam gaz üretim grafiği

Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de sürekli artan bir günlük biyogaz üretimi gözlenmiştir. Beslemenin düşük yükleme oranlarında günlük biyogaz üretim miktarı ve biyogaz potansiyeli git gide artmaktadır. Ancak, etkin reaktör hacmi başına üretilen biyogaz miktarı düşük kalmaktadır. Bu sebeple organik yükleme oranının mümkün olduğunca yüksek olması reaktör hacminin daha etkin kullanılmasını sağlamaktadır. Diğer bir yandan organik yükleme miktarı sürekli olarak arttırılamaz. Bunun sebebi organik yükleme miktarı artışına karşın doğru orantılı bir biçimde biyogaz üretim miktarının artmayışıdır. Özellikle de tavuk gübresi ile yapılacak çalışmalarda organik yükleme artışına karşılık biyogaz üretim miktarı artışının diğer azot miktarı düşük hammaddelere göre daha düşük organik yüklemelere karşılık geleceği beklenmektedir. Bu bilgiler ışığında denemeler bir sonraki organik yükleme oranlarına geçilerek sürdürülmüştür.

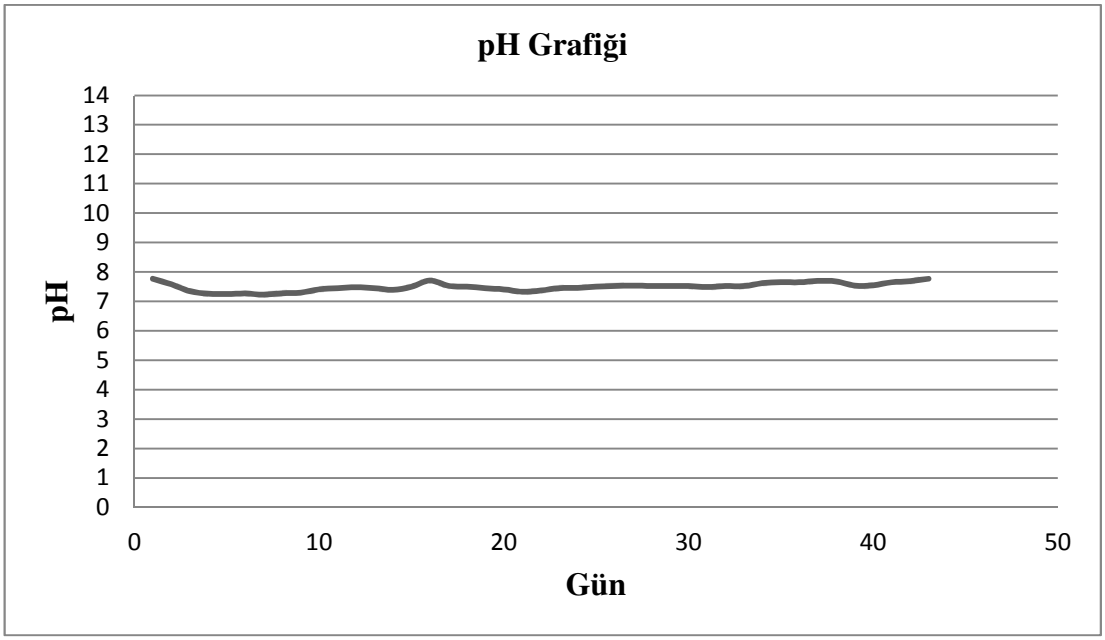
Biyometan üretim grafiği en az biyogaz üretim grafiği kadar önemlidir. Biyogazın içerisinde enerji içeriği olan bileşen metan olması sebebiyle sadece metan miktarına göre çizilen bu grafik aynı zamanda enerji açısından ne kadar değerli bir dönüşüm yapıldığının göstergesidir. Bu sebeple tüm denemelerde biyogaz üretiminin yanında biyometan üretim grafikleri de verilmiştir. Şekil 3.3'deki biyometan üretim grafiği biyogaz üretim grafiğine paralel bir artış göstermiştir.




Şekil 3.3. Organik yükleme oranı 0,5-toplam biyometan üretim grafiği

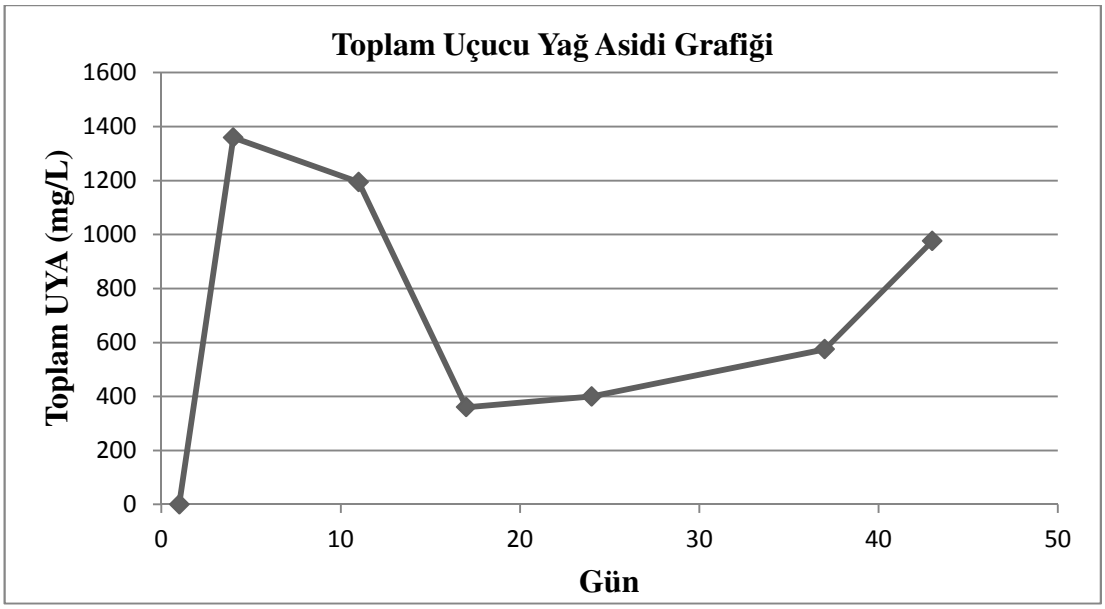



Şekil 3.4. Organik yükleme oranı 0,5-günlük reaktör içi sıcaklık grafiği



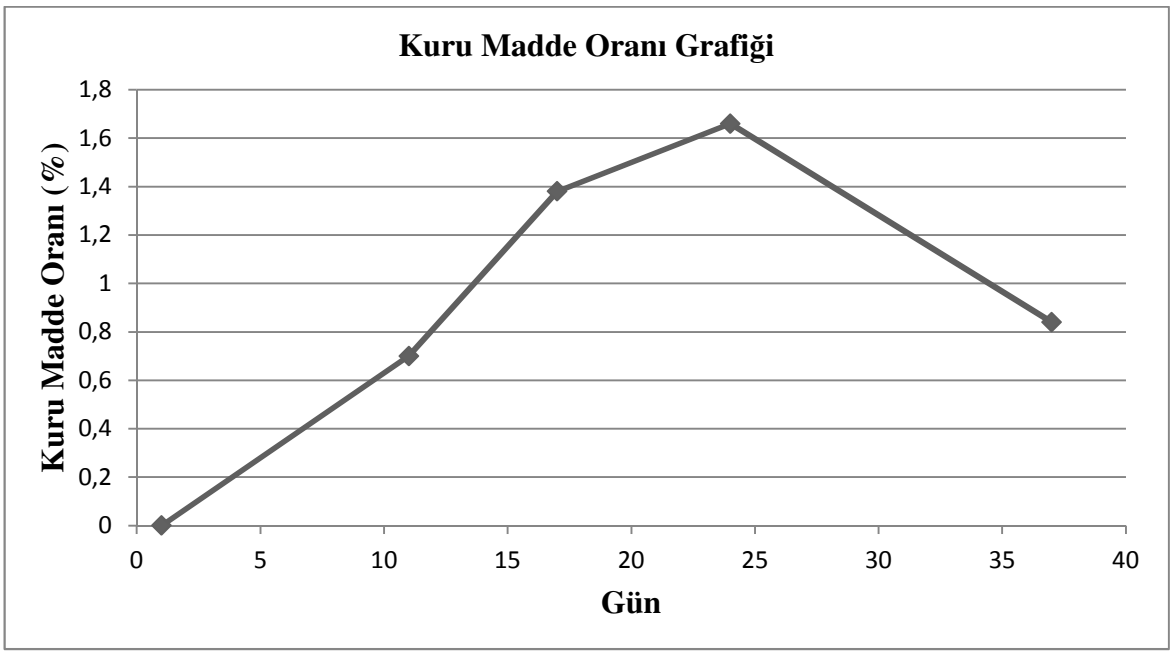

Şekil 3.5. Organik yükleme oranı 0,5-günlük reaktör içi pH grafiği

Denemelerde pH seviyesindeki artış ve azalışlar sürekli gözlenmiş ve kayıt altına alınmıştır. Bir anaerobik fermantörde bakteri faaliyetlerini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi pH'dır. pH' daki değişmeler bakteri popülasyonunu dolayısıyla biyogaz üretimini etkilemektedir. Bu kapsamda Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 incelendiğine mezofilik şartlarda ve stabil bir pH seviyesinde çalışıldığı görülebilmektedir.




Şekil 3.6. Organik yükleme oranı 0,5-günlük reaktör içi toplam uçucu yağ asidi grafiği

Şekil 3.6'daki grafik incelendiğinde toplam uçucu yağ asidi miktarının reaktör içerisinde metan bakteri üremesi sağlanana dek artış gösterdiği gözlenmiştir. İlerleyen günlerde reaktör içerisindeki kuru madde oranı arttıkça uçucu yağ asidi açısından uygun çalışma seviyeleri olan 1000 mg/L mertebelerine yaklaşılmıştır.




Şekil 3.7. Organik yükleme oranı 0,5-günlük reaktör içi kuru madde oranı grafiği

Şekil 3.7'deki kuru madde oranı grafiği reaktör içerisindeki kuru madde oranın değişimini göstermek amacıyla verilmiştir. Denemeler ilerledikçe kuru madde oranın artması organik madde yükleme oranının artmasından dolayıdır.

### 3.1.2. Organik yükleme oranı 1 olan denemeler

Organik yükleme oranı 1 g.OKM/L.gün olarak denemeler yapılmıştır. Reaktörlere yapılan beslemelere ait özellikler Tablo 3.3'te verilmiştir. Günlük 57 g tavuk gübresi reaktöre beslenmiş ve bir o kadar malzeme reaktör içerisinden alınmıştır. Aynı miktardaki besleme işlemlerine günlük olarak 26 gün boyunca devam edilmiştir. 26. günün sonunda ara verilmeden bir sonraki organik yükleme oranı olan 1,5 g.OKM/L.gün denemelerine geçilmiştir.

Tablo 3.3**.** Organik yükleme oranı 1-besleme özellikleri

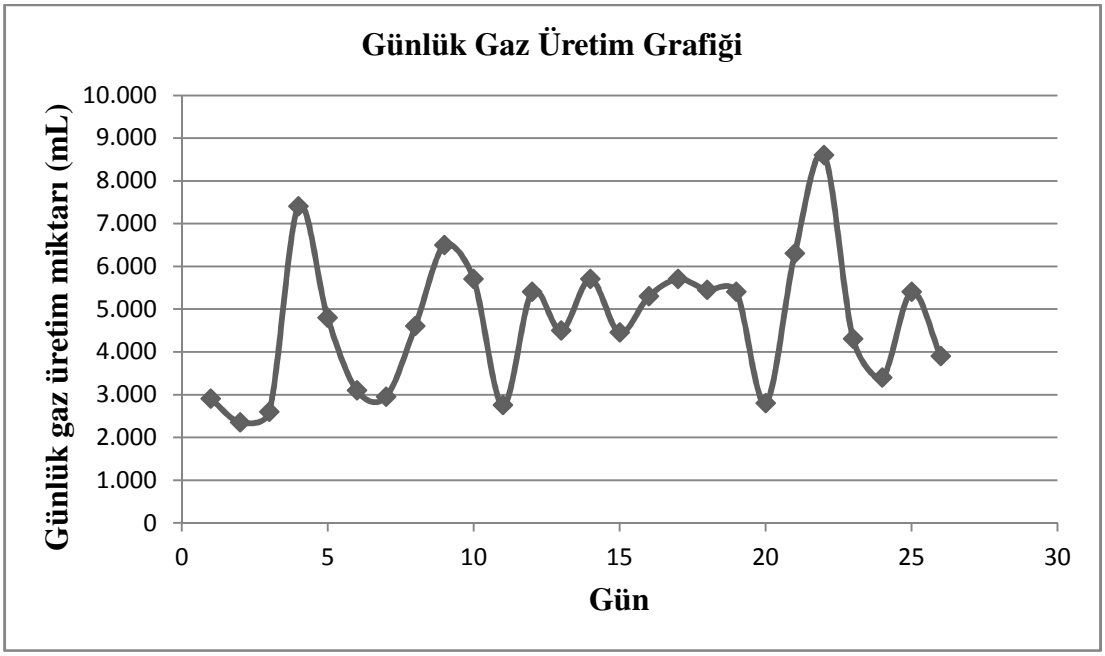
| **Parametre** | **Değer** |
|---|---|
| Deneme gün sayısı | 26,00 |
| Br (g.OKM/L.gün) | 1,0 |
| Günlük besleme miktarları (g/gün) | 57,00 |
| Günlük organik besleme miktarları (g.OKM) | 10,00 |
| Reaktör etkin hacmi (L) | 10,00 |

Deneysel çalışma süresince elde edilen veriler Tablo 3.4'te özetlenmiştir.

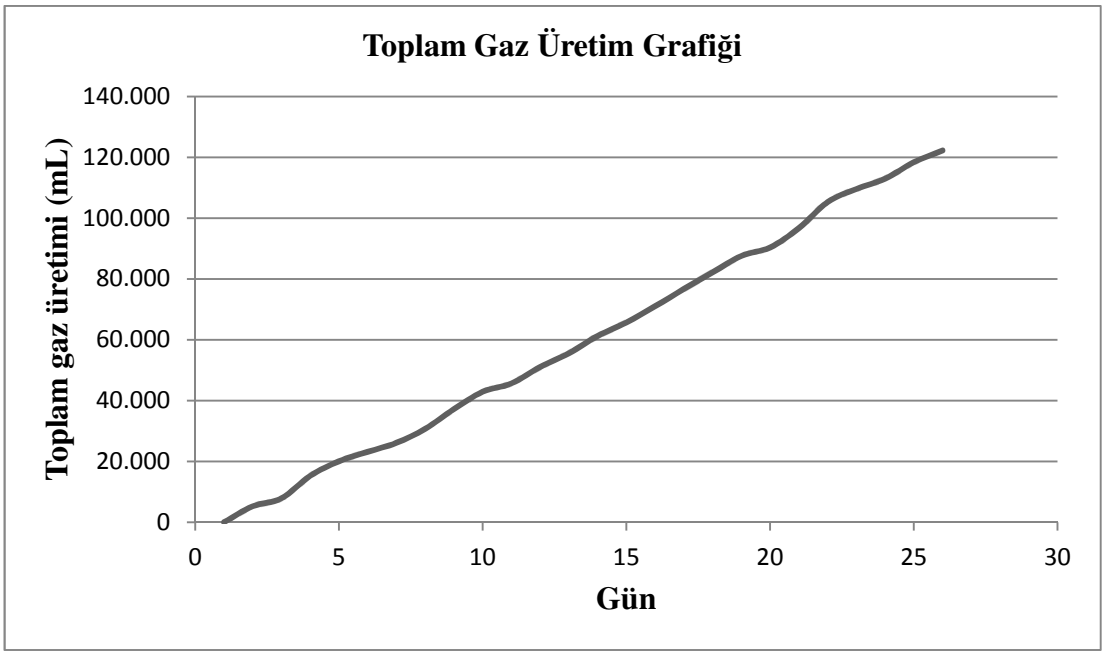
Tablo 3.4. Organik yükleme oranı 1-biyogaz üretim miktarları

| **Parametre** | **Değer** |
|---|---|
| Ortalama günlük gaz üretimi (mL/gün) | 4.700,00 |
| Ortalama günlük metan üretimi (mL/gün) | 2.820,00 |
| Biyogaz Potansiyeli (mL/g.yüklenen) | 82,50 |
| Biyogaz Potansiyeli (mL/g.yüklenen.OKM) | 470,00 |
| Biyometan Potansiyeli (mL/g.yüklenen) | 49,50 |
| Biyometan Potansiyeli (mL/g.yüklenen.OKM) | 282,00 |
| Metan oranı (%) | 60,00 |

Denemeler sonucunda elde edilen günlük gaz üretim miktarları ve toplam gaz üretim miktarları grafikler halinde Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir.

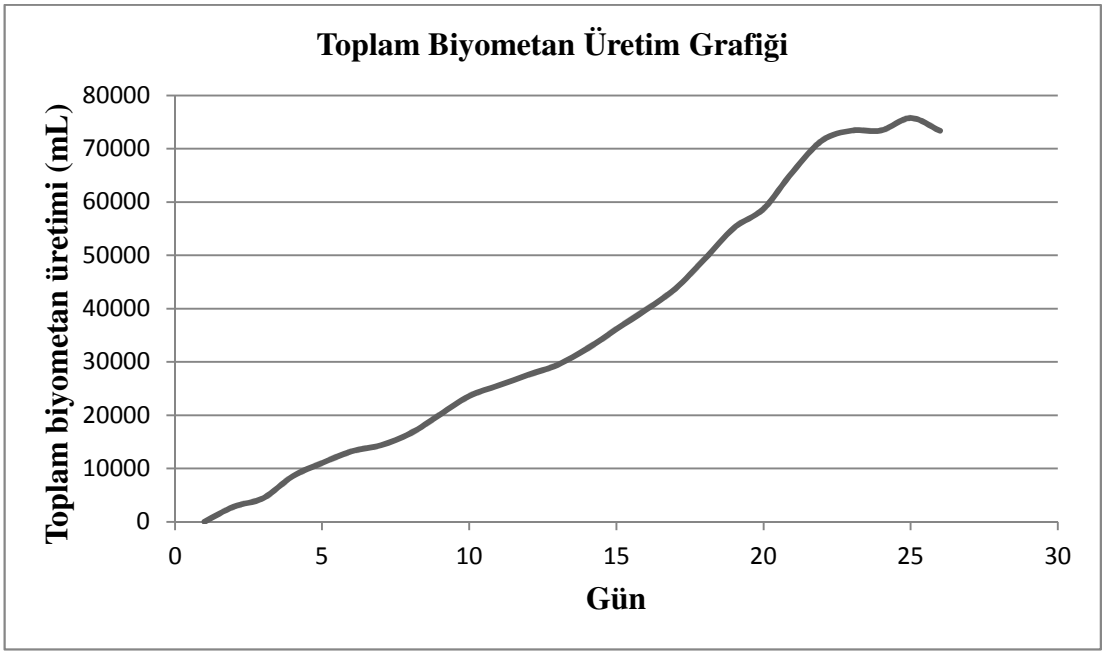



Şekil 3.8. Organik yükleme oranı 1-günlük gaz üretim grafiği



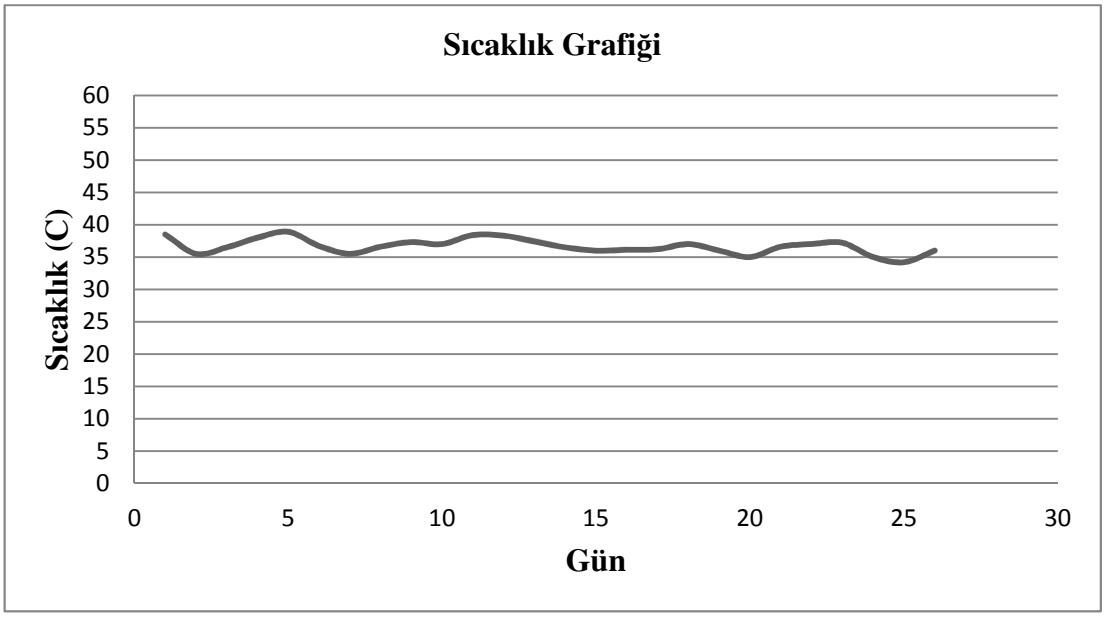

Şekil 3.9. Organik yükleme oranı 1-toplam gaz üretim grafiği

Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da sürekli artan bir biyogaz miktarı gözlenmiştir. Beslemenin düşük yükleme oranlarında bu tip artış belenmektedir. Bu sebeple beslemelere bir üst organik besleme oranına geçilerek devam edilmiştir.

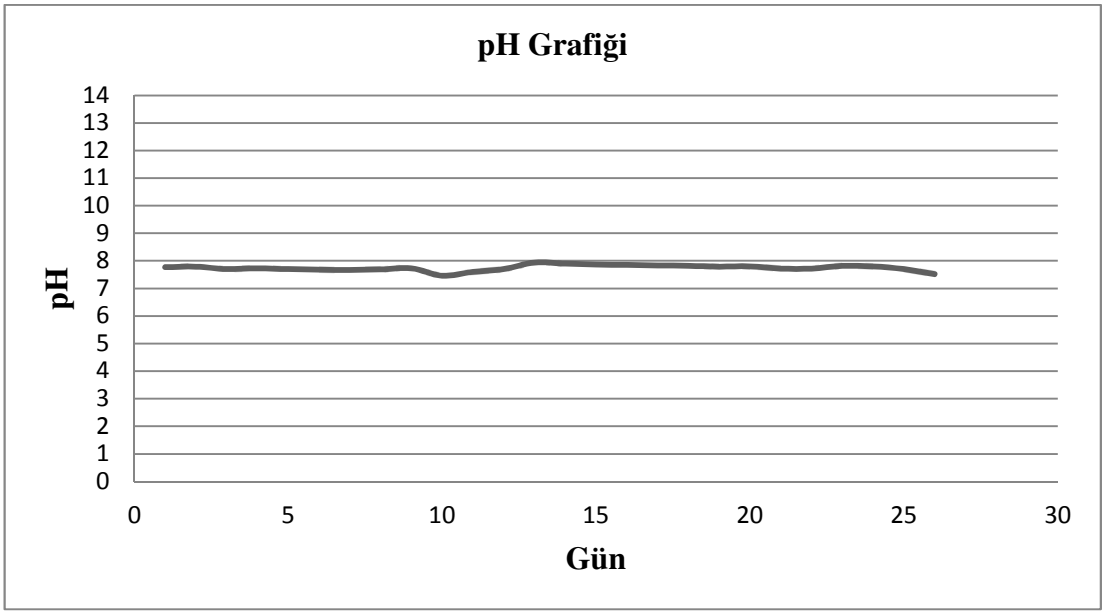



Şekil 3.10. Organik yükleme oranı 1-toplam biyometan üretim grafiği

Şekil 3.10 incelendiğinde biyometan üretiminin denemenin son günlerine doğru sabitleşme eğiliminde olduğu gözlenmektedir. Sadece biyometan miktarının sabitleşme eğiliminde olması azot inhibasyonun başladığı anlamına gelmemektedir. İnhibasyonun başlangıcı ve oranı konusunda denemelerin ilerleyen safhalarında elde edilen veriler ile birlikte değerlendirilerek sonuçlar kısmında irdelenecektir.

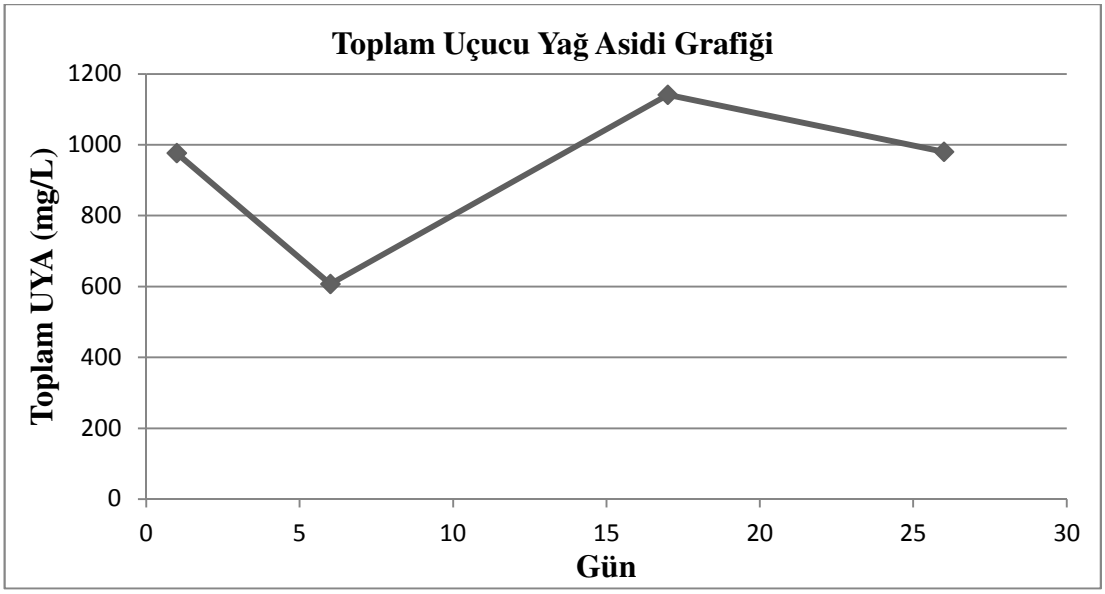



Şekil 3.11. Organik yükleme oranı 1-günlük reaktör içi sıcaklık grafiği



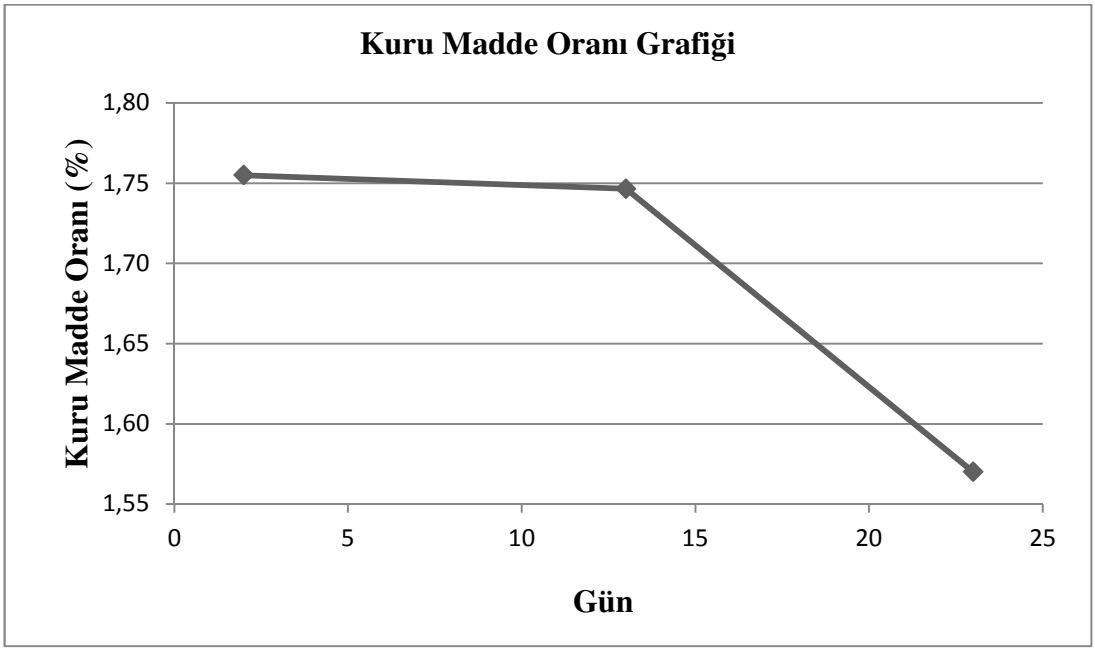

Şekil 3.12. Organik yükleme oranı 1-günlük reaktör içi pH grafiği

Reaktör içi pH incelendiğinde pH'ın artış eğiliminde olduğu ancak kritik eşik olan 8 değerini aşmadığı gözlenmiştir. pH'ın artması reaktör içerisindeki tamponlama kapasitesinin düşmesinden kaynaklanmaktadır. Reaktörde asidik karakterdeki uçucu yağ asitleri ile bazik karakterdeki iyonize azot birbirini dengelemektedir. pH'ın bazik yönde eğilimi uçucu yağ asidinden daha fazla miktarlarda amonyum iyonu konsantrasyonun oluştuğunu ortaya koymaktadır.




Şekil 3.13. Organik yükleme oranı 1-günlük reaktör içi toplam uçucu yağ asidi grafiği

Toplam uçucu yağ asitleri metan bakterileri tarafından tüketilerek metana dönüştürülmektedir. Metan bakterisi popülasyonundaki azalma bu değerin yükselmesine sebebiyet vermektedir. Bunun sebebi hidroliz ve asit üreten bakterilerin metan bakterilerine nazaran iyonize azot değişimlerinden daha az etkilenmeleridir. Toplam uçucu yağ asidi grafiği incelendiğinde değerlerin stabil bir biyogaz reaktörünün uygun çalışma seviyeleri olan ortalama 1.000 mg/l değerlerinde olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre henüz herhangi bir azot inhibasyonundan bahsedilememektedir.




Şekil 3.14. Organik yükleme oranı 1-reaktör içi kuru madde oranı grafiği

Reaktör içi kuru madde oranı bir önceki yükleme oranı miktarına göre artış göstermiştir. Ancak aynı yükleme oranı miktarlarında büyük artışlar beklenmemektedir. Alınan sonuçlar bu beklentinin ışığında bir anda artış göstermemekte hatta bir miktar stabil kalmaktadır. Kuru madde miktarının düşük mertebelerde olması sebebiyle numune almadan gelebilecek bir miktar hatanın sonuçlara yansıyabileceğini göz önünde bulundurmayı gerektirmektedir. Bu çerçevede incelendiğinde kuru madde miktarı stabil kalmış yorumu yapılabilmektedir.

### 3.1.3. Organik yükleme oranı 1,5 olan denemeler

Organik yükleme oranı 1,5 g.OKM/L.gün olarak denemeler yapılmıştır. Reaktörlere yapılan beslemelere ait özellikler Tablo 3.5'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.6'da özetlenmiştir.

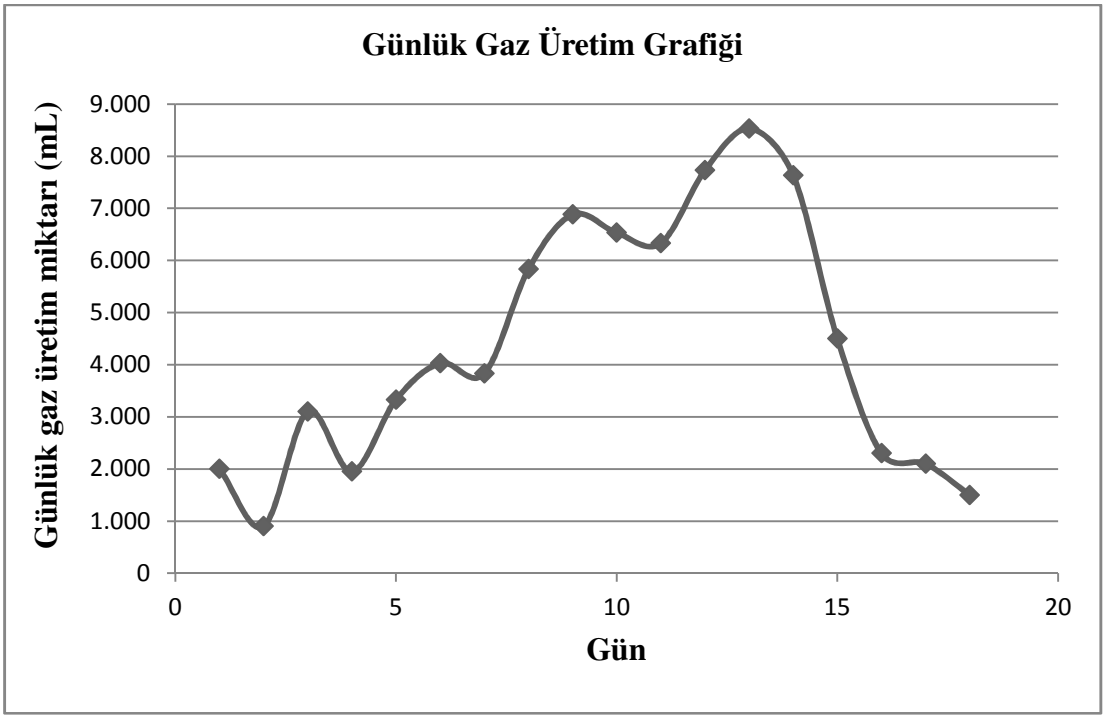
Tablo 3.5. Organik yükleme oranı 1,5-besleme özellikleri

| Parametre | Değer |
|---|---|
| Deneme gün sayısı | 18,00 |
| Br (g.OKM/L.gün) | 1,5 |
| Günlük besleme miktarları (g/gün) | 84,00 |
| Günlük organik besleme miktarları (g.OKM) | 15,00 |
| Reaktör etkin hacmi (L) | 10,00 |

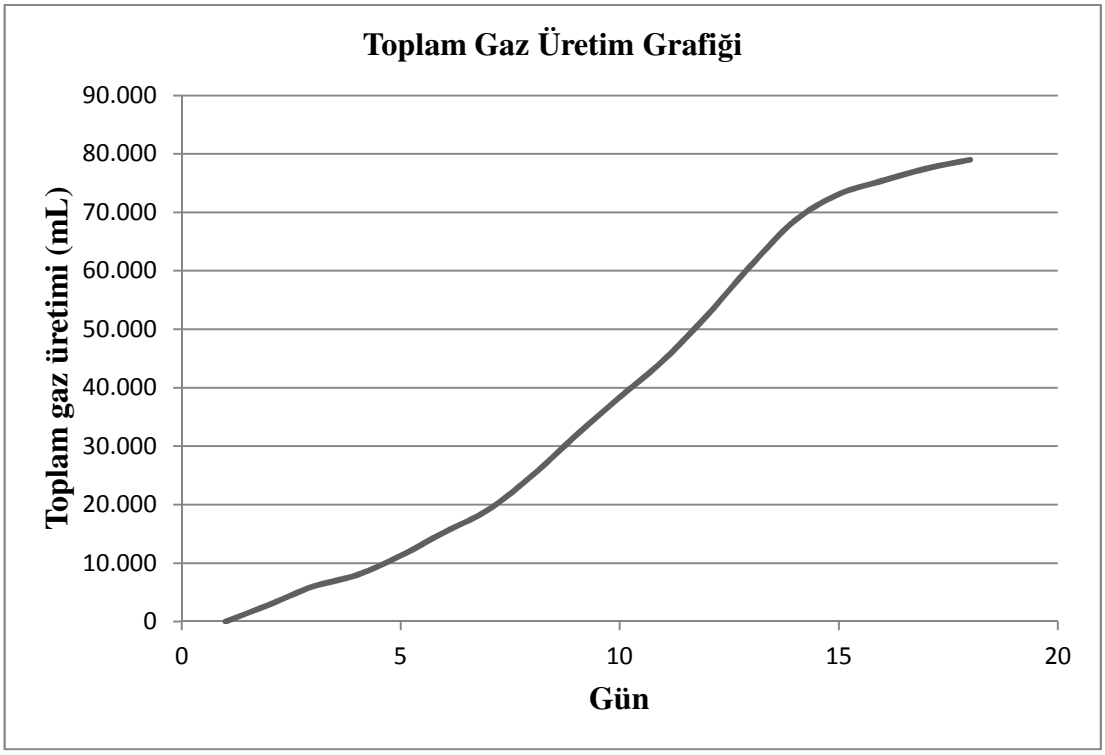
Tablo 3.6. Organik yükleme oranı 1,5-biyogaz üretim miktarları

| Parametre | Değer |
|---|---|
| Ortalama günlük gaz üretimi (mL/gün) | 4.400,00 |
| Ortalama günlük metan üretimi (mL/gün) | 2.860,00 |
| Biyogaz Potansiyeli (mL/g.yüklenen) | 52,58 |
| Biyogaz Potansiyeli (mL/g.yüklenen.OKM) | 294,00 |
| Biyometan Potansiyeli (mL/g.yüklenen) | 34,18 |
| Biyometan Potansiyeli (mL/g.yüklenen.OKM) | 190,67 |
| Metan oranı (%) | 65,00 |

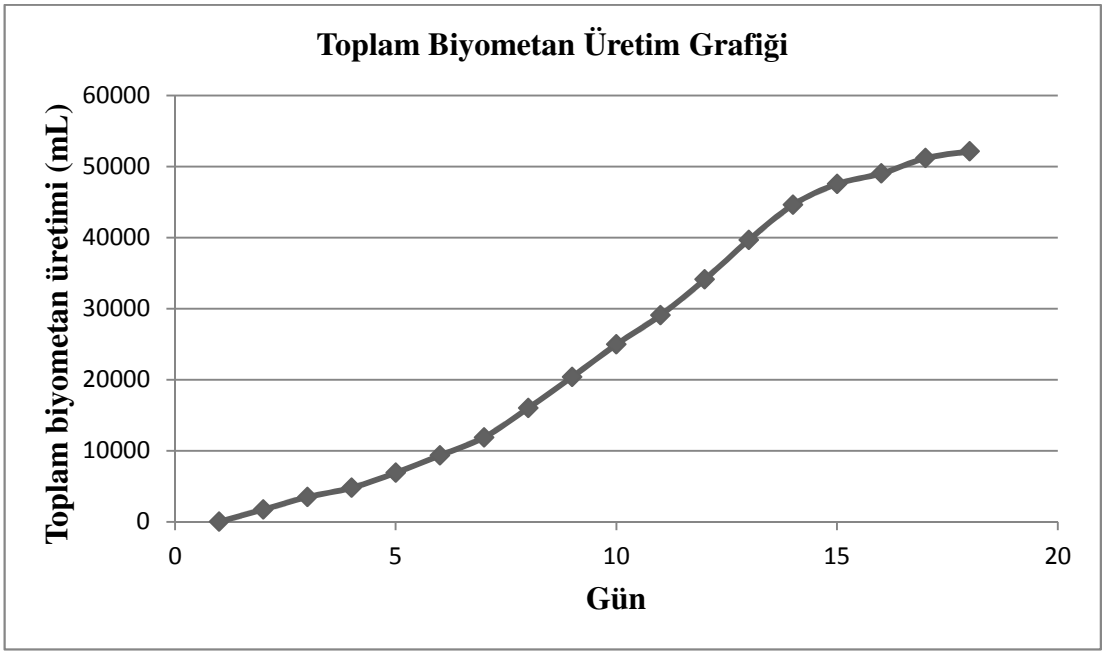
Denemeler sonucunda elde edilen günlük gaz üretim miktarları ve toplam gaz üretim miktarları grafikler halinde Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da verilmiştir.




Şekil 3.15. Organik yükleme oranı 1,5-günlük gaz üretim grafiği

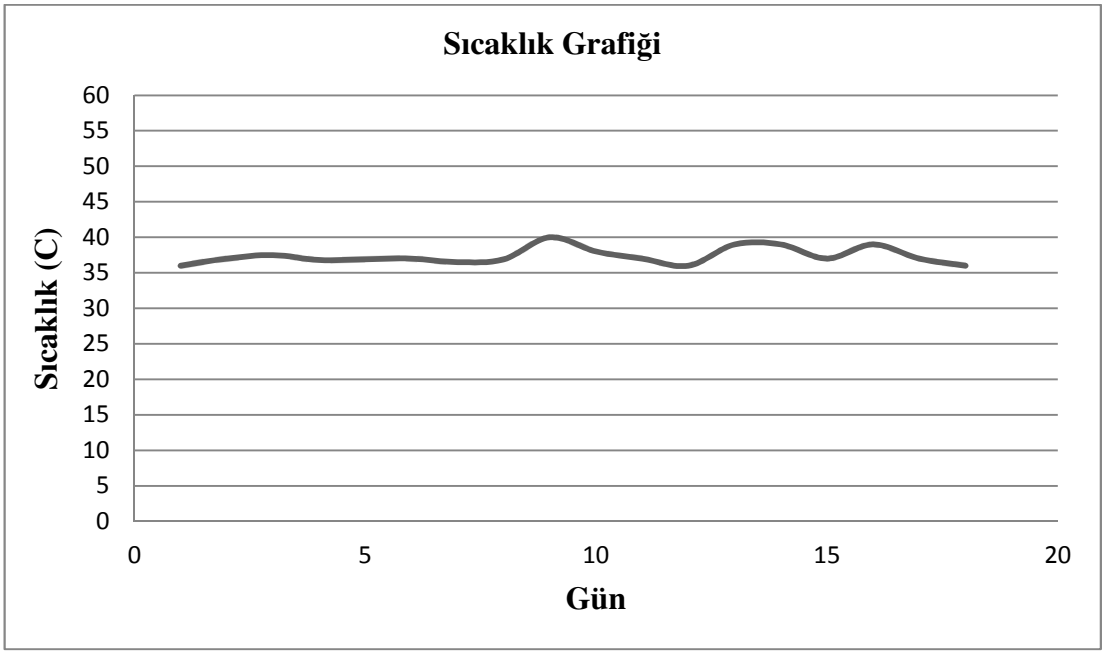



Şekil 3.16. Organik yükleme oranı 1,5-toplam gaz üretim grafiği

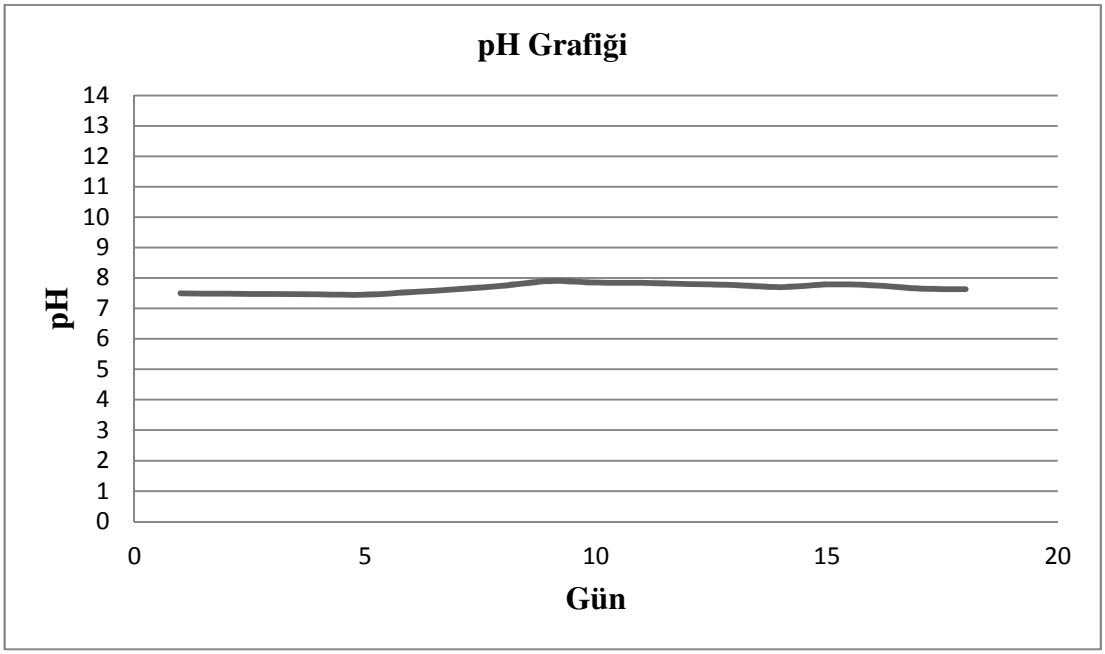



Şekil 3.17. Organik yükleme oranı 1,5-Toplam biyometan üretim grafiği

Şekil 3.15-3.17 incelendiğinde biyogaz ve biyometan üretim miktarının anaerobik fermantasyon karakteristiğine uygun seyrettiği gözlenmektedir. İnhibasyon başlangıcına yönelik yorumlar tüm denemelerin birlikte yorumlanması ile sonuçlar bölümünde verilecektir.

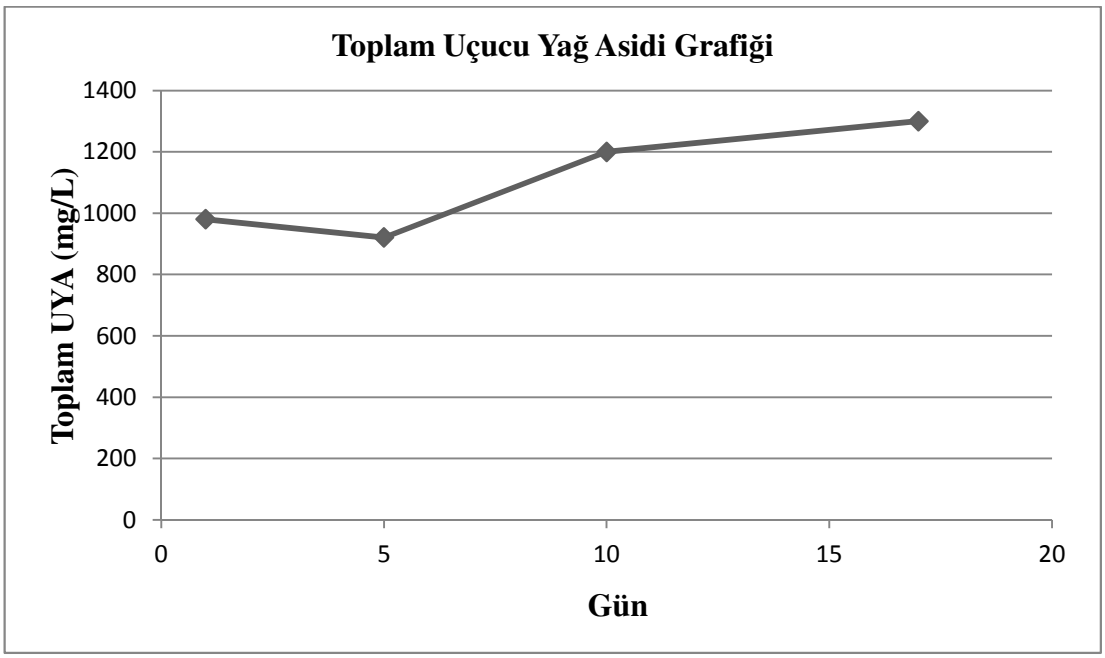



Şekil 3.18. Organik yükleme oranı 1,5-günlük reaktör içi sıcaklık grafiği




Şekil 3.19. Organik yükleme oranı 1,5-günlük reaktör içi pH grafiği

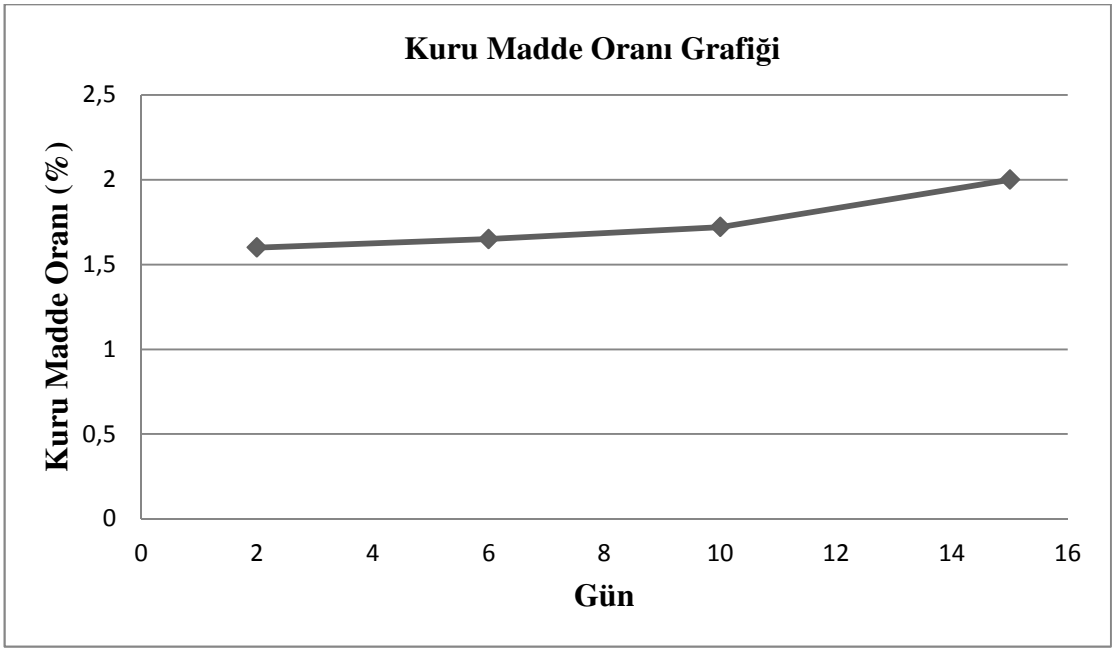
Günlük pH grafiği incelendiğinde pH'ın artış eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Organik yükleme oranı artışı ve azot inhibasyonu arttıkça pH'ın 8 ve üzerine çıkması beklenmektedir.




Şekil 3.20. Organik yükleme oranı 1,5-günlük reaktör içi toplam uçucu yağ asidi grafiği

Toplam uçucu yağ asidi grafiği incelendiğinde 1000 mg/L değerini aştığı ve bu aşımın giderek artış ile desteklendiği gözlenmektedir. Günlük biyogaz ve biyometan

üretim oranı değerleri ile birlikte yorumlanarak azot inhibasyonu yorumu yapılacaktır.




Şekil 3.21. Organik yükleme oranı 1,5-günlük reaktör içi kuru madde oranı grafiği

Kuru madde oranının bir önceki yükleme miktarına göre artış gösterdiği ancak aynı yükleme oranında sabit kaldığı gözlenmiştir. Yaklaşık % 2'lik kuru madde oranlarında reaktör içerisinde sıcaklık ve organik madde dağılımı iyi bir şekilde yapılabilmektedir. Yapılan denemelerde sadece azot inhibasyonunun gözlenmesi ve inhibasyonun başladığı nokta ile stabil çalışma şartlarında azot demineralizasyon oranının belirlenmesi hedeflendiğinden sıcaklığın sabit ve homojen dağıtılabilmesi ile etkin karıştırma yapılabilmesi bu hedefe ulaşma açısından önemsenmiştir. Bu sebeple yüksek kuru madde oranlarında çalışılmamıştır.

### 3.1.4. Organik yükleme oranı 2 olan denemeler

Organik yükleme oranı 2,0 g.OKM/L.gün olarak denemeler yapılmıştır. Reaktörlere yapılan beslemelere ait özellikler Tablo 3.7'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.8'de özetlenmiştir.

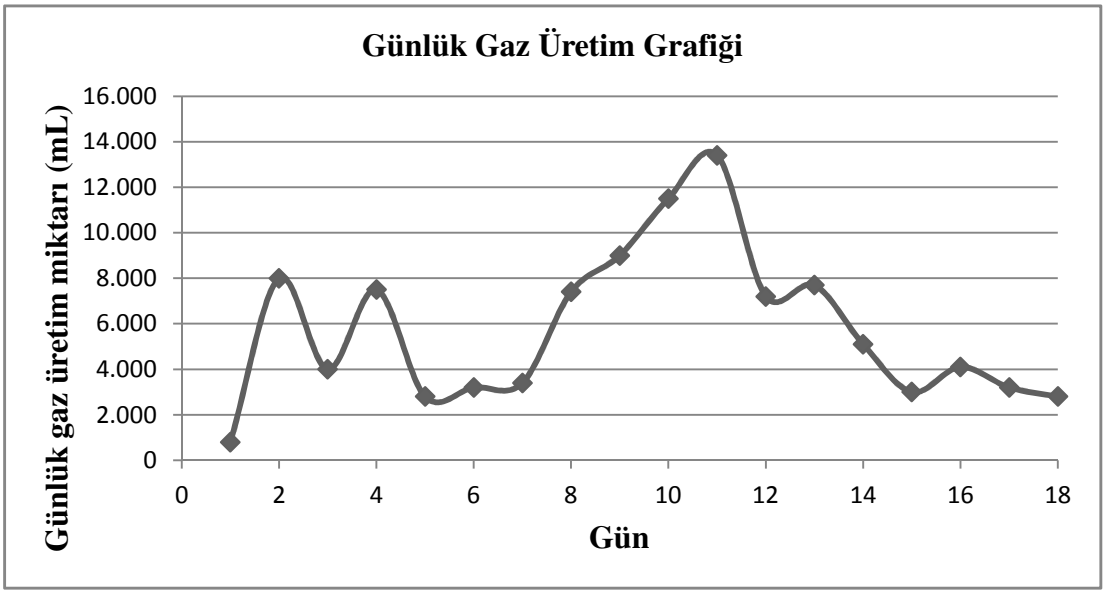
Denemeler sonucunda elde edilen günlük gaz üretim miktarları ve toplam gaz üretim miktarları grafikler halinde Şekil 3.22 ve Şekil 3.23'te verilmiştir.

Tablo 3.7. Organik yükleme oranı 2-besleme özellikleri

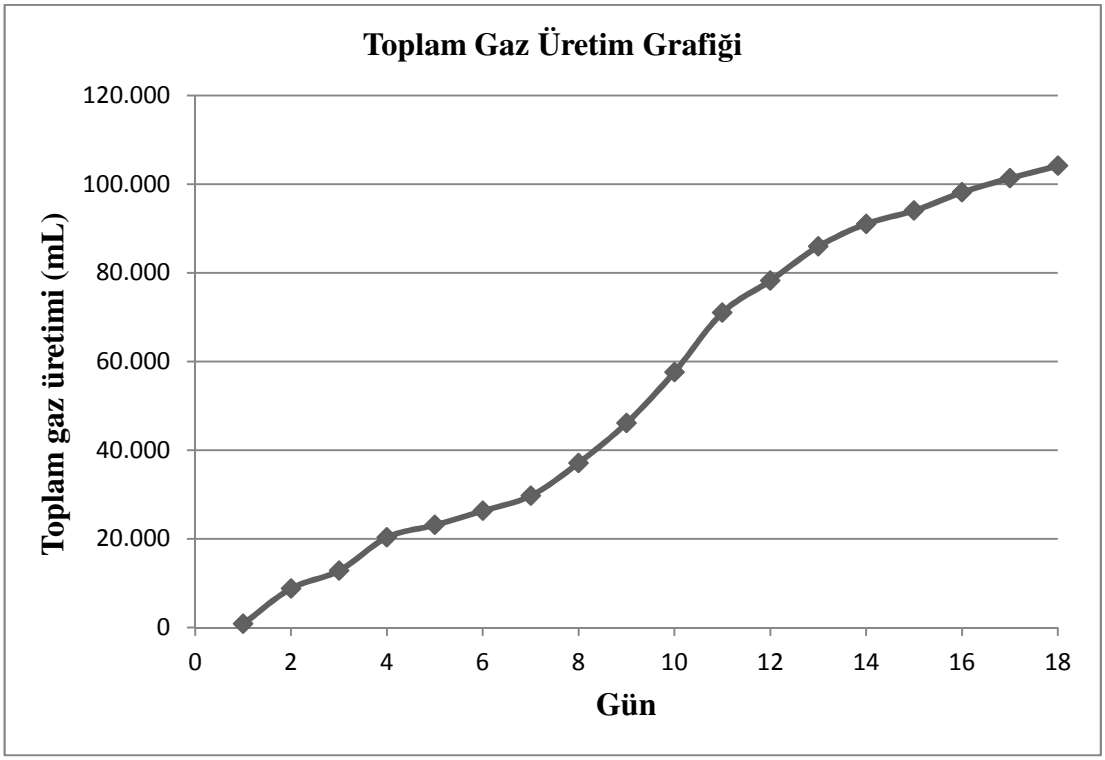
| Parametre | Değer |
|---|---|
| Deneme gün sayısı | 18,00 |
| Br (g.OKM/L.gün) | 2,0 |
| Günlük besleme miktarları (g/gün) | 112,00 |
| Günlük organik besleme miktarları (g.OKM) | 20,00 |
| Reaktör etkin hacmi (L) | 10,00 |

Tablo 3.8. Organik yükleme oranı 2-biyogaz üretim miktarları

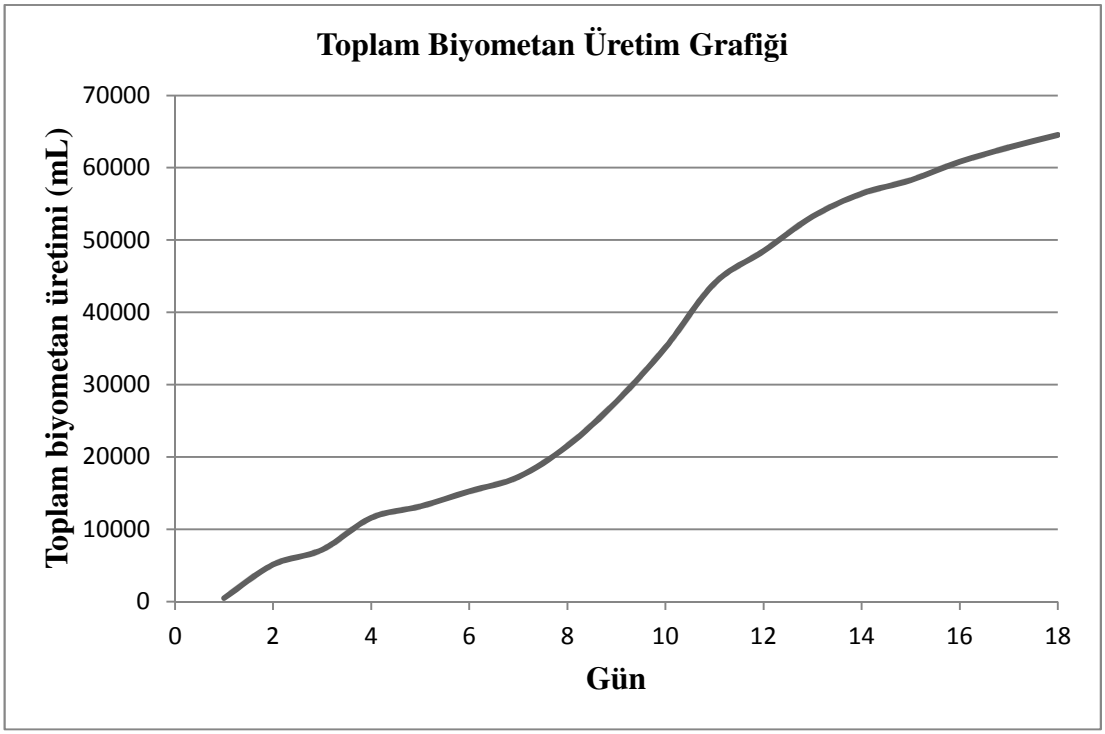
| Parametre | Değer |
|---|---|
| Ortalama günlük gaz üretimi (mL/gün) | 5.783,00 |
| Ortalama günlük metan üretimi (mL/gün) | 3.585,00 |
| Biyogaz Potansiyeli (mL/g.yüklenen) | 51,83 |
| Biyogaz Potansiyeli (mL/g.yüklenen.OKM) | 289,00 |
| Biyometan Potansiyeli (mL/g.yüklenen) | 32,13 |
| Biyometan Potansiyeli (mL/g.yüklenen.OKM) | 179,27 |
| Metan Oranı (%) | 62,00 |



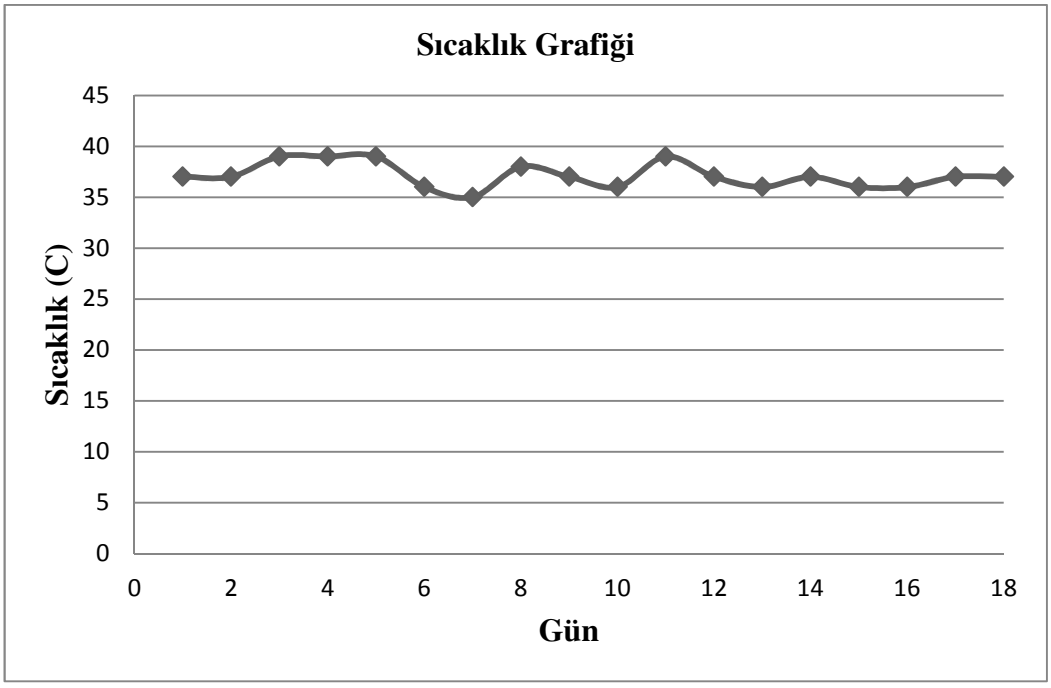

Şekil 3.22. Organik yükleme oranı 2-günlük gaz üretim grafiği



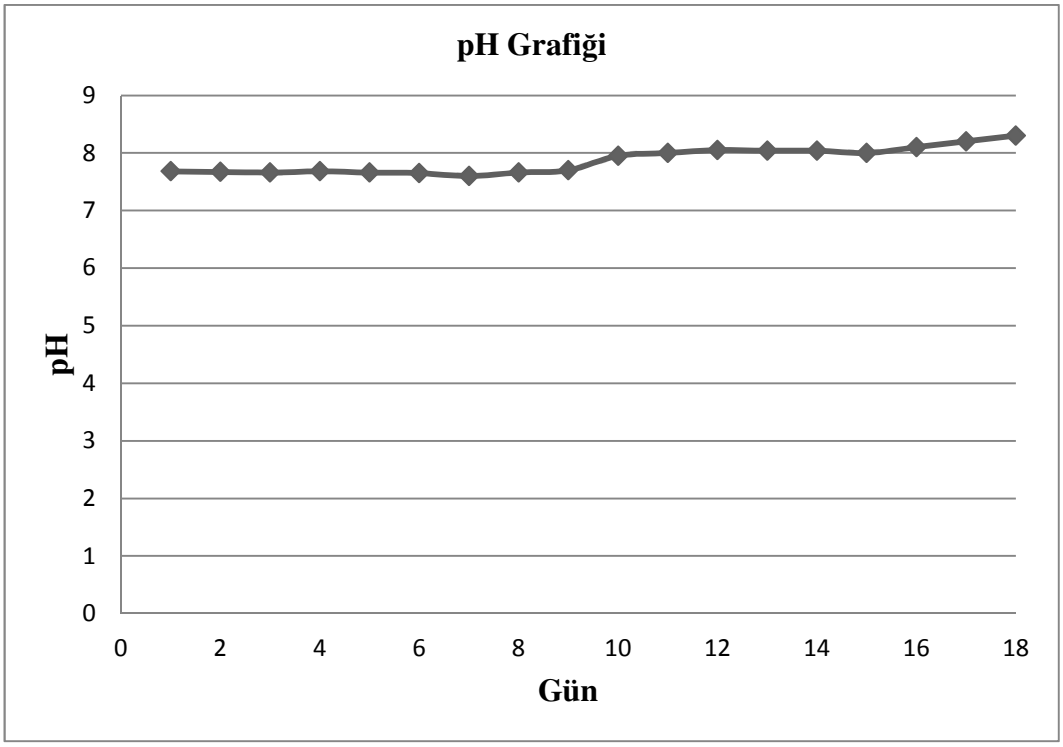

Şekil 3.23. Organik yükleme oranı 2-toplam gaz üretim grafiği



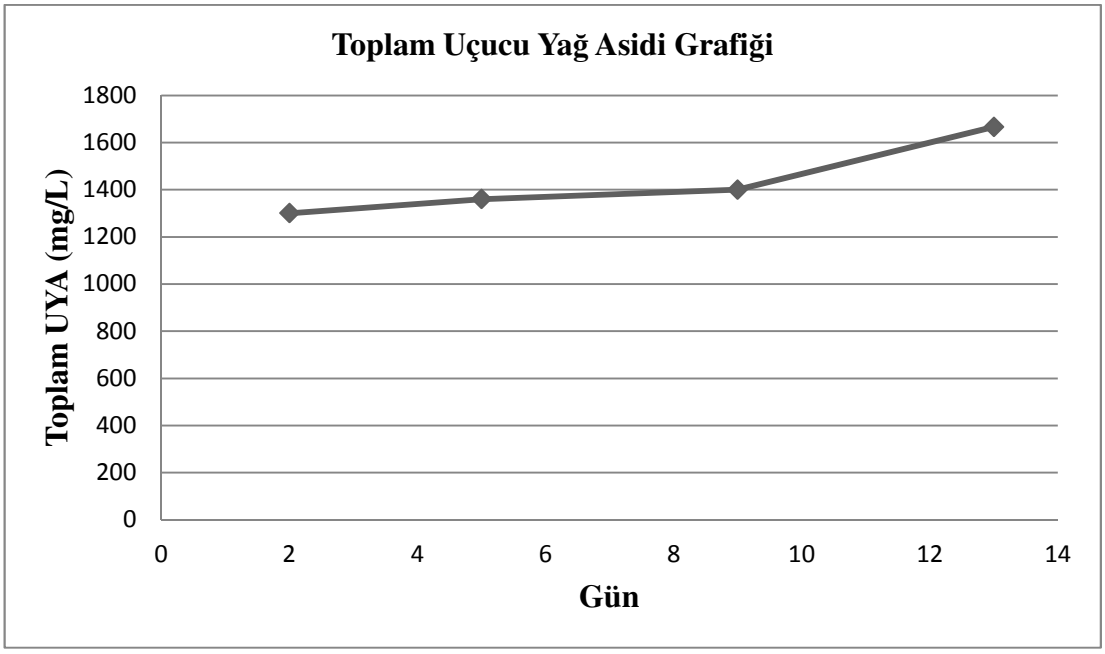

Şekil 3.24. Organik yükleme oranı 2-toplam biyometan üretim grafiği




Şekil 3.25. Organik yükleme oranı 2-günlük reaktör içi sıcaklık grafiği

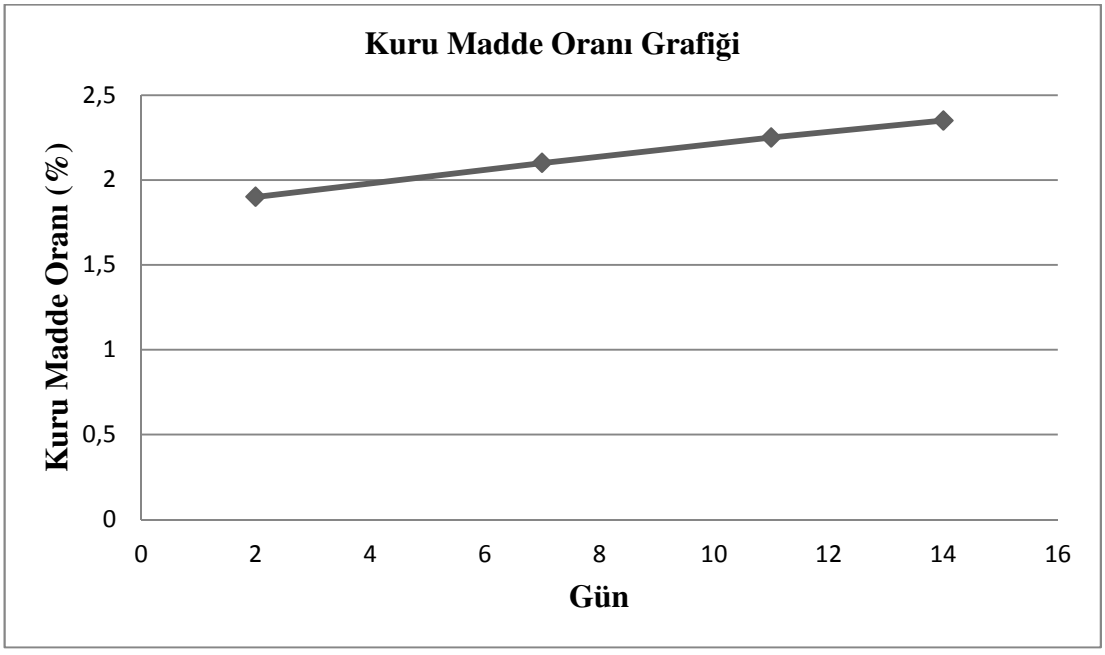



Şekil 3.26. Organik yükleme oranı 2-günlük reaktör içi pH grafiği




Şekil 3.27. Organik yükleme oranı 2-günlük reaktör içi toplam uçucu yağ asidi grafiği

Reaktör içi pH değeri incelendiğinde pH değerinin 8'in üzerine çıktığı gözlenmiştir. Bu durum demineralize olmuş azotun etkisinin uçucu yağ asidi artışından daha fazla oranda olduğu, tamponlama etkisinin azaldığı ve reaktör içi dengenin bozulma yönünde ilerlediğinin göstergesidir.




Şekil 3.28. Organik yükleme oranı 2-günlük reaktör içi kuru madde oranı grafiği

### 3.1.5. Organik yükleme oranı 3 olan denemeler

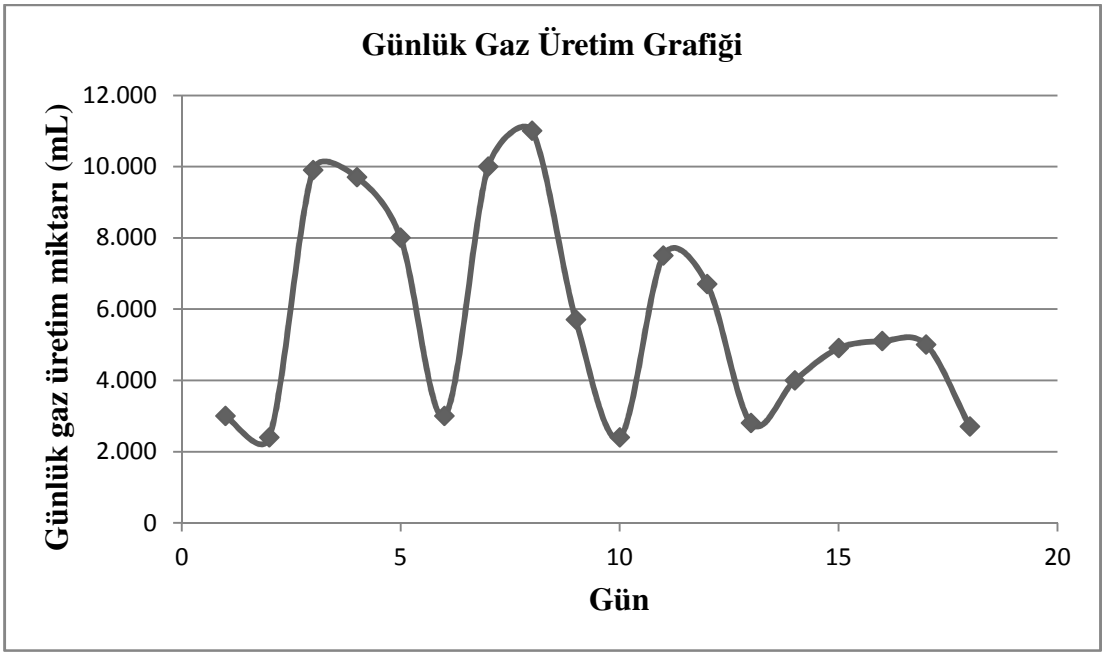
Organik yükleme oranı 3,0 g.OKM/L.gün olarak denemeler yapılmıştır. Reaktörlere yapılan beslemelere ait özellikler Tablo 3.9'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.10'da özetlenmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen günlük gaz üretim miktarları ve toplam gaz üretim miktarları grafikler halinde Şekil 3.29 ve Şekil 3.30'da verilmiştir.

Tablo 3.9. Organik yükleme oranı 3-besleme özellikleri

| Parametre | Değer |
|---|---|
| Deneme gün sayısı | 18,00 |
| Br (g.OKM/L.gün) | 3,0 |
| Günlük besleme miktarları (g/gün) | 170,00 |
| Günlük organik besleme miktarları (g.OKM) | 30,00 |
| Reaktör etkin hacmi (L) | 10,00 |

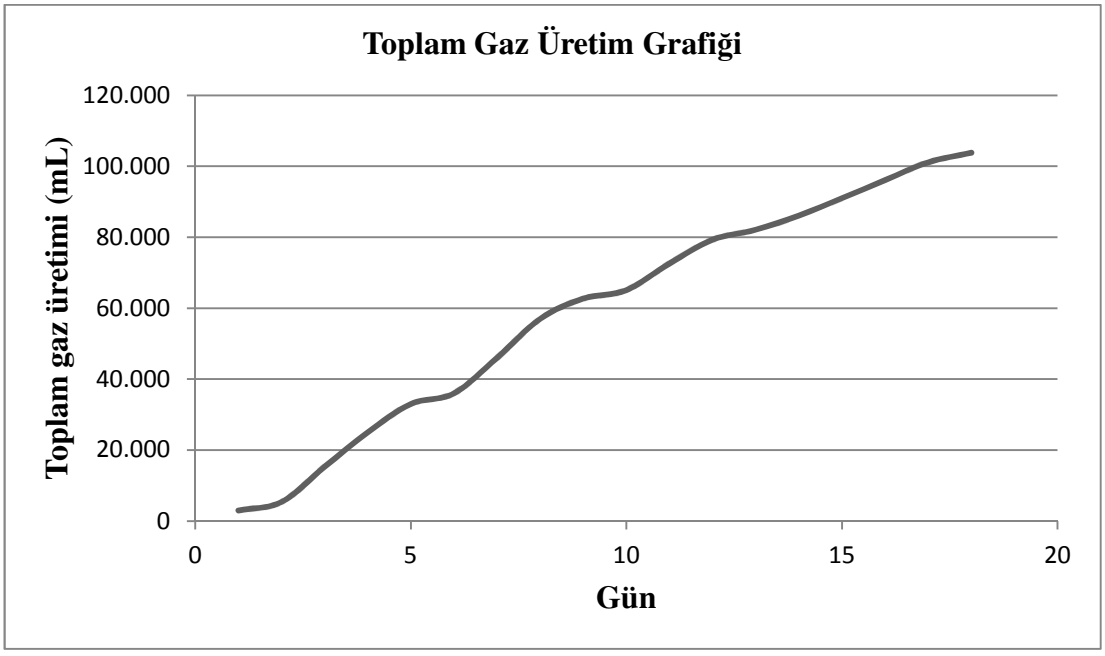
Tablo 3.10. Organik yükleme oranı 3-biyogaz üretim miktarları

| Parametre | Değer |
|---|---|
| Ortalama günlük gaz üretimi (mL/gün) | 5.767,00 |
| Ortalama günlük metan üretimi (mL/gün) | 3.172,00 |
| Biyogaz Potansiyeli (mL/g.yüklenen) | 34,46 |
| Biyogaz Potansiyeli (mL/g.yüklenen.OKM) | 192,23 |
| Biyometan Potansiyeli (mL/g.yüklenen) | 18,95 |
| Biyometan Potansiyeli (mL/g.yüklenen.OKM) | 105,73 |
| Metan Oranı (%) | 55,00 |

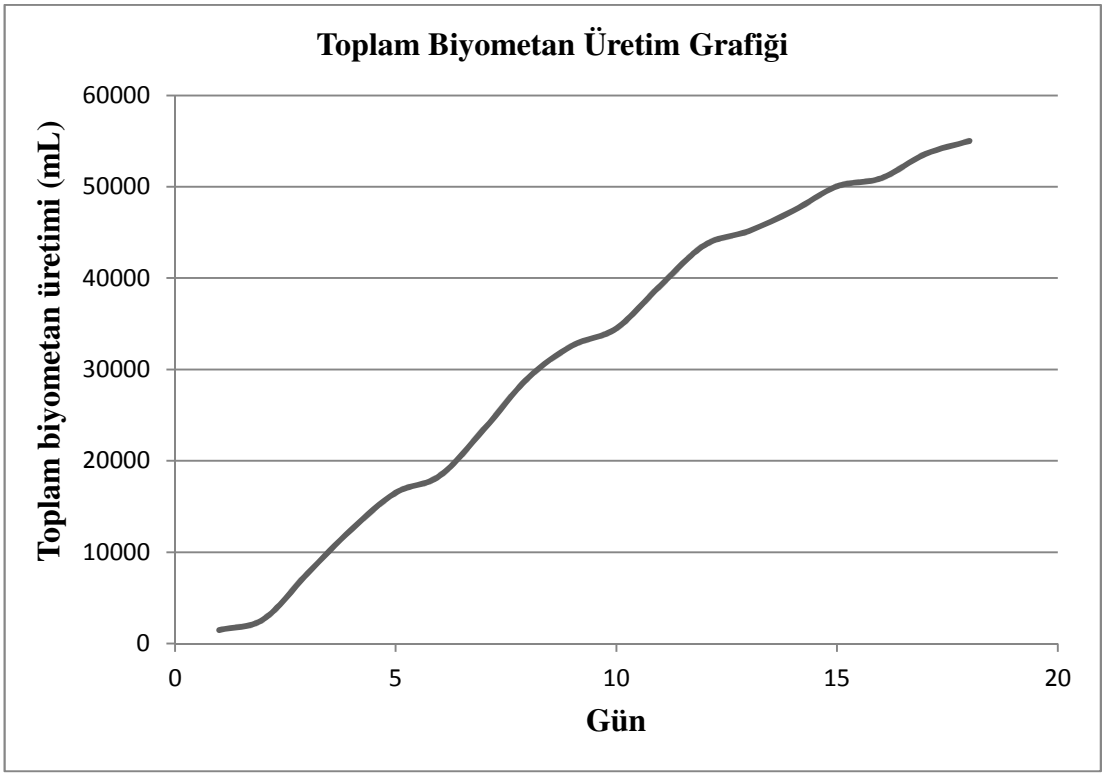



Şekil 3.29. Organik yükleme oranı 3-günlük gaz üretim grafiği

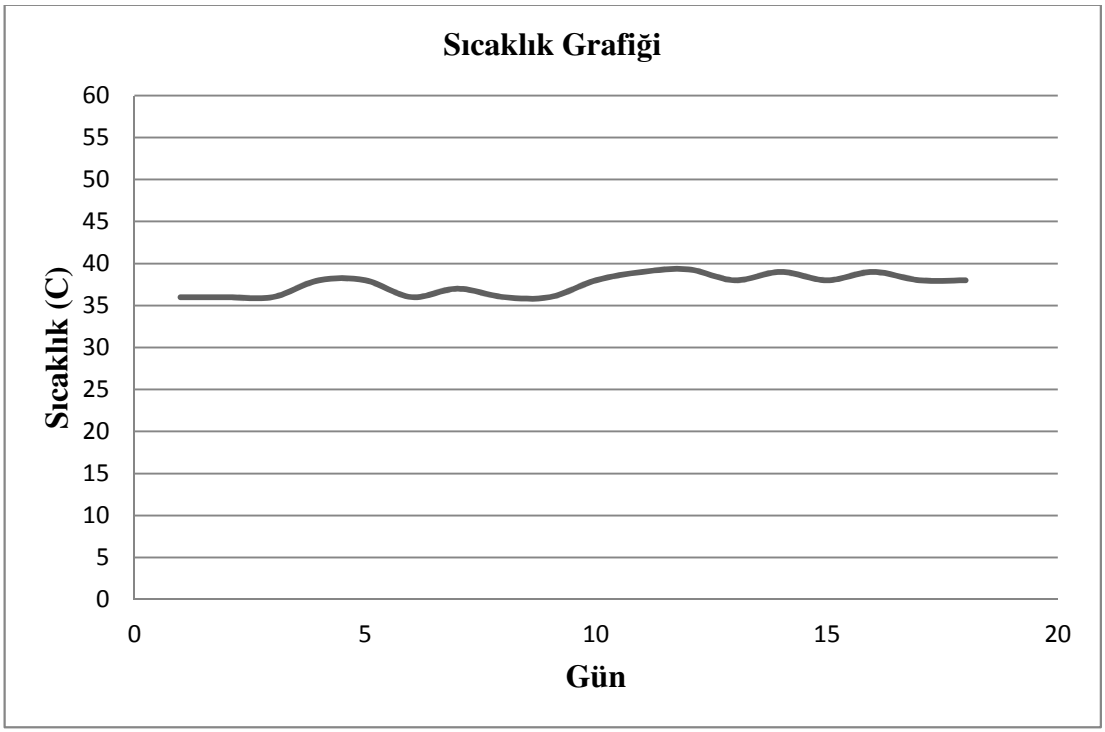
Şekil 3.29 incelendiğinde günlük gaz üretiminin giderek azaldığı ifade edilebilir. Bu durum artık organik yükleme oranın daha fazla artırılmamasını gerektirmektedir. Reaktör içi denge bozulmuştur. Bu sebeple, denemeler daha fazla organik yükleme oranı artırılmadan sonlandırılmıştır.



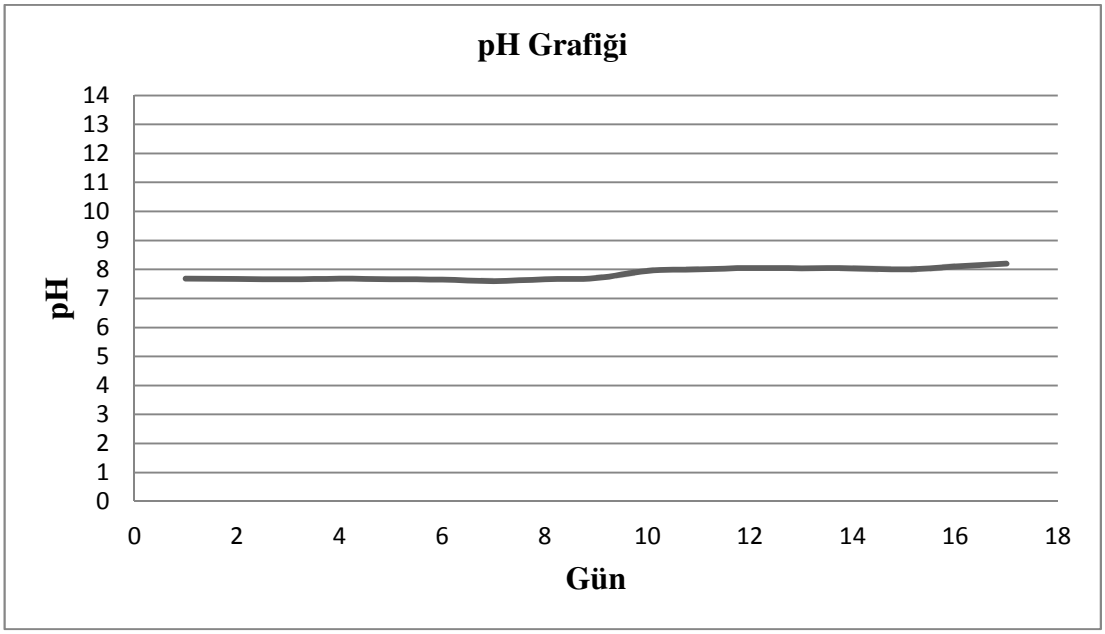

Şekil 3.30. Organik yükleme oranı 3-toplam gaz üretim grafiği




Şekil 3.31. Organik yükleme oranı 3-toplam biyometan üretim grafiği

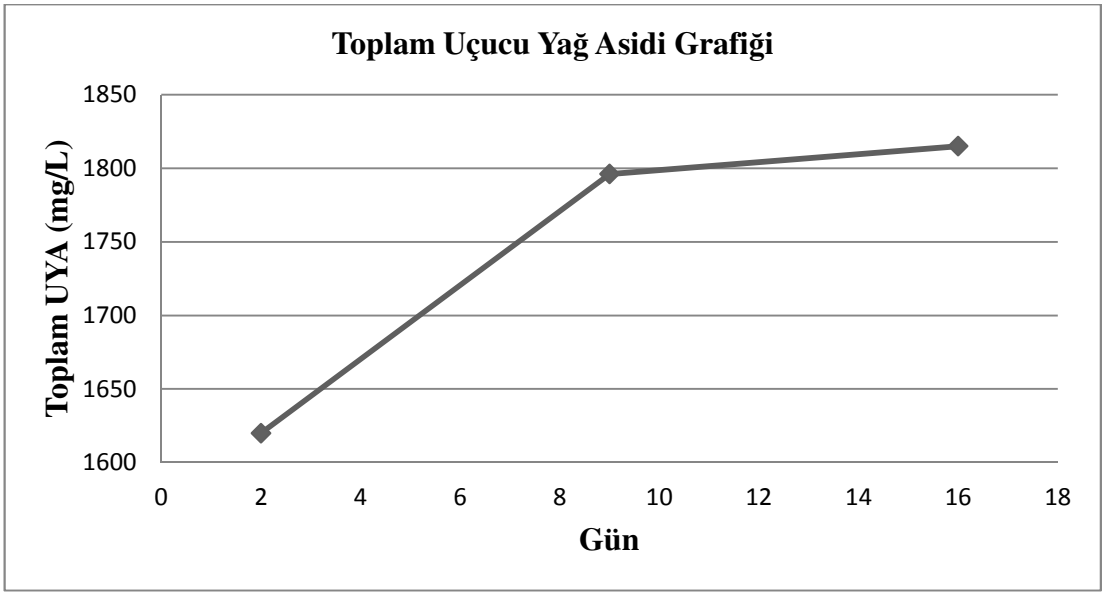



Şekil 3.32. Organik yükleme oranı 3-günlük reaktör içi sıcaklık grafiği



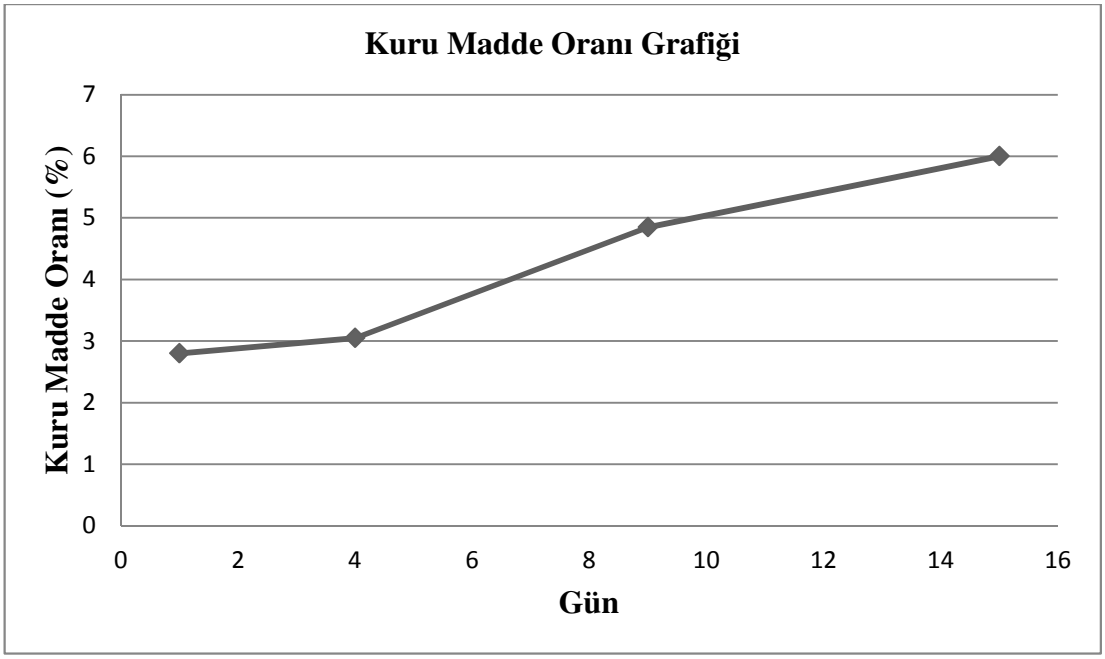

Şekil 3.33. Organik yükleme oranı 3-günlük reaktör içi pH grafiği

Bu deneme sonuçlarında görüldüğü üzere reaktör içi pH değeri git gide artmaktadır. Bu durum da reaktör içerisinde bakteri simbiyozunun bozulduğunun bir göstergesidir. Metan bakterileri ortamdan etkilenmekte ve daha fazla uçucu yağ asidi parçalayamayarak sistemin pH'ının artmasına sebebiyet vermektedir. Bir yandan devam eden diğer bakteri gruplarının aktiviteleri sonucunda organik azot mineralize olmakta ve pH'ı bazik değerlere çekmektedir.




Şekil 3.34. Organik yükleme oranı 3-günlük reaktör içi toplam uçucu yağ asidi grafiği

Toplam uçucu yağ asidi oranı 1.000 mg/l değerinin çok üzerine çıkmıştır. Bu yüksek asiditeye rağmen pH'ın bazik seviyelere ulaşması reaktör içerisindeki azot değerinin ne kadar yüksek seviyelere çıktığının bir göstergesidir. pH'ın dengede olması yüksek tamponlama değerlerinde gerçekleştiği için dengenin bozulmasının etkisi çok hızlı görülebilmektedir. Tavuk gübresi ile yapılan denemelerde bu duruma özellikle dikkat edilmeli ve hassasiyetle yorum yapılmalıdır.

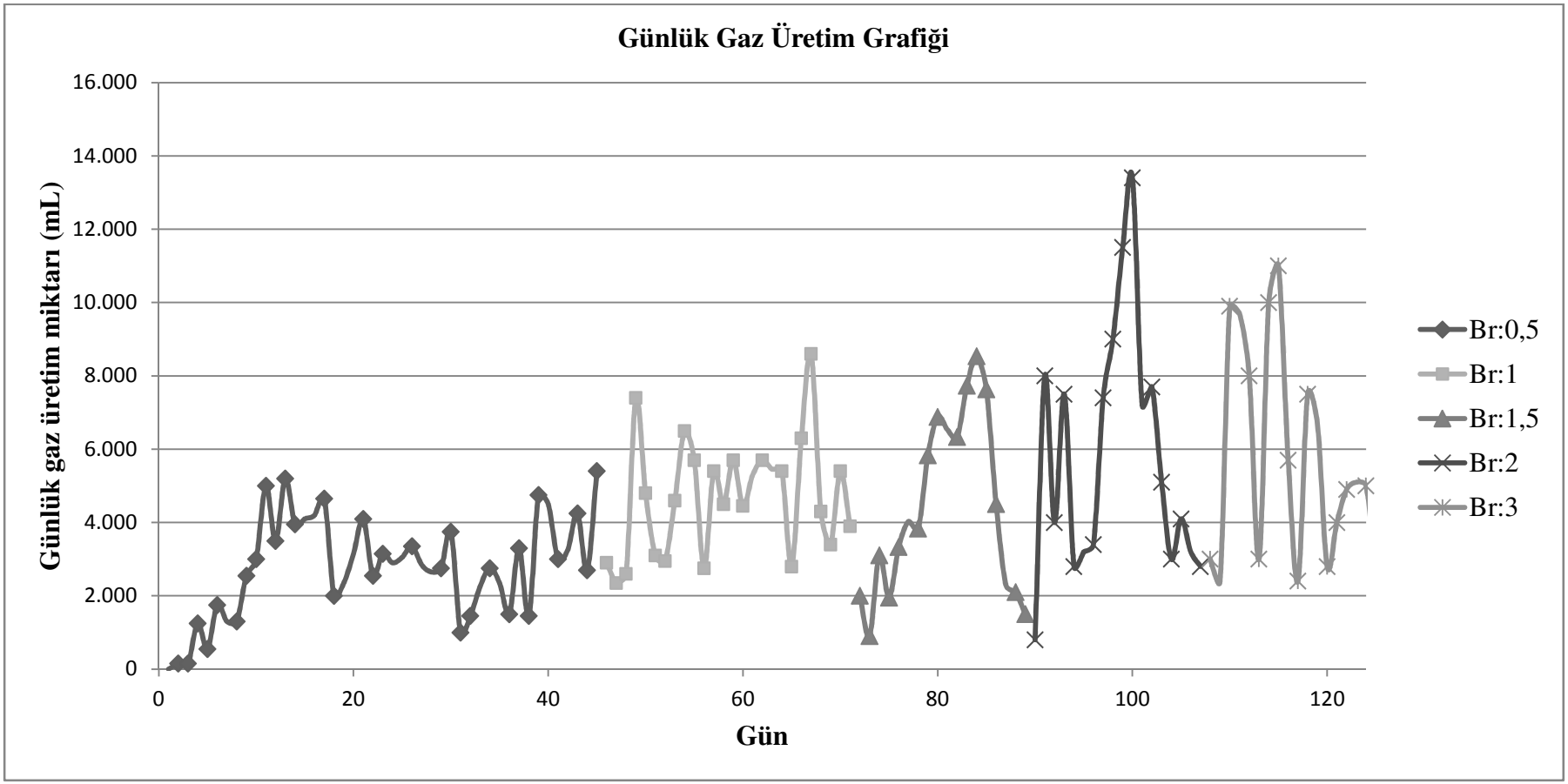



Şekil 3.35. Organik yükleme oranı 3-günlük reaktör içi kuru madde oranı grafiği

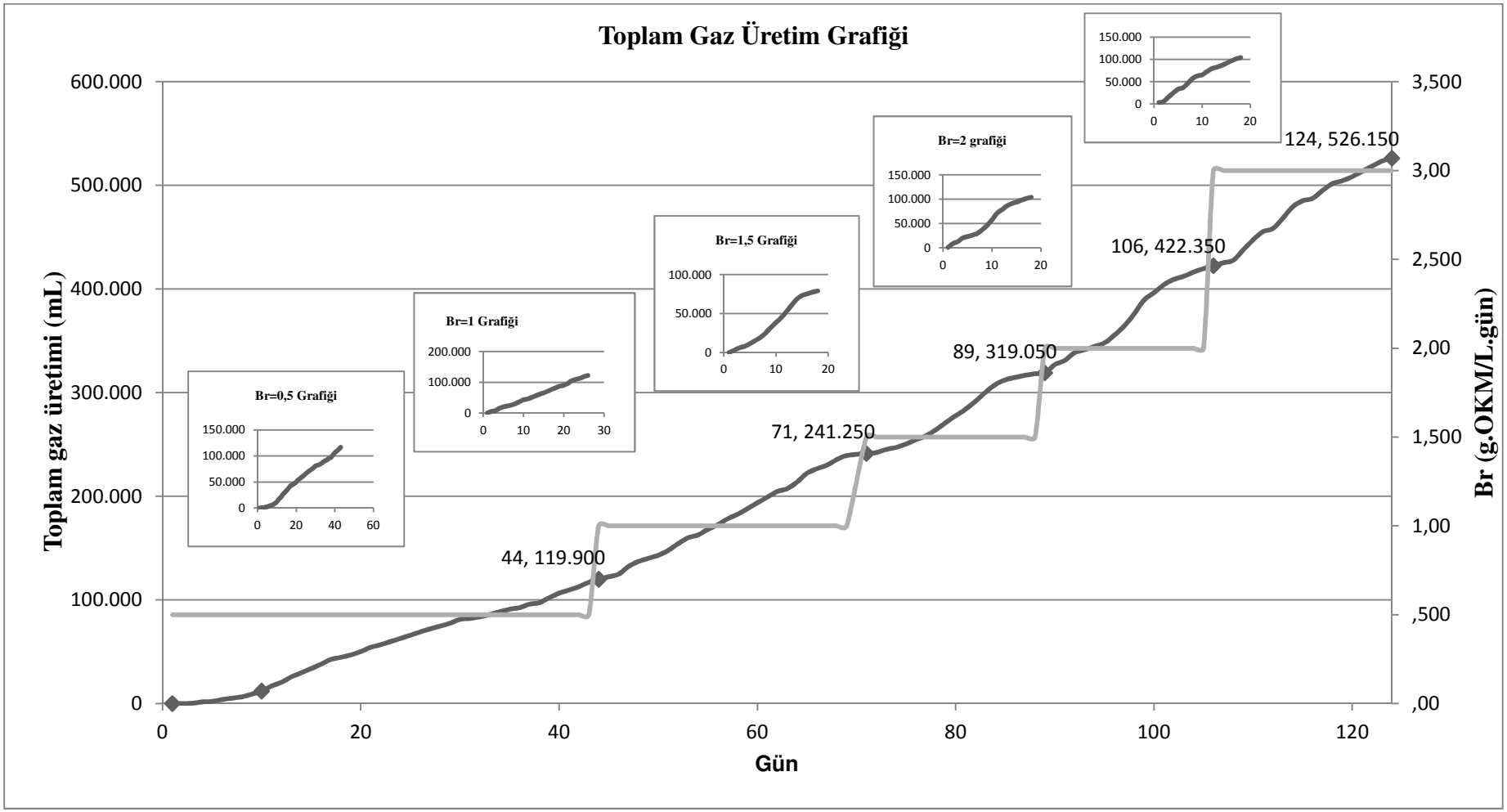
### 3.1.6. Tüm denemelerin değerlendirilmesi

Organik yükleme oranı 0,5 g.OKM/L.gün'den 3 g.OKM/L.gün değerine kadar olan ve 124 gün süren denemelerde elde edilen veriler Şekil 3.36-Şekil 3.41'de verilmiştir. Tüm grafikler Alman VDI 4630 standardı temel alınılarak oluşturulmuştur [49].

Günlük gaz üretim değeri özet bir grafikte incelendiğinde günlük düşüş ve artış oranlarının organik yükleme miktarı arttıkça keskinleştiği gözlenmektedir. Bu sebeple yüksek besleme oranlarında reaktör içi simbiyoza hassasiyetle eğilmek gerekmektedir.

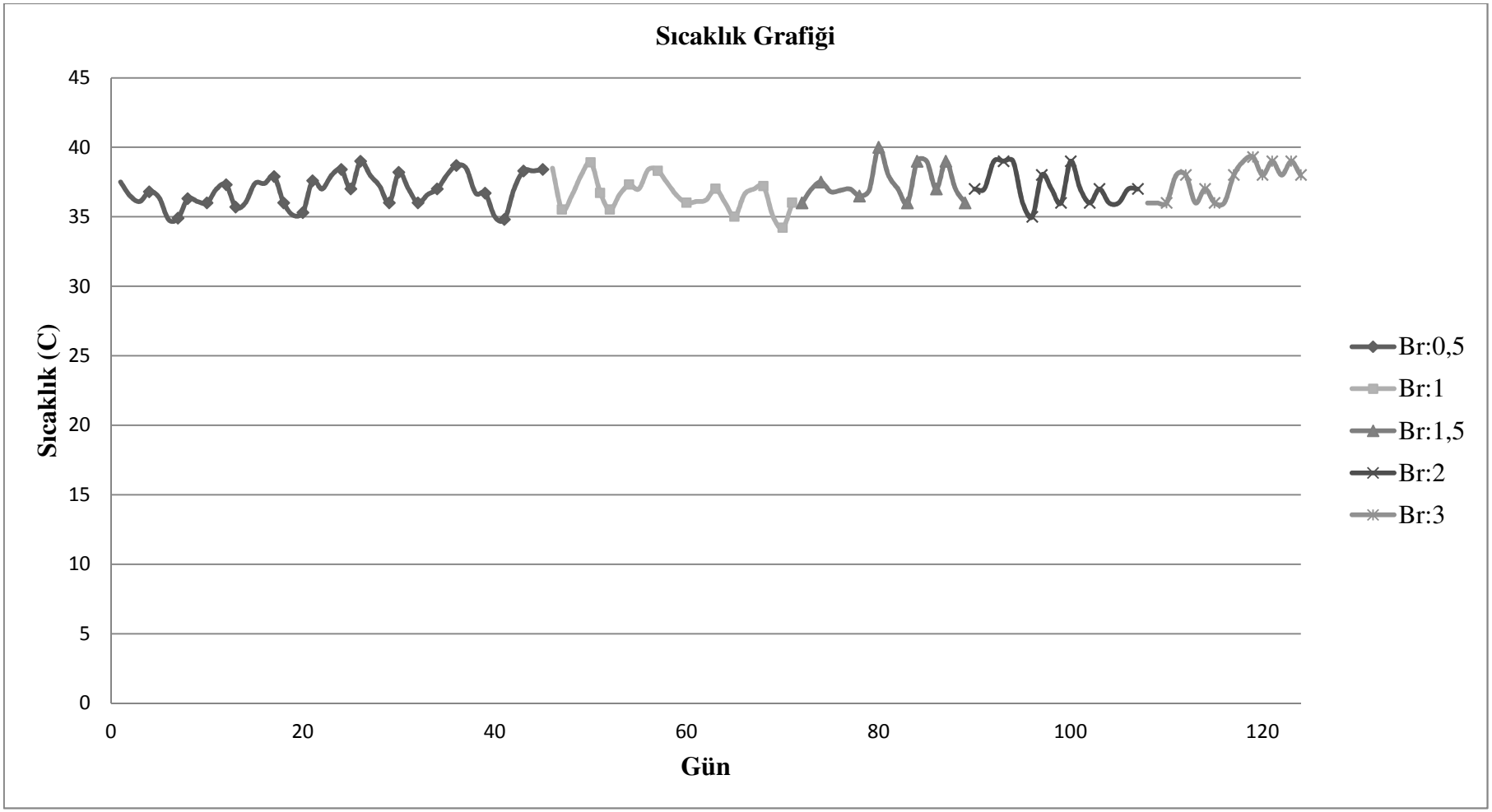



Şekil 3.36. Günlük gaz üretim grafiği

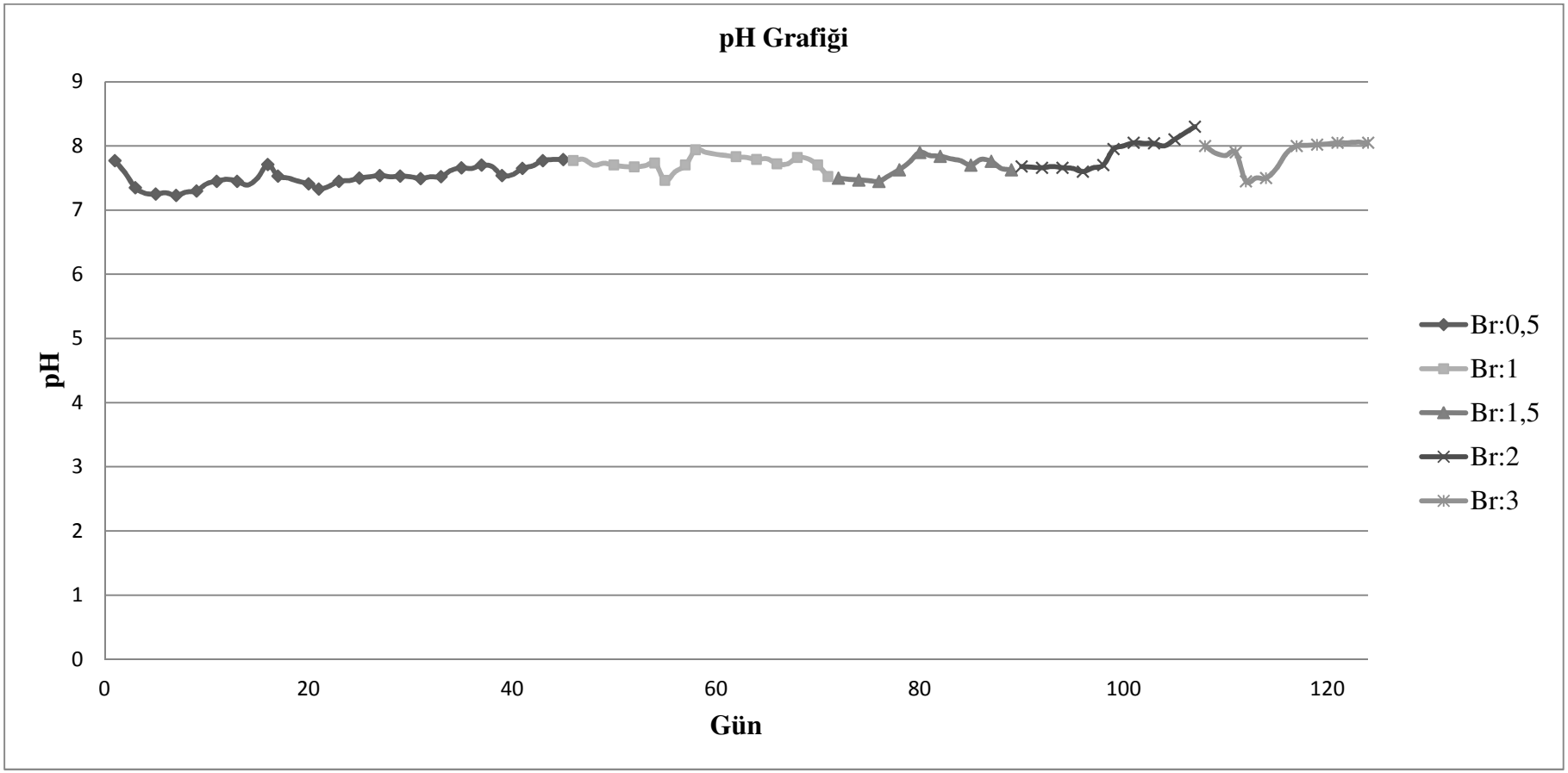



Şekil 3.37. Toplam gaz üretim grafiği

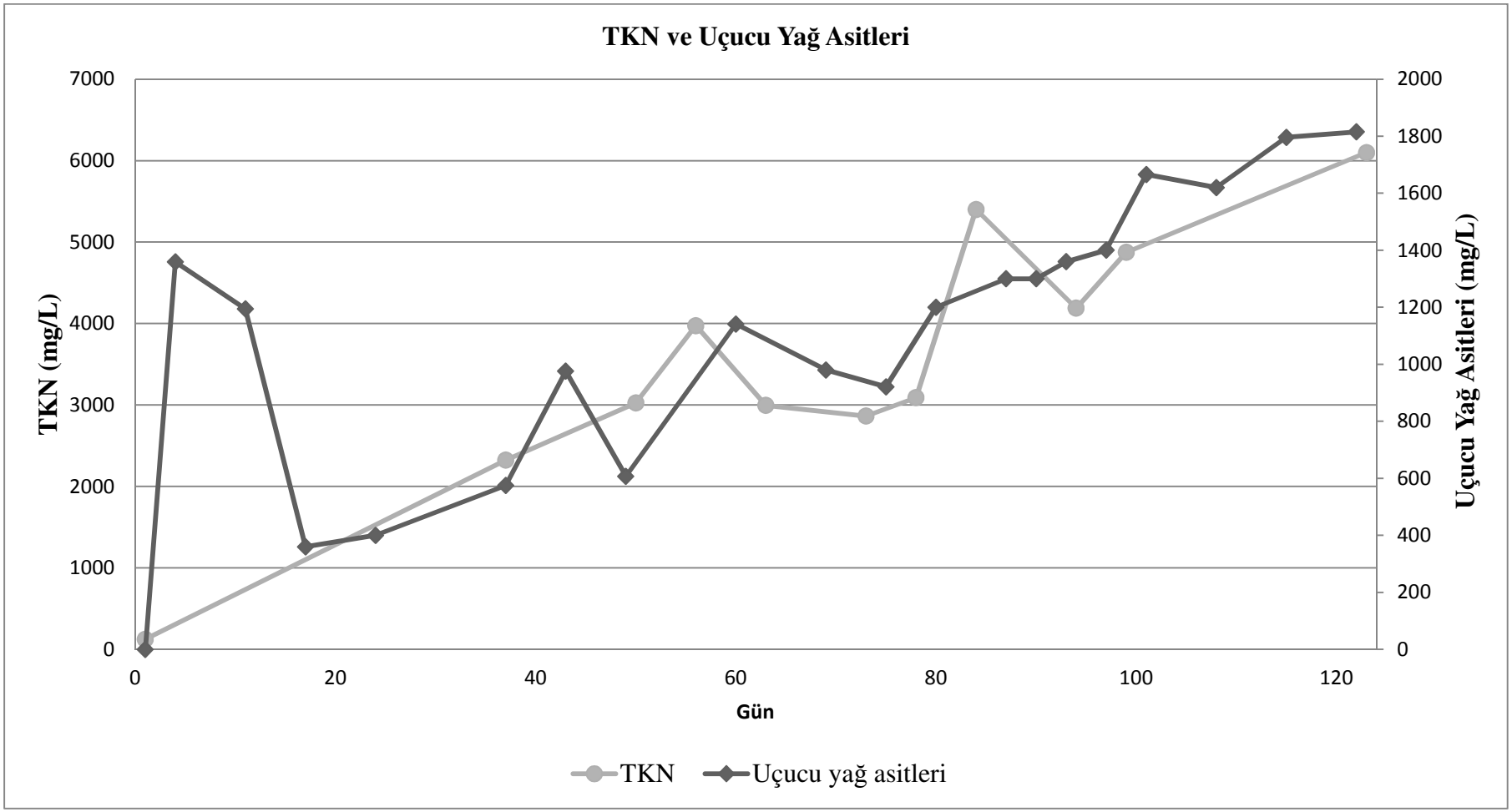
Şekil 3.37'de tüm denemelere ait toplam gaz üretim grafikleri özetlenerek tek bir grafik halinde verilmiştir. Önceki bölümlerde tek tek verilmiş olan Şekil 3.2, Br=0,5 grafiği olarak, Şekil 3.9, Br=1 grafiği olarak, Şekil 3.16, Br=1,5 grafiği olarak, Şekil 3.23, Br=2 grafiği olarak ve Şekil 3.30, Br=3 grafiği olarak daha açıklayıcı olması bakımından grafiğe işlenmiştir. Grafiğin oluşturulmasındaki amaç tüm denemelerin sonuçlarının daha kolay yorumlanabilmesi için tek bir grafiğe aktarılmış olmasıdır. Denemelerin ilk gününden itibaren kaydı tutulan günlük biyogaz üretim miktarları grafiğe kümülatif toplam olarak yansıtılmıştır. Organik yükleme miktarları sırasıyla 0,5'den 3'e kadar olan artışlara denk gelen besleme miktarları günlük olarak reaktörlere beslenmiştir. Denemeler arasında herhangi bir zaman boşluğu olmadan art arda yüklemelere devam edilmiştir. Günlük elde edilen veriler ışığında çizilen Şekil 3.37'deki toplam gaz üretim grafiği incelendiğinde organik yüklemenin 1,5 değerinin üzerindeki denemelerde eğrinin eğiminin git gide azaldığı gözlenmiştir. Bu durum tüm denemelerin tek bir grafikte özetlendiği Şekil 3.37 incelendiğinde ortaya konulabilmektedir. Örneğin, Br=1 olan denemelerde toplam gaz üretimi başlangıç ve sonda sırasıyla 119,9 ve 241,25 L, Br=1,5 olan denemelerde 241,25 ve 319,05 L, Br=2 olan denemelerde 319,05 ve 422,35 L olmuştur. Sırasıyla 26, 18 ve 18 gün süren denemelerde günlük ortalama 4,66, 4,32 ve 5,73 L gaz üretilmiştir. Bu ortalama gaz üretim değerleri günlük organik yükleme miktarları olan 10, 15 ve 20 g.OKM değerlerine bölündüğünde 0,466, 0,288 ve 0,286 L/g.OKM değerleri bulunmaktadır. Bu sonuçlardan biyogaz üretim potansiyelinin Br=1,5 olan denemelerden itibaren azaldığını açıkça ortaya koymaktadır. Organik yük ile biyogaz potansiyelinin doğru orantılı artışlarının belirli bir yükleme oranına gelene dek sürmesi ve sonrasında azalması anaerobik reaktörlerde beklenen bir durumdur. Bu azalma literatürde organik yüklemenin 3 olduğu değerde başlamaktadır. Ancak, yapılan denemelerde azalmanın organik yükün 1,5 olduğu aralıkta başlamış olması azot inhibasyonunun bu organik yükleme oranından sonraki denemelerdegözlenmeye başladığını ortaya koymaktadır.




Şekil 3.38. Sıcaklık grafiği



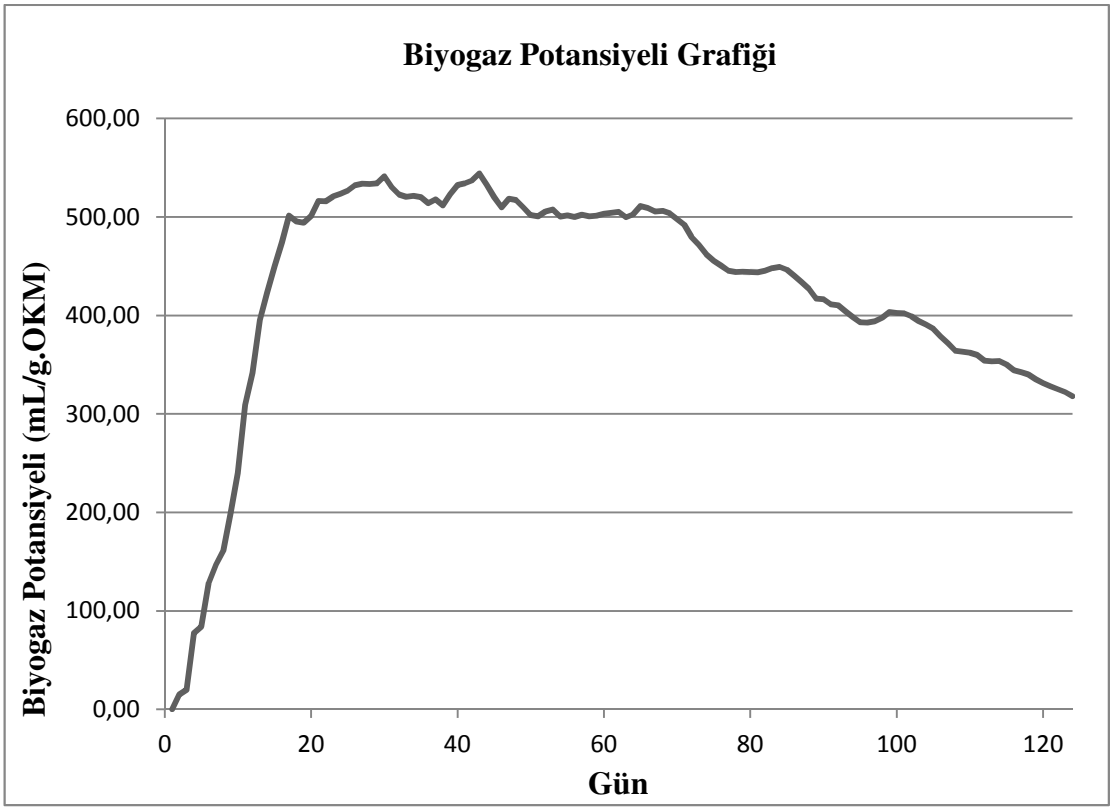

Şekil 3.39. pH grafiği




Şekil 3.40. Toplam uçucu yağ asidi ve TKN grafiği

Şekil 3.39'daki pH grafiğinden anlaşılacağı üzere tipik bir azot inhibasyonu gözlenmektedir. pH organik yükleme 1,5 denemelerine kadar baştan artıp sonra dengelenerek 7,5 değeri civarlarına yerleşmiştir. Ancak, 1,5 yükleme oranın sonrasında pH'ın 8 ve üzerine çıktığı ve daha sonrasında da 7,5 seviyelerine doğru hiç inmediği belirlenmiştir.

Şekil 3.40'daki toplam uçucu yağ asidi ve TKN grafiği incelendiğinde yüksek organik yükleme oranlarında bu iki değerin birlikte arttığı gözlenmiştir. Ancak, pH değerinin 8 ve üzerine çıkması sebebiyle TKN artışının etkisinin daha fazla olduğu söylenebilmektedir.




Şekil 3.41. Biyogaz potansiyeli grafiği

Şekil 3.41 incelendiğinde biyogaz potansiyelinin organik yükleme oranı arttırıldıkça baştan arttığı sonrasında ise reaktör içi denge bozulduktan sonra ciddi bir şekilde düştüğü gözlenmiştir.

### 3.2. Reaktör İçi Azot Dengesi Hesaplamaları

Tavuk gübresinin biyogaz tesislerinde hammadde olarak kullanılması durumunda fermantör içerisinde azota dayalı zehirlenme riski vardır. Bu sebeple reaktör ve sistem dizaynında amonyum konsantrasyonu limit değerlerinin aşılmayacağı bir hesap oluşturulmalıdır.

Reaktör içerisine yüklenecek günlük azot miktarı;

$$\text{Toplam [N]}\left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right) =$$

$$\text{Günlük besleme miktarı}\left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right) \times \text{Kuru Madde Oranı}\,(\%) \times \text{Toplam Azot Oranı} \qquad (3.1)$$

Reaktör içerisi amonyum iyonu cinsinden azot miktarını hesaplamak için geliştirilen hesap modülü;

$$\left[\text{NH4-N}\right]\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{\left[\left[\text{N}_{\text{org.}}\right]\left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right) \times \text{N}_{\text{demineralizasyon oranı}} + \text{Toplam N} \times \left(1\text{-N}_{\text{org.}}(\%)\right)\right] \times 1.000.000}{\left[\text{Besleme miktarı}\left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right)\text{-Organik besleme miktarı}\left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right) \times \text{Çürüme oranı}\,(\%)\right]} \qquad (3.2)$$

Burada;

$\text{N}_{\text{org.}}$=Organik azot miktarı $\left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right)$

$\text{N}_{\text{org.}}$=Organik azot oranı $(\%)$

Toplam N=Toplam azot miktarı $\left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right)$

Organik besleme miktarı=Günlük organik madde yükleme miktarı $\left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right)$

Çürüme oranı=Organik madde dönüşüm oranı (%)

$\text{N}_{\text{demineralizasyon oranı}}$=

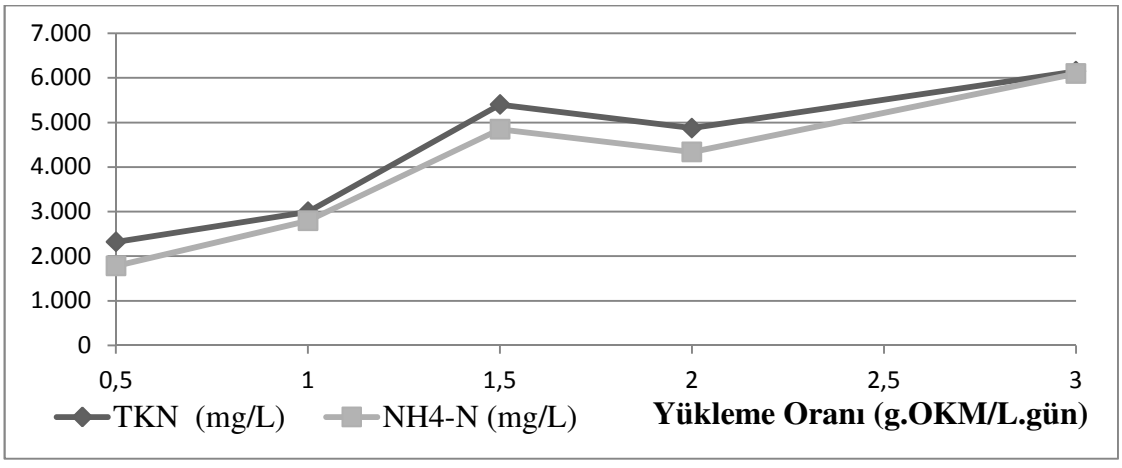
Azotun anaerobik fermantasyon sonucunda NH4-N'e dönüşüm oranı $(\%)$

Yukarıdaki formülde azotun demineralizasyon oranı dışındaki tüm veriler çeşitli analizler yoluyla bulunabilmektedir. Ancak, reaktör boyutlandırılması esnasında sadece tavuk gübresi kullanımında azotun ne oranda amonyuma dönüştüğünün bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılmış denemeler sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.11'de verilmiştir.Her bir yükleme oranına ait TKN ve NH4-N analiz sonuçları Şekil 3.42'de verilmiştir.Giriş organik azot oranı literatür değeri olan % 82 olduğu varsayılmıştır [46].

Tablo 3.11. Azot demineralizasyon oranı sonuçları

| Yükleme Oranı (g.OKM/L.gün) | TKN (mg/L) | NH4-N (mg/L) | Norg (Giriş) (g) | Norg (Çıkış) (g) | Norg. Mineralizasyon Oranı (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| **0,5** | 2.320 | 1.780 | 17,77 | 5,64 | 68,28 |
| **1** | 2.995 | 2.795 | 38,90 | 4,52 | 88,38 |
| **1,5** | 5.400 | 4.850 | 64,36 | 20,41 | 68,05 |
| **2** | 4.875 | 4.340 | 90,77 | 28,20 | 69,93 |
| **3** | 6.150 | 6.100 | 158,02 | 9,18 | 94,19 |

Tablo 3.9 ve deneme sonuçlarından anlaşılacağı üzere azotun demineralizasyon oranı arttıkça reaktör içerisindeki denge bozulmaktadır. Dengenin bozulması durumda azot inhibasyonunun başladığı ve 3 g.OKM/L.gün gibi yüksek besleme oranlarında % 54 oranında biyogaz üretim potansiyelini azalttığı gözlenmiştir. Reaktörlerin düzenli bir üretim sağladığı demineralizasyon oranı **% 68**'dir. Bu oranlarda herhangi bir azot inhibasyonunu gözlenmemiştir. Ayrıca, bu değerlerde reaktör içerisindeki toplan uçucu yağ asidi miktarı optimum değer olan 1.000 mg/L değerini de aşmamaktadır.




Şekil 3.42. TKN ve NH4-N grafiği

### 3.3. Maksimum Tavuk Gübresi Besleme Oranının Hesaplanması

Maksimum tavuk gübresi besleme oranının bulunabilmesi için ana kısıt azot inhibasyonudur. Azotun inhibe edici sınır değeri göz önünde bulundurularak içerisinde azot bulunmayan veya azot miktarı ihmal edilen su ile birlikte beslenmesi durumu incelenmelidir. Bu varsayımlar ile beslenebilecek maksimum tavuk gübresi oranı aşağıdaki formüller zinciri ile hesaplanabilir. Azotun inhibe edici değeri pH 7,5 ve 37 $^{o}$C'deki serbest amonyak cinsinden 200 mg/L olarak alınmıştır [46].

Eşitlik (1.7)'den;

$$200=\frac{NH_4\text{-}N(mg/L)\times 10^{(7,5)}}{\left(10^{37,5}+e^{\left(\frac{6344}{273+37,5}\right)}\right)}$$

$NH_4\text{-}N(mg/L)=4.924$ olarak bulunur.

Eşitlik (3.1)'den;

$$\text{Toplam [N]}\left(\frac{ton}{gün}\right)=1\ \left(\frac{ton}{gün}\right)\times 0,2386\times 0,0889=0,02121$$

Eşitlik (3.2)'den;

$$4.924=\frac{[0,02121\times 0,82\times 0,68+0,02121\times(1-0,82)]\times 1.000.000}{\left[\text{Beslenme miktarı}\left(\frac{ton}{gün}\right)-1\times 0,2386\times 0,7356\times 0,6\right]}$$

$$\text{Beslenme miktarı}\left(\frac{ton}{gün}\right)=3,28$$

$$\text{Taze su miktarı}\left(\frac{ton}{gün}\right)=3,28-1=2,28$$

Maksimum tavuk gübresi oranı$=\frac{1}{3,28}=0,3049$ yani % 30,49'dur.

# 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Anaerobik reaktörlerde maksimum tavuk gübresi oranının belirlenebilmesi için değişik organik yükleme oranlarına sahip laboratuvar ölçekli denemeler yapılmıştır. Denemelerde sadece yumurtacı tavuk gübresi ile besleme yapılmıştır. Sürekli sistem metodolojisine dayalı denemelerde her gün bir kez reaktörler beslenmiş ve besleme miktarında içeriden malzeme alınmıştır. 0,5, 1, 1,5, 2 ve 3 g.OKM/L.gün yükleme oranlarında elde edilen veriler ışığında herhangi bir pH kontrolünün yapılmadığı durumda organik besleme arttıkça azot inhibasyonu artmıştır. Yine yüksek yükleme oranlarında pH bazik seviyelere kaymış ve anaerobik fermantasyon için kritik pH olan 7,5-8 aralığınıda geçmiştir. Bunun sebebi anaerobik fermantörde $NH_4^+$ iyonlarının konsantrasyonlarının uçucu yağ asidi konsantrasyonlarına oranla daha fazla artması ve reaktör içi tamponlama kapasitesinin düşmesidir. Toplam uçucu yağ asidi konsantrasyonlarının kritik değer olan 1.000 mg/L değerini dahi aştığı 1.800 mg/L değerine kadar ulaştığı gözlenmiştir. Böyle bir durumda pH değerinin düşmesi gerekirken yükselmesi reaktör için karbon azot dengesinin ne oranda azot inhibasyonuna kaydığının göstergesidir.

Günlük olarak hammaddenin organik kuru maddesine karşılık üretilebilen biyogaz miktarlarına bakıldığında yükleme oranı artışı ile bu değerin azaldığı gözlenmiştir. Ortalama biyogaz potansiyelleri 0,5 g.OKM/L.gün organik yükleme oranında 486,58 mL/g.OKM, 1g.OKM/l.gün organik yükleme oranında 434,73 mL/g.OKM, 2g.OKM/L.gün organik yükleme oranında 272,60 mL/g.OKM ve 3 g.OKM/L.gün organik yükleme oranında 209,45 mL/g.OKM'dir. Denemeler içerisinde en yüksek biyogaz potansiyel değeri 513 mL/g.OKM olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar ışığında 1,5g.OKM/L.gün organik yükleme oranındaazot inhibasyonunun gözlenmeye başladığıve inhibasyonun 3 mL/g.OKMgibi yüksek besleme oranlarında % 54 oranında biyogaz üretim potansiyelini azalttığıgözlenmiştir. 3 g.OKM/L.gün organik yükleme oranında elde edilen veriler Li ve arkadaşlarının elde ettiği sonuçlara yakın değerlerdedir. Böylelikle yüksek yükleme oranlarında sadece tavuk gübresinin biyogaz potansiyelinin yarıdan fazla oranda azaldığı sonucuna varılmaktadır.

Denemeler süresince her deneme geçişinde yapılan TKN ve NH4-N analizleri ileazot demineralizasyon oranı hesabı yapılmıştır. Girişteki organik azotun amonyum iyonuna dönüşmesi arttıkça biyogaz üretim potansiyeli düşüş göstermiştir. Bunun nedeninin reaktör içerisinde karbon azot dengesinin bozularak inhibasyona neden olduğu düşünülmektedir. 1g.OKM/L.gün organik yükleme denemesinin sonlarında organik azot dönüşüm oranın artmasına rağmen biyogaz üretim potansiyelinin düşmesi ve ilerleyen günlerde sistemin kendini toparlayarak demineralizasyonun azalıp biyogaz üretim potansiyelinin yükselmesi bunun bir kanıtı olabilir. Ayrıca, 3 g.OKM/L.gün organik yükleme denemesinde bu durumun tekrarlanmasına rağmen yükleme oranının da yüksek olması sebebiyle reaktör içerisinde toparlanma sağlanamamış ve sistem inhibe olmuştur. Sonuçlar incelendiğinde stabil bir biyogaz üretiminin sağlanabilmesi için organik azotun demineralizasyon oranının % 68 aralığında alınmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.1.Azot demineralizasyon oranları

| **Yükleme Oranı (g.OKM/L.gün)** | **Norg. Mineralizasyon Oranı (%)** |
|---|---|
| 0,5 | 68,28 |
| 1 | 88,38 |
| 1,5 | 68,05 |
| 2 | 69,93 |
| 3 | 94,19 |

Sadece tavuk gübresine dayalı biyogaz tesislerinin tasarım aşamasında, sistemin dengeye gelmesi sonrasında hammadde içerisindeki azotun demineralizasyonu ile fermantör içerisindeki azot dengesinin nasıl olacağı ve amonyum iyonu konsatrasyonu hesaplaması konusunda bir formül geliştirilmiştir. Bu formül bölüm 3.2'de verildiği üzere aşağıdaki gibidir;

$$[\text{NH4-N}]\,(\text{mg/l}) = \frac{\left[\left[N_{org.}\right]\left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right)\times N_{\text{demineralizasyon oranı}} + \text{Toplam N}\times\left(1\text{-}N_{org.}(\%)\right)\right]\times 1.000.000}{\left[\text{Besleme miktarı}\ \left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right)\text{-Organik besleme miktarı}\ \left(\frac{\text{ton}}{\text{gün}}\right)\times\text{Çürüme oranı}\ (\%)\right]}$$

Tasarım aşamasında formülün kullanılabilmesi için ilk olarak kullanılacak tavuk gübresinin kuru madde, uçucu kuru madde ve elementel analizlerinin yapılması gereklidir. Analiz sonuçlarında elde edilen veriler formülde yerine koyularak stabil biyogaz üretimi aşamasında fermantör içerisindeki amonyum iyonu konsantrasyonu tahmin edilebilir. Bu amonyum iyonu konsantrasyonu serbest amonyak formülünde yerine konularak serbest amonyak miktarı da bulunabilir. Böylelikle elde edilen veri ile hammaddenin inhibasyona sebebiyet verip veremeyeceği önceden hesaplanabilir.

Tezde kullanılan yumurtacı tavuk gübresi ile yapılan hesaplar sonucunda sadece tavuk gübresi kullanımının oranı azotun inhibe edici değeri pH 7,5 ve 37 $^{o}$C'deki serbest amonyak cinsinden 200 mg/L olarak alınması durumunda % 30,49'dur.

## KAYNAKLAR


[1] http://en.wikipedia.org/wiki/World_population (Ziyaret tarihi: 10 Mayıs 2014)

[2] Temel İstatistikler, Tarım: Bitkisel ve Hayvansal Üretim Değerleri, http://www.tuik.gov.tr/, (Ziyaret tarihi: 18 Nisan 2014)

[3] Domingo J. L., Nadal M., Domestic Waste Composting Facilities: A Review of Human Health Risks, *Environment International*, 2009, **35**(2), 382-389.

[4] McCarty P. L., Anaerobic Waste Treatment Fundementals, *Public Works*, 1964, **95**, 9-12.

[5] Thauer R. K., Jungermann K., Decker K., Energy Conservation in Chemotrophic Anaerobic Bacteria, *Bacteriol Rev. Mar*, 1977, **41**(1), 100-80.

[6] Deublein D. and Steinhauser A., *Biogas from Waste and Renewable Resources*, Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co KGaA, Weinheim, 2008.

[7] Jördening H. J. and Winter J., *Environmental Biotechnology*, Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA, Weinheim, 13-40, 2005.

[8] Angenent T. L., Sung S., Raskin L., Methanogenic Population Dynamics During Startup of a Full-Scale Anaerobic Sequencing Batch Reactor Treating Swine Waste, *Water Research,* 2002, **36**, 4648–4654.

[9] Karakashev D., Batstone J. D. and Angelidaki I., Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactors, *Applied And Environmental Microbiology*, 2005, **71**, 331–338.

[10] Gerardi M. H., *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, John Wiley &Sons, Inc., Kanada, 11-51, 2003.

[11] Kaya D., Öztürk H. H., *Biyogaz Teknolojisi*, Umuttepe Yayınları, Kocaeli, 17-31, 2012.

[12] Bjerketvedt D. and Bakke J.R., *Gas Explosion Handbook,* Christian Michelsen Research A. S., Bergen, 1993

[13] Weiland P., Stand und Perspektiven der Biogasnutzung und Erzeurung in Deutschland, *Gülzower Fachgesprache*, 2000, **15**, 8-27.

[14] Bischoff M., Erkenntnisse Beim Einsatz von Zusatz und Hilfsstoffen Sowie Spurenelementen in Biogasanlagen, 2009, *VDI Berichte nr,* 2057.

[15] Seyfried C. F., Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwassern, *Korrespondenz Abwaser,*1990, **37**, 1247-1251.

[16] Hassan E., Untersuchungen zur Vergarung von Futterrübensilage, *Bundes-forschungsanstalt für Landwirtschaft*, 99UM031, 2001.

[17] Weiland P., Grundlagen der Methangrung- Biologie und Substrate, *Biogas als Regenerative Energie – Stand und Perspktiven*, 19-32, 2001.

[18] Roati C., Fiore S., Ruffino B., Marchese F., Novarino D. and Zanetti M. C., Preliminary Evaluation of the Potential Biogas Production of Food-Processing Industrial Wastes, *American Journal of Environmental Sciences*, 2012, **8**(3), 291-296.

[19] Emerson, K., RussoR. C., Lund R. E. and Thurston R. V., Aqueous Amonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature. *J. Fish. Res. Bd. Can*., 1975, **32**, 2379-2383.

[20] Bugutekin A., Atıklardan Biyogaz Üretiminin İncelenmesi, Doktora tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 177994.

[21] Sitorusa B, Panjaitan S. D., Biogas Recovery from Anaerobic Digestion Process of Mixed Fruit -Vegetable Wastes, *Energy Procedia*, 2013, **32**, 176–182.

[22] Rungvıchaniwat J., Biogas Production From Fruit And Vegetable Wastes Mixed With Cow Manure By Using A Low-Solids Anaerobic Digester, *Copyright of Mahidol University*, 2003.

[23] Ranade D. R., Yeole T. Y., Godbole S. H., Production of Biogas from Market Waste, *Biomass*, 1987, **13**(3), 147–153.

[24] Chao J. K. and Park S. C., Biochemical Methane Potential and Solid State Anaerobic Digestion of Korean Food Wastes, *Bioresource Technology,* 1995, **52**(3), 245-253.

[25] Sedláček S., Kubaská M., Lehotská S. and Bodík I., Food Waste – The Source of Biogas Production Increase in the Municipal WWTPs, PhD Thesis, Institute of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology,2010.

[26] Zhang R., El-Mashad H., Hartman K., Wang F., Rapport J., Anaerobic Phased Solids Digester Pilot Demonstration Project Characterization of Food and Green Wastes as Feedstock for Anaerobic Digesters, *California Energy Commission,* 2005.

[27] Weissbach F., Gas Production Potential of Fresh and Ensiled Sugar Beets in Biogas Production, *Landtechnik*, 2009, **64**(6), 394-397.

[28] Demirel B. and Scherer P., Production of Methane from Sugar Beet Silage without Manure Addition by A Single-Stage Anaerobic Digestion Process, *Biomass and Bioenergy,* 2008, **32**(3), 203–209.

[29] Hassan E. A., Biogas Production from Forage and Sugar Beets Process Control and Optimization, PhD Thesis, University of Kassel Ecology and Economy, 2003.

[30] Hutnan M., Drtil M. and Mrafkova L., Anaerobic Biodegrability of Sugar Beet Pulp. Biodegration, *Kluwer Academic Publishers. Printed in Netherland*, 2001, **11**, 203-211.

[31] Elango D., Pulikesi M., Baskaralingam P., Ramamurthi V., Sivanesan S., Production of Biogas from Municipal Solid Waste with Domestic Sewage, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **14**1(1), 301-304.

[32] Fernandez A., Font X. and Sanchez A., Anaerobic Co-digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Wastes and Industrial Greases, *Organic Waste Treatments: Safety Implications*, 2005, 143-146.

[33] Abouelenien F., Improved Methane Fermentation of Chicken Manure via Ammonia Removal by Biogas Recycle, *Bioresource Technology*, 2010, 6368–6373.

[34] Liu Z., Zhou X., Zhang Y., Zhu H., Enhanced Anaerobic Treatment of CSTR-Digested Effluent from Chicken Manure: The Effect of Ammonia Inhibition, *Waste Management,* 2012, **32**, 137–143.

[35] Güngör G., Demirci G., Demirer N., Effect of Initial COD Concentration, Nutrient Addition Temperature and Microbial Acclimation on Anaerobic Treatability of Broiler and Cattle Manure, *Bioresource Technology*, 2004, **93**, 109–117.

[36] Bujoczek G, High Solid Anaerobic Digestion of Chicken Manure, *J. agric. Engng Res*, 2000, **76**, 51-60.

[37] Webb A. R. and Hawkest F. R., The Anaerobic Digestion of Poultry Manure: Variation of Gas Yield withInfluent Concentration and Ammonium-Nitrogen Levels, *Agricultural Wastes,* 1985, **14**(2), 135‑156.

[38] Owamah H. I., Alfa M. I., Dahunsi S. O., Optimization of Biogas from Chicken Droppings with Cymbopogon Citratus, *Renewable Energy,* 2014, **68**, 366-371.

[39] Wagner O. A., Hohlbrugger P., Lins P., Illmer P., Effects of Different Nitrogen Sources on the Biogas Production-a Lab-Scale Investigation, *Microbiological Research*, 2012, **167**, 630– 636.

[40] Abouelenien F., Fujiwara W., Namba Y., Kosseva M., Nishio N., Nakashimada Y., Improved Methane Fermentation of Chicken Manure via Ammonia Removal by Biogas Recycle, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 6368–6373.

[41] Li Y., Zhang R., He Y., Zhang C., Liu X., Chen C., Liu G., Anaerobic co-Digestion of Chicken Manure and Corn Stover in Batchand Continuously Stirred Tank Reactor (CSTR), *Bioresource Technology*, 2014, **156**, 342–347.

[42] Braeutigam P., Franke M., Ondruschka B., Effect of Ultrasound Amplitude and Reaction Time on the Anaerobic Fermentation of Chicken Manure for Biogas Production, *Biomass and Bioenergy*, 2014, **63**, 109-113.

[43] Jianga X., Hayashib J., Suna Y. Z., Yanga L., Tanga O. Y., Oshibec H., Osakac N, Kidaa K., Improving Biogas Production from Protein-Rich Distillery Wastewater by Decreasing Ammonia Inhibition, *Process Biochemistry*, 2013, **48**, 1778–1784.

[44] Walker M., Iyer K., Heaven S., Banks C. J., Ammonia Removal in Anaerobic Digestion by Biogas Stripping: An Evaluation of Process Alternatives Using a First Order Rate Model Based on Experimental Findings, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **178**, 138– 145.

[45] Sonia M. T., Nora F. Y., Characterization and Composting of Poultry Litter in Forced-Aeration Piles, *Process Biochemistry*, 2002, **37**, 869–880.

[46] Angelidaki I., Ahring B. K., Anaerobic Thermophilic Digestion of Manure at Different Ammonia Loads: Effect of Temperature, *Water Research*, 1994, **28**(3), 727‑731.

[47] Labatut R. A., Angenent L. T. and Scott N. R., Biochemical Methane Potential and Biodegradability of Complex Organic Substrates, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 2255-2264.

[48] Werner U., Biogas Plants in Animal Husbandry, *A Publication of the Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien*, 1989.

[49] VDI 4630, Fermentation of organic materials – Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests, *The Association of German Engineers (VDI),* Berlin, 2006.

## KİŞİSEL YAYINLAR ve ESERLER


[1] **Coban V.**, Sarac H. İ., Kaya D., Eyidogan M., Cagman S., Effects of Various Nitrogen Rates to Biogas Production Yield in Anaerobic Digestion of Only Chicken Manure. *Life Science Journal*, 2014, **11**(2), 186-190.

[2] Kaya D., Öztürk H. H., Eyidoğan M., **Coban V**., Çağman S., Biyogaz Üretim Teknolojisi, *I. Ulusal Kompost ve Biyogaz Çalıştayı*, Antalya, 11-14 Nisan 2013.

[3] **Coban V**., Eyidoğan M., Çağman S., Kaya D., Tavuk Gübresinden Biyogaz Üretim Tesislerinin Fizibilitesi, *4. Uluslararası Atıktan Enerji Sempozyumu (IWES)*, İstanbul, 15-16 Kasım 2012.

[4] Kaya D., Çağman S., **Coban V**., Yağmur A., TÜBİTAK Kocaeli Pilot Biyogaz Santralinin Türkiye'de Yaygınlaştırılabilirliği, *Enerji Üretimi & Kompostun Kullanım Alanları Çalıştayı*, İstanbul Eresin Topkapı Hotel, İstanbul, 2010.

[5] Kaya D., **Coban V**., Çağman S., Eyidoğan M., Biyogaz Teknolojisi, *Kocaeli Enerji Günleri*, Kocaeli, 17-18 Nisan 2010.

[6] **Coban V**., Kaya D., Çağman S., Yağmur A., Tırıs M., Akgün F., Evsel Kaynaklı Arıtma Çamurlarının Biyogaz Üretiminde Kullanımının Değerlendirilmesi, *16. Uluslararası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı (ICCI 2010)*, İstanbul, 12-14 Mayıs 2010.

[7] Kaya D., Çağman S., **Coban V.,** Yağmur A., TÜBİTAK Kocaeli Pilot Biyogaz Santralinin Türkiye'de Yaygınlaştırılabilirliği, *Organik Atıklardan Kompost ve Yenilebilir Enerji Üretimi & Kompostun Kullanım Alanları Çalıştayı*, İstanbul Eresin Topkapı Hotel, İstanbul, 2010.

[8] Kaya D., **Coban, V**., Eyidoğan M., Çağman S., Yağmur A., Akgün F., Tırıs M. Biyogaz Üretim ve Enerji Dönüşüm Teknolojileri, *Atık Teknolojileri Dergisi*, 2009, **3,** 42-51.

[9] Kaya D., Eyidogan M., **Coban V**., Çağman S., Aydoner C., Tırıs M. Türkiyenin Hayvansal Atık Kaynaklı Biyogaz Potansiyeli ve Ekonomisi*, 15. Uluslararası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı (ICCI 2009)*, İstanbul, 13-15 Mayıs 2009.

[10] Kaya D., Çağman S., **Coban V**., Yağmur A., Eyidoğan M., Akgün F., Tırıs M. Kuru Fermentasyon Teknolojisi ile Biyogaz Üretimi, *2. Uluslararası Atıktan Enerji Sempozyumu (IWES)*, İstanbul, 12-13 Kasım 2009.

[11] Kaya D., Çağman S., Eyidoğan M., Aydoner C., **Coban V**., Tırıs M., Türkiyenin Hayvansal Atık Kaynaklı Biyogaz Potansiyeli ve Ekonomisi, *Atık Teknolojileri Dergisi*, 2009, **1**,48-51.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Edirne'de doğdu. İlköğretimini İstiklal İlkokulu ve Atatürk Ortaokulu'nda ve liseyi Edirne Fen Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2003 yılında mezun oldu. 2004-2007 yılları arsında APS Ambalaj ve Paketleme Sanayi'nde Üretim Mühendisliği görevinde bulundu. 2007 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı yüksek lisans eğitimini 2009 yılında tamamladı. 2007-2012 yılları arasında TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi'nde araştırmacı olarak çalıştı. 2012 yılında Karabük Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve bu görevini halen sürdürmektedir.