T.C.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇAMURLARI İLE TERMOKİMYASAL ÖN ARITIM UYGULANMIŞ LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARIN BİRLİKTE ANAEROBİK PARÇALANABİLİRLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

LÜTFİYE DUMLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2011

EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇAMURLARI İLE TERMOKİMYASAL ÖN ARITIM UYGULANMIŞ LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARIN BİRLİKTE ANAEROBİK PARÇALANABİLİRLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

LÜTFİYE DUMLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu araştırma Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2010.02.0121.018)

2011

TEŞEKKÜR

Tez çalışmasını, 2010.02.0121.018 no'lu proje ile destekleyen Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi'ne teşekkür ederim.

T.C.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇAMURLARI İLE TERMOKİMYASAL ÖN ARITIM UYGULANMIŞ LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARIN BİRLİKTE ANAEROBİK PARÇALANABİLİRLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

LÜTFİYE DUMLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez …/…/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (.....) not takdir edilerek Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Yard. Doç. Dr. Altunay PERENDECİ (Danışman)

Prof. Dr. Göksel N. DEMİRER

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

ÖZET

EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSİ ÇAMURLARI İLE TERMOKİMYASAL ÖN ARITIM UYGULANMIŞ LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARIN BİRLİKTE ANAEROBİK PARÇALANABİLİRLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Lütfiye DUMLU

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Altunay PERENDECİ

Temmuz 2011, 184 Sayfa

Bu tez kapsamında, lignoselülozik kökenli sera atıklarının anaerobik parçalanabilirliğini arttırmak amacıyla atıklara anaerobik parçalanma öncesi termal-H_2SO_4, termal-HCl, termal-NaOH ve termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri uygulanmıştır. Arıtma çamurlarının anaerobik parçalanabilirliğini geliştirerek biyogaz üretimini arttırmak için arıtma çamurlarına termokimyasal ön arıtımla muamele edilen sera atıkları ağırlıkça %20, 40, 50, 60, 80 ve 100 oranlarında ilave edilmiş ve metan üretim potansiyelleri standart BMP testi ile değerlendirilmiştir.

Arıtma çamuru ve ham sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde, arıtma çamuruna eklenen ham sera atığının karışımdaki miktarının arttırılmasıyla tKOİ giderim veriminin azaldığı, UKM giderim verimi, metan üretimi ve toplam reaksiyon hız sabitinin arttığı belirlenmiştir. Karışım numuneleri arasında en yüksek kümülatif metan üretimi 299,40 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile 20:80 karışım oranından elde edilmiştir.

Sera atıklarına termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi uygulamasından sonra arıtma çamuru ile birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde, arıtma çamuruna termal-H_2SO_4 ön arıtım uygulanan numunelerin ilave edilmesiyle atıkların reaksiyon hız sabitlerinin ve UKM giderim verimlerinin azaldığı ve bu azalmaların metan üretimine yansıdığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada termal-H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilen sera atıklarının arıtma çamurunun anaerobik parçalanabilirliğini geliştirmediği sonucuna ulaşılmıştır. Sera atıklarına uygulanan bir diğer asit ön arıtım prosesi ise termal-HCl ön arıtımdır. Arıtma çamuruna, termal-HCl ön arıtım prosesi uygulanan numunelerin (1,44H ve OPT1) eklenmesiyle reaksiyon hız sabitlerinde önemli fark olmadığı, UKM ve tKOİ giderim verimlerinin arttığı ve bu artışın metan üretimine yansıdığı gözlenmiştir. Arıtma çamuruna 1,44H (60°C reaksiyon sıcaklığı- %5 kuru madde miktarı - %1,44 HCl konsantrasyonu- 324 rpm karıştırma hızı - 1 saat reaksiyon süresi) ve OPT1 (60°C reaksiyon sıcaklığı - %5 kuru madde miktarı - %0 HCl konsantrasyonu - 500 rpm karıştırma hızı- 1 saat reaksiyon süresi) numunelerinin eklenmesi ile oluşturulan karışım numuneleri arasında en yüksek kümülatif metan miktarları 20:80 karışım numunesinden sırasıyla 362,10 $mLCH_4$/gUKM ve 313,62 $mLCH_4$/gUKM olarak elde edilmiştir.

Sera atıklarına termal-NaOH ön arıtım prosesi uygulamasından sonra arıtma çamuru ile birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde; arıtma çamuruna termal-NaOH ön arıtım prosesi uygulanan numunelerin (60N ve 70N) ilave edilmesiyle reaksiyon hız sabitlerinde önemli fark olmadığı, ancak UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. Arıtma çamuruna 60N (60°C reaksiyon sıcaklığı - %5 kuru madde miktarı -%0NaOH konsantrasyonu - 0 rpm karıştırma hızı – 1 saat reaksiyon süresi) ve 70N (70,98°C reaksiyon sıcaklığı - %5 kuru madde miktarı %0,23 NaOH konsantrasyonu - 0 rpm karıştırma hızı - 1 saat reaksiyon süresi) numunelerinin ilave edilmesiyle oluşturulan karışım numuneleri arasında en yüksek metan üretimleri sırasıyla 360,44 $mLCH_4$/gUKM ve 364,19 $mLCH_4$/gUKM değerleri ile 20:80 numunesinden elde edilmiştir. Arıtma çamuru ve termal-NaOH ön arıtım uygulanan sera atıklarının birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde optimum karışım oranları 40:60 ve 20:80 olarak tespit edilmiştir.

Sera atıklarına uygulanan diğer ön arıtım prosesi ise termal- $Ca(OH)_2$ ön arıtımdır. Arıtma çamuruna termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi uygulanan 0,11K (60°C reaksiyon

sıcaklığı - %5 kuru madde miktarı - 0,11 gr $Ca(OH)_2$/g atık - 0 rpm karıştırma hızı - 1 saat reaksiyon süresi) ve K4 (60°C reaksiyon sıcaklığı - %5 kuru madde miktarı - 0 gr $Ca(OH)_2$/g atık - 233 rpm karıştırma hızı- 1 saat reaksiyon süresi) numunelerinin eklenmesiyle reaksiyon hız sabitlerinin yaklaşık aynı olduğu, ancak UKM ile tKOİ giderim verimlerinin ve metan üretiminin arttığı belirlenmiştir. Arıtma çamuruna 0,11K ve K4 numunelerinin eklenmesiyle oluşturulan karışım numuneleri arasında en yüksek metan miktarları sırasıyla 314,78 $mLCH_4$/gUKM ve 279,62 $mLCH_4$/gUKM değerleri ile 20:80 karışım numunesinden elde edilmiştir. Arıtma çamuru ve termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım uygulanan atıkların birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde optimum karışım oranları 50:50, 40:60 ve 20:80'dir.

Bu tez ile termal-NaOH, termal-$Ca(OH)_2$, termal-HCl yöntemi ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamuruna ilave edilmesiyle anaerobik parçalanabilirliğin arttığı, ancak termal-H_2SO_4 yöntemi ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamuru ile birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin gelişmediği belirlenmiştir. Bununla birlikte termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamuruna ilave edilmesiyle metan üretiminin diğer termokimyasal ön arıtım (H_2SO_4, HCl ve $Ca(OH)_2$ proseslerinden daha verimli olduğu tespit edilmiştir. Arıtma çamuru ve termokimyasal ön arıtımla muamele edilen sera atıklarının enerji üretimi için birlikte anaerobik parçalanması Antalya bölgesi için alternatif bir prosesdir.

ANAHTAR KELİMELER: Arıtma çamuru, birlikte anaerobik parçalanma, biyokimyasal metan potansiyeli, sera atığı, termokimyasal ön arıtım

JÜRİ: Yard. Doç. Dr. N. Altunay PERENDECİ (Danışman)

Prof. Dr. Göksel N. DEMİRER

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

ABSTRACT

CO-DIGESTION OF SEWAGE SLUDGES WITH THERMOCHEMICALLY PRETREATED GREENHOUSE RESIDUES

Lütfiye DUMLU

M.Sc. Thesis in Environmental Engineering

Advisor: Assist. Prof. Dr. Altunay PERENDECİ

July 2011, 184 pages

In this thesis, thermal-H_2SO_4, thermal-HCl, thermal-NaOH and thermal-$Ca(OH)_2$ pretreatment processes were applied to the lignocellulosic greenhouse residues in order to enhance the anaerobic digestion. To enhance co-digestion of sewage sludge, thermochemically pretreated lignocellulosic greenhouse residues were added to sewage sludge with a ratio 20, 40, 50, 60, 80 and 100% by weight to evaluate their methane production potentials with the standart biochemical methane potential (BMP) test.

When co-digestion of sewage sludges with raw greenhouse residues were evaluated, removal rate of tCOD is decreased, however VS reduction, methane production and reaction rate constants have been increased by increasing the amount of greenhouse residues in the mixture. The highest methane production value was obtained as 299.40 $mLCH_4/gVS$ when the mixing ratio was 20:80.

In the co-digestion of sewage sludge with pretreated greenhouse residues by thermal-H_2SO_4, reaction rate constants and VS reduction rates were decreased with the

addition of pretreated samples by thermal-H_2SO_4 to the sewage sludge. Methane production were also adversely affected. This research revealed that the greenhouse residues which were pretreated by thermal-H_2SO_4 didn't enhance the co-digestion of sewage sludge. Another acidic pretreatment process applied on greenhouse residues was thermal-HCl pretreatment. It was detected that the addition of pretreated samples (1.44H and OPT1) by thermal- HCl to the sewage sludge showed no considerable variation in the reaction rate constant. Furthermore, VS reductions, tCOD removal rates and methane production were increased. The highest cumulative methane productions were found as 362.10 $mLCH_4/gVS$ and 313.62 $mLCH_4/gVS$ from the 20:80 mixing ratio of 1.44H (60°C – 5% TS - 1.44% HCl - 324 rpm - 1 hour) and OPT1 (60°C – 5% TS – 0% HCl - 500 rpm - 1 hour) samples with the sewage sludge, respectively.

When co-digestion of sewage sludge with thermal-NaOH pretreated greenhouse residues were evaluated, no significant difference were observed in the reaction rate constants, however VS reductions and tCOD removal rates were increased with the addition of pretreated samples (60N-70N) by thermal-NaOH to the sewage sludge. These increments were positively reflected to methane production. The highest cumulative methane production are 360.44 $mLCH_4/gVS$ and 364.19 $mLCH_4/gVS$ from the 20:80 mixing ratio of 60N (60°C – 5% TS – 0% NaOH – 0 rpm – 1 hour) and 70N (70.98°C – 5% TS – 0.23% NaOH – 0 rpm – 1 hour) samples with the sewage sludge, respectively. When the codigestion of the sewage sludge and the thermal-NaOH preatreated greenhouse residues were evaluated, the optimum mixing ratios were obtained as 40:60 and 20:80. The thermal-$Ca(OH)_2$ pretreatment application was another alkaline pretreatment process applied on greenhouse residues. It was detected that the reaction rate constants were similar by the addition of pretreated samples (0.11K and K4) by thermal- $Ca(OH)_2$ to the sewage sludge. However VS reductions and tCOD removal rates and also methane production were increased. The highest cumulative methane productions were found as 314.78 $mLCH_4/gVS$ and 279.62 $mLCH_4/gVS$ from the 20:80 mixing ratio of 0.11K (60°C – 5% TS – 0.11 gr $Ca(OH)_2$/g waste - 0 rpm – 1 hour) and K4 (60°C – 5% TS – 0 gr $Ca(OH)_2$/g waste – 233 rpm – 1 hour) samples with the sewage sludge, respectively. The optimum mixing ratios were obtained as 50:50, 40:60 and 20:80 for co-digestion of sewage sludge and thermal-$Ca(OH)_2$ preatreated greenhouse residues.

In this thesis, co-digestion of sewage sludges with greenhouse residues was enhanced when thermochemically (thermal-NaOH, thermal-$Ca(OH)_2$ and thermal- HCl) pretreated samples were used. However, thermal- H_2SO_4 pretreated greenhouse residues indicated no considerable enhancement in sewage sludge co-digestion. Furthermore, the results indicated that thermal-NaOH pretreatment process is promising since pretreated greenhouse residues significantly increases the methane production, when compared to other thermochemical pretreatment. Co-digestion of sewage sludge with thermochemically pretreated greenhouse residues to increase the biogas production has presented as an alternative process for energy production of organic wastes in Antalya province.

KEYWORDS: Sewage sludge, co-digestion, biochemical methane potential, , greenhouse residues, and thermochemical pretreatment.

COMMITTEE: Assist.Prof. Dr. Altunay PERENDECİ (Advisor)
Prof. Dr. Göksel N. DEMİRER
Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

ÖNSÖZ

Enerji, ekonomik ve sosyal kalkınmanın önemli unsurlarından biridir. Bu yönüyle enerji bir toplumun yaşam standardının yükseltilmesinde önemli rol oynamaktadır. Enerji ihtiyacının hızla arttığı günümüzde ülkeler enerjiyi kesintisiz, güvenilir, temiz ve ucuz yollardan sağlamak ve sağlanan kaynakları da çeşitlendirmek durumundadır. Fosil yakıtlardan elde edilen enerjinin sınırlı oluşu, enerji kaynakları güvenliğinin sağlanmasındaki zorluklar ve bu kaynakların çevreye verdiği zararlar nedeniyle ülkeler yeni enerji kaynaklarına yönelmeye başlamıştır. Bu açıdan yenilenebilir enerji kaynakları, enerji elde etme çeşitliliğine, güvenliğe, ekonomik gelişmeye ve bölgesel çevre sorunlarının çözümüne büyük katkı sağlamaktadır.

Ülke olarak çok çeşitli enerji kaynaklarına sahip olmamıza rağmen, mevcut enerji kaynakları ihtiyaç olan talebi karşılayamamakta ve üretim/tüketim dengesi giderek olumsuz yönde bozulmaktadır. Bunun sonucu olarakta ülkemizin enerji ihtiyacının karşılanmasında dışa bağımlılık oranı giderek artmaktadır. Gerek yerli ve gerekse de ithal edilen fosil enerji kaynaklarının gelecekte tükeneceği göz önüne alındığında, bu enerji kaynaklarının yanında yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmak ve yenilenebilir enerji teknolojilerini geliştirerek ekonominin hizmetine sunmak kaçınılmaz olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımında ilk sıralarda biyokütle enerjisi yer almaktadır. Biyokütleden anaerobik parçalanma yöntemleri ile enerji üretiminin birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de yaygınlaştırılması, çevresel değerlerin yanı sıra ülke ekonomisine de önemli katkılar sağlayacak ve ülkemiz gerçeklerine uygun sürdürülebilir bir enerji politikasını oluşturacaktır.

Tarımsal üretim etkinlikleri sonucunda oluşan atıklar ve atıksu arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurları önemli bir biyokütle enerji potansiyelidir. Bu açıdan yenilenebilir, çevresel zararları en az ve ülke içinde bol bulunan biyokütleyi enerji için kullanmak, Türkiye'yi enerji darboğazından kurtaracak, enerjide dışa bağımlılığı azaltacak ve bölgesel katma değer yaratacaktır.

Antalya, örtü altı seracılık ve turizm faaliyetlerinin yoğun bir şekilde kent ve ülke ekonomisine katkı sağladığı bir şehirdir. Antalya, Türkiye'de üretilen toplam örtü altı sebze üretiminde son dört yıl ortalaması %63,05 değeriyle önemli bir role sahiptir. Ülke üretiminin %63 seviyesinde Antalya'dan karşılanması nedeniyle üretim sonucunda oluşan yüksek miktardaki sera atıkları bölgede kalmaktadır. Bu atıklar kontrolsüz bir şekilde ormanlık alanlara ve deponi alanlarına atılmakta veya yakılmaktadır. Antalya bölgesinde deniz turizminin ayrı bir öneme sahip olması ve sürdürülebilir bir turizm anlayışının sağlanması amacıyla Antalya sınırları içerisinde 24 adet atıksu arıtma tesisi kurulmuştur. Kent merkezinde bulunan iki atıksu arıtma tesisinde üretilen 150 ton/gün arıtma çamuru ve il sınırları içerisindeki 22 atıksu arıtma tesisinde üretilen çamur deponi alanlarında depolanmakta veya ormanlık alanlara atılmaktadır. Sonuç olarak bölgede yüksek miktarlarda oluşan iki atık için uygulanan kontrolsüz bertaraf yöntemleri doğal kaynaklar ve turizm açısıdan ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bununla birlikte, bu lignoselülozik kökenli sera atıkları ve arıtma çamurları enerji üretiminde önemli biyokütle kaynaklarıdır. Bu yüksek lisans tezinde, ham sera atıkları ve optimum termokimyasal ön arıtım uygulanmış sera atıkları ile arıtma çamurlarının birlikte anaerobik parçalanma prosesiyle biyokimyasal metan potansiyelleri tespit edilmiş, uygulanan ön arıtım yönteminin birlikte anaerobik parçalanma prosesine uyumu belirlenmiş, atıkların birlikte parçalanma reaksiyon hız sabitleri hesaplanmış ve metan üretimiyle ilişkili olarak atık giderim verimleri araştırılmıştır.

Tez çalışmamın yürütülmesi ve yönlendirilmesinde bilgileri ile tezime ışık olan, çalışmaktan gurur duyduğum danışman hocam Yard.Doç.Dr. N. Altunay PERENDECİ'ye,

Desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Yard. Doç.Dr Ayça ERDEM, Dr. Vedat YILMAZ ve yüksek lisans arkadaşım Çevre Mühendisi Elçin KÖKDEMİR'e,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımları, pratik çözümleri ve muhabbetleriyle hep yanımda olan sevgili arkadaşlarım Çevre Yüksek Mühendisi Ümmihan GÜNERHAN ve Çevre Yüksek Mühendisi Ender US'a,

Son olarak; hayatım boyunca her konuda maddi ve manevi destekleri ile yanımda olan, bana her şeyden çok güvenen ve inanan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET…… i
ABSTRACT…… iv
ÖNSÖZ…… vii
İÇİNDEKİLER…… x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ…….. xv
ŞEKİLLER DİZİNİ…….. xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ…… xxi
1. GİRİŞ…… 1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMASI……. 4
2.1. Anaerobik Parçalanma Prosesi…… 4
2.1.1. Anaerobik parçalanma prosesi basamakları……. 4
2.1.1.1. Hidroliz…… 4
2.1.1.2. Asit üretimi……. 6
2.1.1.3. Metan üretimi…….. 6
2.1.2. Anaerobik parçalanma prosesini etkileyen çevresel faktörler..... 7
2.1.2.1. Sıcaklık…… 7
2.1.2.2. pH ve alkalinite……... 8
2.1.2.3. Besinler ve iz elementler……. 9
2.1.2.4. Organik yükleme hızı…….. 10
2.1.2.5. Hidrolik alıkonma ve çamur alıkonma süresi…….. 11
2.1.2.6. Toksitite…… 11
2.1.3. Anaerobik parçalanmanın avantaj ve dezavantajları……... 13
2.2. Birlikte Anaerobik Parçalanma (Co-digestion) Nedir?..... 14
2.2.1. Birlikte anaerobik parçalanma uygulama alanları……... 15
2.2.2. Birlikte anaerobik parçalanmanın avantajları ve dezavantajları……... 17
2.2.3. Birlikte anaerobik parçalanma prosesinde kullanılan atık materyaller……... 19
2.2.4. Birlikte anaerobik parçalanma proses kinetiği……. 31

2.3. Anaerobik Parçalanma ile Organik Atıkların Değerlendirilmesi Konusundaki Yasal Yönetmelikler……...…….. 34
2.4. Biyokütle Kaynaklarından Üretilen İkincil Nesil Biyoyakıtlar ve Biyogaz…… 36
2.4.1. Yenilenebilir enerji sektöründe biyoyakıtlar……..……. 36
2.4.2. Biyoyakıt üretiminde kullanılan biyokütle kaynakları……. 38
2.4.2.1. Lignoselülozik atıklar ve özellikleri……. 38
2.4.2.2. Arıtma çamuru ve özellikleri…….……..……. 41
2.4.3. Biyoyakıt olarak biyogazın özellikleri……. 42
2.5. Birlikte Parçalanma Prosesinde Ön Arıtma ve Amacı……..... 44
2.5.1. Fiziksel ön arıtma……..... 45
2.5.2. Termo-kimyasal ön arıtma.....…….. 46
2.6. Tez Çalışmasının Temel Motivasyonu ve Amacı……. 47
3. MATERYAL ve METOT……... 50
3.1. Lignoselülozik Atık Materyal ve Arıtma Çamur Numuneleri…… 50
3.2. Sera Atıkları ve Arıtma Çamurlarının Karakterizasyon Analizleri……. 51
3.2.1. Toplam katı madde (TKM)…….. 52
3.2.2. Uçucu katı madde (UKM)……... 52
3.2.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ)…… 52
3.2.4. Toplam kjeldahl azotu (TKN)…….. 53
3.2.5. Toplam fosfor analizi (TP)……... 54
3.2.6. Protein analizi…….. 54
3.2.7. Toplam şeker (glukoz) ve indirgen Şeker analizi……... 57
3.2.8. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (Lipid) analizi……. 55
3.2.9. Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU) fraksiyon analizleri……. 56
3.2.10. Elementel analizleri……..... 57
3.2.11. Alt ve üst ısıl değer analizleri…….. 57
3.3. Sera Atıklarına Uygulanan Termokimyasal Ön Arıtım Proses Deneyleri…… 57

3.3.1. Ön arıtım prosesi deney planı ve düzeneği…… 57
3.3.2. Ön arıtm prosesi etkinliğinin değerlendirilmesinde kullanılan analiz yöntemleri…… 58
3.3.3. Ön arıtım prosesleri için optimum koşullarının belirlenmesi…. 61
3.3.3.1 Termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi için optimum koşuların belirlenmesi……..…..... 62
3.3.3.2 Termal-HCl ön arıtım prosesi için optimum koşulların belirlenmesi …… 64
3.3.3.3 Termal-NaOH ön arıtım prosesi için optimum koşulların belirlenmesi ……..... 65
3.3.3.4 Termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım proses koşuları ve sonuçları..... 67
3.4 Sera Atığı ve Arıtma Çamurlarının Karışım Oranlarının Belirlenmesi……. 68
3.5 Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP)……. 71
3.5.1. BMP testi…… 71
3.5.2. Makro ve mikro element ile $NaHCO_3$ çözeltileri…..……. 74
3.5.3. Anaerobik aşı çamur……... 75
3.5.4. Biyogaz hacmi ve gaz kompozisyonunun belirlenmesi……..... 76
3.5.5. Üretilen metan miktarının hesabı…….. 78
3.5.6. Aşı çamur ve glukoz kontrol BMP değeri……..... 79
4. BULGULAR ve TARTIŞMA..…… ……..... 81
4.1. Sera Atıkları ve Arıtma Çamurları Karakterizasyon Analiz Sonuçları…… 81
4.2. Arıtma Çamuru ve Sera Atıklarının Birlikte Anaerobik Parçalanabilirliği…… 89
4.3. Arıtma Çamuru ve Termokimyasal Ön Arıtım Prosesleri ile Muamele Edilen Sera Atıklarının Birlikte Anaerobik Parçalanabilirliği……... 93
4.3.1. Arıtma çamuru ve termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik Parçalanabilirliği…… 94
4.3.2. Arıtma Çamuru ve termal-HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliği…… 99

4.3.3. Arıtma çamuru ve termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliği…… 104
4.3.4. Arıtma çamuru ve termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliği……. 109
4.4. Arıtma Çamuru ve Sera Atıklarının Birlikte Anaerobik Parçalanma… 116
4.4.1. Arıtma çamuru ve ham sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği…… 117
4.4.2. Arıtma çamuru ve termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği…... 123
4.4.3. Arıtma çamuru ve termal-HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği…... 126
4.4.4. Arıtma çamuru ve termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği…… 129
4.4.5. Arıtma çamuru ve termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği…… 132
4.5. Birlikte Anaerobik Parçalanma Giderim Verimleri…….. 136
4.5.1. Arıtma çamuru ve ham sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma giderim verimleri ……... 136
4.5.2. Arıtma çamuru ve termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma giderim verimleri..... 138
4.5.3. Arıtma çamuru ve termal-HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma giderim verimleri..... 141
4.5.4. Arıtma çamuru ve termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma giderim verimleri..... 144
4.5.5. Arıtma çamuru ve termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma giderim verimleri..... 148

5. SONUÇLAR..... 153
6. KAYNAKLAR..... 158
7. EKLER…….. 173
EK-I. Fosfor analizi için kullanılan standart kalibrasyon eğrisi……..... 173
EK-II.Protein analizi için kullanılan standart kalibrasyon eğrisi……... 174
EK-III.Şeker analizi için kullanılan standart kalibrasyon eğrisi..... 175
EK-IV.çİndirgen şeker analizi için kullanılan standart glikoz kalibrasyon eğrisi……. 176
EK-V. Arıtma çamuru ve termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği …….. 177
EK-VI. Arıtma çamuru ve termal-HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği …….……. 179
EK-VII. Arıtma çamuru ve termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği …….……. 181
EK-VIII. Arıtma çamuru ve termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği …….……. 183

ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
°C	Santigrat olarak sıcaklık derecesi
µm	Mikrometre
cm	Santimetre
Dk	Dakika
g	Gram
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
kJ	Kilo joule
Kw	Kilowatt
L	Litre
m	Metre
M	Molar
m^2	Metrekare
m^3	Metreküp
mL	Mililitre
mm	Milimetre
Mtep	Milyon ton eşdeğeri petrol
N	Normalite
Pa	Paskal
rpm	Karıştırma hızı, dakikada dönme sayısı
sa	Saat
w/v	Ağırlık/hacim
w/w	Ağırlık/ağırlık

Kısaltmalar

AR-GE	Araştırma-Geliştirme
Bkz.	Bakınız
BMP	Biyokimyasal Metan Potansiyeli
BSA	Bovin Serum Albumin
çKOİ	Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı
GC	Gaz Kromotografisi
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
HMF	Hidroksi Metil Furfural
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MTA	Maden Tetkik ve Arama
SSB	Standart Sıcaklık ve Basınç
TCD	Termal İletkenlik Dedektörü
TKM	Toplam Katı Madde
TP	Toplam Fosfor
TKN	Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	Toplam Organik Karbon
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
HEMI	Hemiselüloz
CELL	Selüloz
LIGN	Lignin
SOLU	Çözünür Fraksiyon
UKM	Uçucu Katı Madde
OLR	Organik Yükleme Hızı
UASB	Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yatağı
EGSB	Genişlemiş Granüler Çamur Yataklı Reaktör
UYA	Uçucu Yağ Asitleri
KM	Katı Madde
SA	Sera Atığı
78H	(78 °C - %2,37 KM- %0 H_2SO_4 – 0 rpm - 1 saat
0,1H	(60°C - %2,37 KM - %0,1 H_2SO_4 - 0 rpm - 1 saat)
1,44H	(60°C - %5 KM - %1,44 HCl - 324 rpm - 1 saat)
OPT1	(60°C - %5 KM - %0 HCl - 500 rpm - 1 saat)
60N	(60°C - %5 KM - %0 NaOH - 0 rpm - 1 saat)
70N	(70,98°C - %5 KM %0,23 NaOH - 0 rpm - 1 saat)
0,11K	(60°C - %5 KM - 0,11 gr $Ca(OH)_2$/g atık - 0 rpm - 1 saat)
K4	(60°C - %5 KM - 0 gr $Ca(OH)_2$ /g atık- 233 rpm -1 saat)
vb	Ve benzeri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Kompleks organik maddelerin anaerobik parçalanma süreçleri…..	5
Şekil 2.2.	Avrupa'da toplanan organik atıkların dağılım……..	20
Şekil 2.3.	Lignoselülozik yapı ve bileşenleri ……	39
Şekil 3.1	Ön arıtım denemelerinde kullanılan deney düzeneği ……..……	58
Şekil 3.2.	Ön arıtım deneyleri ve analizlerin yapılışı ……	60
Şekil 3.3.	BMP serum şişesi …….	72
Şekil 3.4.	Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği …….	77
Şekil 3.5.	Gaz kromatografi ile gaz komposizyonu ölçümü ……	77
Şekil 3.6.	Gaz kompozisyonun belirlenmesi…….	78
Şekil 4.1.	Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi…….	90
Şekil 4.2.	100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:SA) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve ham sera atıkları) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ……..	90
Şekil 4.3.	Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 78H) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi …….	95
Şekil 4.4.	100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:78H) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 78H) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları …….	95
Şekil 4.5.	Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 0,1H) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi …….	97
Şekil 4.6.	100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:0,1H) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 0,1H) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları…….....	97
Şekil 4.7.	Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 1,44H) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi …….	100
Şekil 4.8.	100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:1,44H) oranlarında karıştırılan numunelerin (Arıtma çamuru ve 1,44H)	

normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları……... 100

Şekil 4.9. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve OPT1) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi…….. 102

Şekil 4.10. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:OPT1) oranlarında karıştırılan numunelerin (Arıtma çamuru ve OPT1) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları……... 102

Şekil 4.11. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 60N) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi ……. 104

Şekil 4.12. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:60N) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 60N) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ……. 105

Şekil 4.13. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 70N) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi …… 107

Şekil 4.14. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:70N) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 70N normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları……... 107

Şekil 4.15. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 0,11K) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi ……. 109

Şekil 4.16. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:0,11K) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 0,11K) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları……..... 110

Şekil 4.17 Karışım numuneleri (Arıtma çamuru ve K4) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi ……. 112

Şekil 4.18. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:K4) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve K4) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ……. 112

Şekil 4.19. Ham sera atıkları ve termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal - NaOH ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamurları ile birlikte BMP testi sonucunda elde edilen normalize edilmiş kümülatif metan miktarlarının karşılaştırması ……... 114

Şekil 4.20. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve ham sera atıklarının anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi (a), 0-30 (b) ve 0-90 (c) gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri…… 119

Şekil 4.21. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 78H numunesi (a) ve 0,1H numunesi (b) anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi……. 124

Şekil 4.22. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 1,44H numunesi (a) ve OPT1 numunesi (b) anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi…… 127

Şekil 4.23. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 60N numunesi (a) ve 70N numunesi (b) anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi……. 130

Şekil 4.24. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal–$Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 0,11K numunesi (a) ve K4 numunesi (b) anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi……..... 133

Şekil 4.25. Arıtma çamuru, ham sera atıkları ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri …….. 136

Şekil 4.26. Arıtma çamuru, termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilmiş sera atıkları (0,1H ve 78H) ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ortalama pH değerleri …… 139

Şekil 4.27. Arıtma çamuru, termal-HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilmiş sera atıkları (1,44H ve OPT1) ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ortalama pH değerleri ……... 142

Şekil 4.28. Arıtma çamuru, termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilmiş sera atıkları (60N ve 70N) ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ortalama pH değerleri …….. 145

Şekil 4.29. Arıtma çamuru, termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilmiş sera atıkları (0,11K ve K4) ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ortalama pH değerleri …….. 149

Şekil 4.30. Ham sera atıkları ile termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal - NaOH ve termal - $Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamurları ile birlikte anaerobik parçalanma sonrasında hesaplanan UKM giderim verimlerinin karşılaştırması……. 151

Şekil 4.31 Ham sera atıkları ile termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal - NaOH ve termal - $Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamurları ile birlikte anaerobik parçalanma sonrasında hesaplanan tKOİ giderim verimlerinin karşılaştırması……... 152

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	İyonların optimum ve inhibisyon derişimleri ……..	9
Çizelge 2.2	Anaerobik parçalanma için besin elementleri gereksinimi……..	10
Çizelge 2.3.	Anaerobik olarak arıtılabilecek farklı kökenli atıklar ..……..	19
Çizelge 2.4.	Birlikte anaerobik parçalanma prosesi sonucunda organik atıklardan üretilen biyogaz miktarı (m^3/ton)……	21
Çizelge 2.5.	Literatürde birlikte anaerobik parçalanma yönteminin uygulandığı çalışmalar…….	23
Çizelge 2.6.	Ön arıtım uygulanmış lignoselülozik atıkların arıtma çamurları ile birlikte anaerobik parçalanması konusunda yapılan çalışmalar……	30
Çizelge 2.7.	Bazı Avrupa ülkelerinde deponi sahalarında bertarafı düşünülen atıkların azaltılması için yasal düzenlemeler..……...	35
Çizelge 2.8.	Tarımsal atıklar ve katı atıkların hemiselüloz, selüloz ve lignin muhtevası……..	41
Çizelge 2.9.	Arıtma çamurlarının genel özellikleri …….....	42
Çizelge 2.10.	Biyogaz bileşimi ……..	43
Çizelge 2.11.	Biyogazın teknik özellikleri …….	44
Çizelge 3.1.	2005-2006 üretim döneminde Antalya'da üretilen örtü altı sebze üretim miktarları ve oluşan atıkların % bileşen miktarları……..	50
Çizelge 3.2.	Design Expert® programı tarafından çKOİ, çİndŞeker ve BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları…..	63
Çizelge 3.3.	Design Expert® programı tarafından BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları ……...	63
Çizelge 3.4.	Design Expert® programı tarafından çKOİ, çİndŞeker ve BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları…..	64
Çizelge 3.5.	Design Expert® programı tarafından BMP için önerilen	

optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları …….…….. 65

Çizelge 3.6. Design Expert® programı tarafından çKOİ, çİndŞeker ve BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları ….. 66

Çizelge 3.7. Design Expert® programı tarafından BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları ……... 66

Çizelge 3.8. Design Expert® programı tarafından çKOİ, çİndŞeker ve BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları ….. 67

Çizelge 3.9. Design Expert® 8.0.0 deneme programı tarafından BMP içiönerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları…….. 68

Çizelge 3.10. Birlikte anaerobik parçalanabilirlik çalışmalarında kullanılan karışım oranları …… 69

Çizelge 3.11. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları… 74

Çizelge 3.12. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları.... 75

Çizelge 3.13. Ham sera atıkları ve arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirliği için yapılan BMP testlerinde kullanılan anaerobik aşı çamura ait TKM ve UKM sonuçları ……. 76

Çizelge 3.14. Termokimyasal ön arıtım uygulanmış sera atıkları ve arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirliği için yapılan BMP testlerinde kullanılan anaerobik aşı çamura ait TKM ve UKM sonuçları …… 76

Çizelge 4.1. Sera atıkları ile karışım numunesi karakterizasyon analiz sonuçları…… 83

Çizelge 4.2. Literatürde yer alan bazı atıkların selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri ……... 84

Çizelge 4.3. Karışım numunesi alt ve üst ısıl değer analiz sonuçları …….. 85

Çizelge 4.4. Arıtma çamuru karakterizasyon analiz sonuçları …… 86

Çizelge 4.5. Arıtma çamuru alt ve üst ısıl değer analiz sonuçları……..... 89

Çizelge 4.6. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve ham sera atıklarının 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri …….. 118

Çizelge 4.7. Bazı atıkların anaerobik parçalanma hidroliz hız sabiti değerleri…… 120

Çizelge 4.8. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve ham sera atıklarının 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k) ……. 120

Çizelge 4.9. Bazı atıkların birlikte anaerobik parçalanma proseslerinden elde edilen reaksiyon hız sabiti değerleri …… 122

Çizelge 4.10. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (78H ve 0,1H) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri……. 125

Çizelge 4.11. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (78H ve 0,1H) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k)…….. 126

Çizelge 4.12. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (1,44H ve OPT1) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri…….. 128

Çizelge 4.13. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (1,44H ve OPT1) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k)……. 129

Çizelge 4.14. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (60N ve70N) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri)…….. 131

Çizelge 4.15. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (60N ve 70N) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k)…….. 132

Çizelge 4.16. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –$Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,11K ve K4) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri …….. 134

Çizelge 4.17. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,11K ve K4) 0-

30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k)…….. 135

Çizelge 4.18. Arıtma çamuru, ham sera atıkları ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri……. 137

Çizelge 4.19. Arıtma çamuru, 78H numunesi ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri……. 139

Çizelge 4.20. Arıtma çamuru, 0,1H numunesi ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri……. 140

Çizelge 4.21. Arıtma çamuru, 1,44H numunesi ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri……. 143

Çizelge 4.22. Arıtma çamuru, OPT1 ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri …….. 144

Çizelge 4.23. Arıtma çamuru, 60N ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri…….. 146

Çizelge 4.24. Arıtma çamuru, 70N ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri…… 147

Çizelge 4.25. Arıtma çamuru, 0,11K ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri…… 150

Çizelge 4.26 Arıtma çamuru, K4 ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri…… 150
.

1. GİRİŞ

Enerji kaynakları teknolojik gelişmeler ve bu gelişmelere bağlı olarak daha modern yaşama arzusuyla insanoğlu tarafından hızla tüketilmektedir. Enerjiye olan ihtiyacın her geçen gün artması, fosil yakıt kaynaklarının sınırlı oluşu, enerji kaynakları güvenliğinin sağlanmasındaki zorluklar ve bu kaynakların çevreye verdiği zararlar sebep sonuç ilişkileriyle değerlendirildiğinde enerjide sürekliliğini sağlamak ve çevre kirliliğini önlemek için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim kaçınılmaz olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş, rüzgar, biyogaz, biyokütle, jeotermal, hidrolik, hidrojen ve dalga olarak tanımlanmaktadır.

Dünya çapında yaşanan ve genel olarak 2008-2009 yıllarını kapsayan ekonomik krizin etkisiyle birlikte 2011 yılında enerji piyasalarının geleceğine dair güvenilir tahminlerde bulunmak oldukça güçleşmiştir. Uluslararası Enerji Ajansının 2008-2035 dönemini kapsayan öngörülerine göre 2008 yılında 12,2 milyar ton petrol eşdeğerindeki dünya enerji tüketiminin 2035 yılında 16,7 milyar ton petrol eşdeğerine yükselmesi beklenmektedir (EPDK 2010). Dünya'da olduğu gibi Türkiye'de enerji kaynaklarına olan talep her geçen gün biraz daha artmaktadır. 2008 yılında ülkemizde enerji tüketimi 106,3 Mtep (Milyon Ton Eşdeğer Petrol) ve yerli enerji kaynakları üretimi ise 29,2 Mtep olarak gerçekleşmiştir. Üretim ve tüketim arasındaki enerji talebinin %72,53'ü ithalat ile karşılanmıştır. 2008 yılında enerji arzı %29,9 petrol, %29,5 kömür, %32 doğal gaz ve %8,6 yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır (ETKB 2010). Enerji talep artışının herhangi bir tedbir alınmadığı takdirde 2020 yılında ancak %22'sinin yerli üretimle karşılanabileceği beklenmekte ve artan enerji talebimizin ise mevcut yerli kaynaklarımız ile karşılanamayacağı bilinmektedir. Yerli kaynaklarımız içinde biyokütle giderek arttırılabilecek potansiyeli ile öne çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle sürdürülebilir gelişimin gerçek çözümlerinden bir tanesidir. Biyokütle; yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, biyoekonomi temelli, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevre dostu ve büyük potansiyele sahip stratejik bir kaynaktır. Biyokütle ham maddeleri kapsamında; odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya, aspir, pamuk, vb.), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, şeker kamışı, vb.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir,

sorgum, vb.), her türlü bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, çim vb.), hayvansal atıklar ile şehir ve endüstri atıkları değerlendirilmektedir.

Türkiye'nin gelişmiş kentlerinden birisi olan Antalya'nın hızlı gelişiminde rol alan en önemli sektörler tarım ve turizmdir. Bölge için bu sektörlerin önemli ve öncelikli bir konumda bulunduğu ise yadsınamaz bir gerçektir. Antalya'yı bir tarım kenti haline getiren en önemli unsur örtüaltı sebze ve meyve üretimdir. Antalya bölgesinde yetiştiriciliği yapılan ve üretim miktarları açısından en yüksek payı içeren sebzeler domates, salatalık, patlıcan, yeşil biber ve kabaktır. Bu ürünlerin Türkiye toplam üretiminde Antalya, son dört yıl ortalaması %63,05 üretim payıyla önemli bir role sahiptir. Antalya ilinde en çok üretilen beş sebzenin üretimi sonucunda oluşan toplam atık miktarı son dört yıl ortalaması ise 1.124.046,01 ton olarak tespit edilmiştir (Perendeci vd 2010). Yaygın ve yoğun olarak yapılan örtüaltı sebze ve meyve üreticiliği sonucunda bölgede her yıl büyük miktarda lignoselülozik kökenli sera atıkları oluşmaktadır. Örtü altı sebze ve meyve üretimi sonucunda oluşan bu atıklar biyokütleden enerji üretimi için stratejik bir kaynağı temsil etmesine rağmen, kontrolsüz bir şekilde ormanlık alanlara ve deponi alanlarına atılmakta veya yakılmaktadır. Bölgede yoğun olarak ortaya çıkan organik içerikli bir diğer atık ise arıtma çamurlarıdır. Antalya'da deniz turizminin ayrı bir öneme sahip olması ve sürdürülebilir bir turizm anlayışının sağlanması amacıyla Antalya sınırları içerisinde 24 adet atıksu arıtma tesisi kurulmuştur. Arıtma tesislerinde oluşan ve biyokatı olarakta bilinen arıtma çamurlarının çevre kirliliği ve insan sağlığı açısından bertarafı gerekmektedir. Bu atıksu arıtma tesislerinde üretilen çamur miktarının bölge açısından çözülmesi gerekli bir problem olduğu bilinmesine rağmen arıtma çamurları genellikle deponi alanlarında depolanmakta veya ormanlık alanlara atılmaktadır. Arıtma çamurlarının nihai bertarafının sağlanması amacıyla sadece kent merkezindeki mevcut atıksu arıtma tesisinde çamur arıtımı için kurulan anaerobik çamur çürütme sisteminin işletmeye alma çalışmaları devam etmektedir.

Antalya'da yüksek miktarlarda oluşan sera atıkları ve arıtma çamurları için uygulanan kontrolsüz bertaraf yöntemleri doğal kaynaklar ve turizm açısıdan ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bununla birlikte, lignoselülozik kökenli sera atıkları ve arıtma

çamurları enerji üretiminde önemli biyokütle kaynaklarıdır. Biyokütleden; kimyasal, termokimyasal ve biyokimyasal proseslerle (fermentasyon ve anaerobik parçalanma) pek çok sıvı, katı veya gaz biyoyakıtlar (biyoetanol, biyodizel, biyogaz, biyometan, sentetik biyoyakıtlar, hidrojen, elektrik ve ısı vb.) elde edilmektedir (Kamm ve Kamm 2004). Son yıllarda tarımsal, evsel ve endüstriyel organik atıklardan anaerobik parçalanma ile biyogaz üretimi artmakta ve uygulama alanları da gelişmektedir. Organik atıkların anaerobik parçalanabilirliğini geliştirmek için sunulan bir seçenek farklı türden organik atıkların birlikte anaerobik olarak parçalanmasıdır (co-digestion). Bu yöntemde, esas substrat materyal (hayvan atıkları veya arıtma çamuru) bir veya daha fazla substrat ile karıştırılmaktadır. Yüksek metan verimliliği sağlaması, organik atıkların birlikte anaerobik parçalanmasının en önemli avantajıdır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı; Türkiye'nin sebze ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan Antalya bölgesinde oluşan, önemli çevresel sorunlara yol açan ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan sera atıklarına optimum termokimyasal ön arıtım seçeneklerinin uygulamasından sonra atıkların yine bölgede yüksek miktarda oluşan evsel atıksu arıtma tesisi çamurları ile birlikte biyokimyasal metan potansiyelinin tespit edilmesidir. Tez çalışması kapsamı içerisinde atıkların birlikte anaerobik parçalanma prosesiyle biyokimyasal metan potansiyelleri tespit edilmiş, uygulanan termokimyasal ön arıtım yönteminin birlikte anaerobik parçalanma prosesine uyumu belirlenmiş, atıkların birlikte parçalanma reaksiyon hız sabitleri hesaplanmış ve metan üretimiyle ilişkili olarak atık giderim verimleri tespit edilmiştir. Bu yüksek lisans tezi çalışmasıyla elde edilen sonuçlar, Antalya bölgesinde oluşan evsel atıksu arıtma tesisi çamurları ile sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma prosesi ile değerlendirilmesinin bir alternatif seçenek olabileceğini ortaya çıkarmakta ve birlikte anaerobik parçalanma prosesine ait bilimsel ve teknik verileri sunmaktadır.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMASI

2.1. Anaerobik Parçalanma Prosesi

Anaerobik arıtma, farklı mikroorganizma gruplarının rol aldığı kompleks bir biyokimyasal prosestir (Parkin ve Owen 1986). Oksijene karşı hassas olan veya oksijen varlığında tamamen inhibe olan bu bakteri konsorsiyumu organik maddeleri biyolojik yollarla CH_4 ve CO_2'ye dönüştürmektedir (Gujer ve Zehnder 1983, Vartak vd 1997). Endüstriyel ve evsel atıksuların arıtımında kullanılan anaerobik arıtma teknolojisi yaklaşık yüz yıl önce kullanılmaya başlanan eski bir teknolojidir (Türker 2008). Bu bağlamda anaerobik arıtma teknolojilerinin gelişimi 19. yüzyılın başlarına dayanmakta olup, II. Dünya Savaşı sonrasında enerji kaynaklarında yaşanan kriz nedeni ile hızlı bir gelişme göstermiştir (Mata-Alvarez 2003).

Çevre kirliliğine neden olan atıkların arıtımının sağlaması ve değerli bir yan ürün olan metan gazı üretebilmesi sebebiyle anaerobik biyoteknoloji yenilenebilir enerji kaynakları arasında dikkat çekmektedir. Ayrıca, yaygın olarak kullanılan diğer arıtma yöntemlerine göre daha az enerji ve besin gerektirmesi, daha düşük işletme maliyetine sahip olması, mevsimsel kullanıma olanak sunması ve üretilen metan gazından ısı ve enerji eldesi anaerobik parçalanmayı çekici kılmaktadır (Demirer 2001).

2.1.1. Anaerobik parçalanma proses basamakları

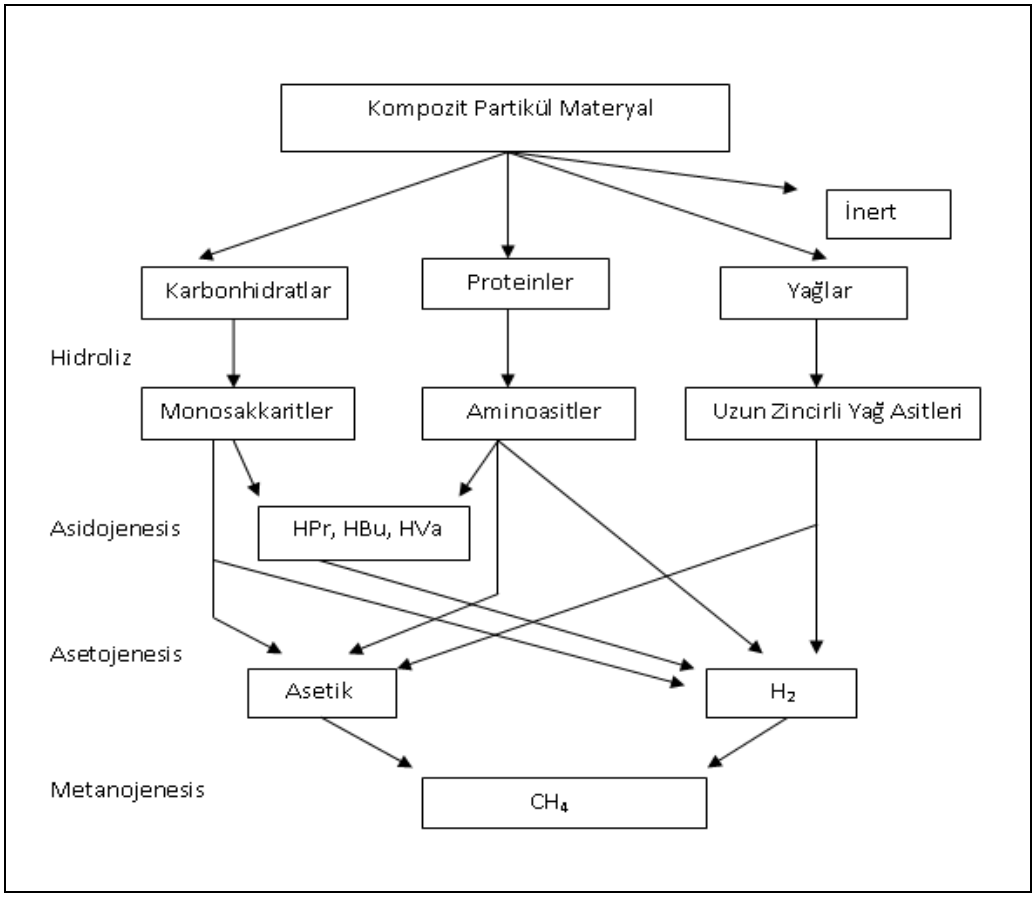
Anaerobik parçalanma temelde üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar hidroliz, asit oluşumu (acidogenesis) ve metan oluşumu (methanogenesis) aşamalarıdır.

2.1.1.1. Hidroliz

Atıksu veya katı atık içerisinde bulunan proteinler, karbonhidratlar (polisakkaritler) ve yağlar gibi kompleks makro moleküllerin son ürün olan metan ve karbondioksite transformasyonu, farklı mikroorganizmaların bir dizi metabolik süreçleri

sonucunda gerçekleşmektedir (Khanal 2008). Şekil 2.1'de kompleks organik atıkların anaerobik parçalanma süreçleri gösterilmektedir.

Karbonhidratlar, proteinler ve yağlar gibi kompleks organik bileşiklerin daha basit yapılı çözünür bileşikler olan şekerler, amino asitler ile uzun zincirli yağ asitleri ve gliserine dönüşümleri, fermentatif bakterilerin hücre dışı enzim salgılaması yoluyla gerçekleşmektedir. Bu basamak genel olarak hidroliz aşaması olarak tanımlanmaktadır. Hidroliz basamağı, yağ veya büyük bir bölümü partiküler organik madde olan atıkların (örneğin atık çamur, hayvan atığı ve yemek atığı) arıtıldığı anaerobik arıtım prosesleri için hız sınırlayıcı basamak olarak bilinmektedir. Bu tür atıkların arıtıldığı eski tip çürütücülerde metan üretim hızı, partiküler madde çözünme hızı ile orantılıdır (Khanal 2008).



Şekil 2.1. Kompleks organik maddelerin anaerobik parçalanma süreçleri (IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, 2002)

2.1.1.2. Asit üretimi

Asit üretimi aşamasında hidroliz ürünleri esas olarak asetik asite dönüştürülmektedir. Ancak bu safhada iki farklı bakteri grubu rol aldığı için bu süreç literatürde iki aşamada ardışık gerçekleşen asidojenesis ve asetojenesis olarak isimlendirilmektedir.

Asidojenesis, propiyonik ve bütirik asit gibi uçucu yağ asitlerinin (UYA) (Karbon(C)>2) üretimini içermektedir. Oluşan UYA hidrojen üreten asetojenik bakteriler tarafından asetik asit, hidrojen ve karbondioksite çevrilmektedir. Asetik asit üretim basamağı asetojenesis olarak adlandırılmaktadır. Hidrojeni kullanan bakteri grubu (hidrogenotrofik metanojenler veya homoasetojenler) tarafından hidrojenin tüketilerek, hidrojenin kısmi basıncının 10^{-3} atm'in altına inmedikçe asetojenesis basamağının termodinamik açıdan uygun olmayacağı kabul edilmektedir. Ayrıca yüksek hidrojen kısmi basınçlarında propiyonat parçalanmasının kısmen inhibe olduğu belirtilmiştir (Khanal 2008).

2.1.1.3. Metan Üretimi

Metan üretimi, anaerobik parçalanmada özellikle yüksek konsantrasyonlarda hidrolizi yavaş gerçekleşen maddeler yoksa hız sınırlayıcı basamaktır ve metanojenesis olarak isimlendirilmektedir. Metan, asetik asitin dekarboksilasyonu ve/veya H_2 ve CO_2'in indirgenmesi sonucunda üretilmektedir. Anaerobik parçalanmada metanın yaklaşık %30'u H_2 ve CO_2'den, %70'i asetik asitin dekarboksilasyonundan üretilmektedir. H_2 ve CO_2'den metan üreten arkeler, asetik asit kullanan arkelere oranla çok daha hızlı çoğalmaktadır. Anaerobik parçalanmada H_2 tüketen arkelerin faaliyeti nihai ürün olan metanın oluşması açısından önemlidir. Bu arkeler sayesinde H_2 konsantrasyonu sürekli düşük seviyelerde tutularak sistemdeki diğer mikroorganizmaların faaliyetlerinin devamı sağlanmaktadır (Öztürk 2007). H_2 tüketen metan arkelerinin maksimum faaliyeti için H_2'nin kısmi basıncının 10^{-4} – 10^{-6} atm aralığında tutulması gereklidir (Speece 1996).

Anaerobik atık stabilizasyonunda, asetojenler ve metanojenler arasında simbiyotik ilişki mevcuttur. Bu simbiyotik ilişki anaerobik sistemi dengede tutmaktadır. Bu dengenin en önemli göstergesi çıkış akımında UYA'ların konsantrasyonunun belirlenmesidir. Normal işletilen bir anaerobik sistemde, çıkış UYA konsantrasyonu 50-250 mg HAc/L aralığındadır. Aşırı yükleme, toksisite, nutrient eksikliği veya biyokütlenin yıkanması nedeniyle simbiyotik ilişki bozulduğunda, UYA birikmekte ve UYA konsantrasyonu giderek artmaktadır. UYA birikimi, pH'ın beklenmedik bir şekilde düşmesine ve anaerobik sistemin bozulmasına neden olmaktadır (Khanal 2008). Kararlı koşullarda UYA konsantrasyonu düşük seviyelerdedir (100-300 mgHAc/L). Kararlı olmayan koşullarda örneğin anaerobik reaktörün devreye alınması aşamasında UYA konsantrasyonu 1000-1500 mg HAc/L'ye ulaşabilmektedir (Öztürk 1999).

2.1.2. Anaerobik parçalanma prosesini etkileyen çevresel faktörler

Anaerobik parçalanma prosesini katalizleyen mikroorganizmalar çevresel koşullara duyarlıdırlar. Bu nedenle reaktörde optimum koşulların sağlanması gerekmektedir.

2.1.2.1. Sıcaklık

Organik atıkların anaerobik parçalanmasında metanojenler için üç sıcaklık aralığı bulunmaktadır. Anaerobik parçalanmada; psikrofilik (5-15°C), mezofilik (35-40°C) ve termofilik sıcaklık (55°C) kullanılmaktadır (Khanal 2008). Mikroorganizmaların büyüme hızı, 10°C'den 35°C'ye kadar her 10°C'lik sıcaklık artışında yaklaşık olarak iki kat artmaktadır. Büyüme hızı 35-40°C sıcaklık aralığında genellikle değişmemektedir (Rittmann ve McCarty 2001). Anaerobik proseste metanojenlerin asetojenlere oranla sıcaklık hassasiyeti daha yüksektir (Speece 1996).

2.1.2.2. pH ve alkalinite

Anaerobik parçalanma, pH 6,0–8,5 aralığında gerçekleşmektedir. Anaerobik parçalanmayı katalizleyen popülasyondaki her bir grubun optimum pH değeri birbirinden farklıdır. Asidojenlerin optimum pH'sı 5,5–6,5 iken, metanojenler için nötral pH optimum olmakla birlikte pH 7,8–8,2 aralığında yaşamlarını devam ettirebilmektedirler (Khanal 2008). Anaerobik reaktörde UYA birikimi sonucunda ortam pH'sı düşme eğilimi göstermektedir. Ortam pH'sının düşmesiyle metanojenler inhibe olmaktadır. Anaerobik reaktör içerisinde oluşan organik asitler ve karbondioksit pH'yı düşürürken, amonyak ve sülfit üretimi pH'yı yükseltmektedir (Türker 2008). pH 8,2'den büyük değerlere ulaştığında metanojenik aktivitenin iyonize olmamış amonyak tarafından engellendiği düşünülmektedir. Anaerobik reaktörün işletmeye alınması ve aşırı yüklenmesi durumunda pH 6,6'nın altına düşmektedir.

Anaerobik parçalanma proseslerinde alkalinite 1.000–5.000 mg$CaCO_3$/L aralığında değişmektedir (Tchobanoglous vd 2003). Anaerobik parçalanma prosesinde metabolik alkalinite olarak adlandırılan alkalinite kaynakları mevcuttur. Protein gibi azotlu organik bileşiklerin parçalanmasından açığa çıkan amonyum oranına bağlı olarak metabolik alkalinite oluşmaktadır. Ayrıca, anaerobik metabolizma sırasında sülfat ve sülfitin indirgenmesinden de metabolik alkalinite oluşmaktadır Bu nedenle anaerobik parçalanmada pH kontrolü için ihtiyaç duyulan alkalinite açısından azotlu organik bileşiklerin, sülfatlı bileşiklerin ve UYA'nın konsantrasyonu önemlidir (Speece 1996). Anaerobik parçalanma sistemlerinin stabilitesi UYA/ALK (Uçucu Yağ Asitleri/Alkalinite) oranı ile ayarlanabilmektedir. Reaktörün işletilmesi esnasında TUA/Alkalinite oranı 0,1 değerini aşmamalıdır. Ortam pH'sının düşmesi ve alkalinitenin azalması durumunda, sistem alkalinitesinin arttırılması gereklidir. Yaygın olarak $Ca(OH)_2$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH, NH_3 veya NH_4HCO_3 kullanılmaktadır. Ancak alkalinite ihtiyacının karşılaması için eklenen $Ca(OH)_2$, $NaHCO_3$ ve NaOH gibi kimyasallar reaktördeki sodyum (Na) ve kalsiyum (Ca) katyon dengesini bozmakta ve anaerobik arkeleri inhibe etmektedir (Rittmann ve McCarty 2001). Çizelge 2.1'de anaerobik parçalanmada sistem alkalitesini arttırmak için ilave edilen iyonların optimum ve inhibisyon derişim değerleri verilmiştir (Meynell 1976).

Çizelge 2.1. İyonların optimum ve inhibisyon derişimleri (Meynell 1976)

İyonlar	Optimum Konsantrasyon (mg/L)	Düşük İnhibisyon (mg/L)	Yüksek İnhibisyon (mg/L)
Sodyum (Na)	100-200	3500-5500	8000
Potasyum (K)	200-400	2500-4500	12000
Kalsiyum (Ca)	100-200	2500-4500	8000
Magnezyum (Mg)	75-150	1000-15000	3000
Amonyak (NH_3)	50-1000	15000	8000

2.1.2.3. Besinler ve iz elementler

Anaerobik proseste yeni hücre sentezini desteklemek için makro (azot ve fosfor) ve mikro besinlerin (iz elementler) sağlanması gereklidir. İhtiyaç duyulan makro ve mikro besinler varolan mikrobiyal hücrenin büyümesi ve yeni hücrelerin sentezi için gereklidir (Khanal 2008). Hücre kütlesi yaklaşık olarak %12 azot içermektedir. Bu, üretilen her 100 g anaerobik biyokütle için 12 g azotun gerekli olduğu anlamına gelmektedir. Fosfor ihtiyacı ise azot ihtiyacının 1/7–1/5'i kadardır. Makro besin ihtiyacının belirlenmesinde kullanılan diğer bir yöntem atıksuyun KOİ değerini temel almaktadır. Anaerobik proseste azot ve fosfor miktarının hesaplanmasında yüksek yüklü atıksu sular (0,8 kg KOİ/kg UKM.gün) için minimum teorik KOİ:N:P oranı 350:7:1 ve düşük yüklü atık sular (<0,5 kg KOİ/kg UKM.gün) için bu oran 1000:7:1 olarak kullanılmaktadır (Henze ve Harremoes 1983).

Anaerobik sistemde metanojenlerin aktivasyonu için sodyum (Na), potasyum (K), magnezyum (Mg), kalsiyum (Ca), demir (Fe), kükürt (S), nikel (Ni), kobalt (Co) ve molibden (Mo) en önemli iz elementlerdir. Bu maddeler eşik değerlerini aşmadıkları sürece inhibisyon etkisi yaratmamakta ve metabolik etkinliği hızlandırmaktadır (Rittmann ve McCarty 2001).

Her bir nütrientin ihtiyaç duyulan miktarı birbirinden farklıdır. Çizelge 2.2'de anaerobik arıtma sürecini geliştirdiği tespit edilen makro ve mikro besinlerin değerleri verilmiştir (Speece 1996).

Çizelge 2.2. Anaerobik parçalanma için besin elementleri gereksinimi (Speece 1996)

Elementler	İhtiyaç (mg/gr KOİ)	Maksimum Konsantrasyon (mg/L)	Eklenen Form
Makro Elementler			
Azot	5-15	50	NH_3, NH_4Cl, NH_4HCO_3
Fosfor	0,8-2,5	10	NaH_2PO_4, H_3PO_4
Sülfür	1-3	5	$MgSO_4*7H_2O$
Mikro Elementler			
Demir (Fe)	0,03	10	$FeCl_2*4H_2O$
Kobalt (Co)	0,003	0,02	$CoCl_2*2H_2O$
Nikel (Ni)	0,004	0,02	$NiCl_2*6H_2O$
Çinko (Zn)	0,02	0,02	$ZnCl_2$
Bakır (Cu)	0,004	0,02	$CuCl_2*2H_2O$
Mangan (Mn)	0,004	0,02	$MnCl_2*4H_2O$
Molibdat (Mo)	0,004	0,05	$NaMoO_4*2H_2O$
Selenyum (Se)	0,004	0,08	Na_2SeO_3
Tungsten (W)	0,004	0,02	$NaWO_4*2H_2O$
Boron (B)	0,004	0,02	H_3BO_3

2.1.2.4. Organik yükleme hızı

Organik yükleme hızı, birim hacim (m^3) biyoreaktöre günlük olarak beslenen organik madde miktarı olarak tanımlanmaktadır. Organik yükleme hızı anaerobik parçalanma sistemlerinde önemli bir kontrol parametresidir (Zaher vd 2007). Organik yükleme hızı anaerobik reaktörlerin boyutlandırılmasında ve tasarımında önemli bir kriterdir (Khanal 2008).

Organik yükleme hızı organik maddelerin metan oluşum yoluyla giderimi ve reaktörde tutulan metanogenlerin miktarı ile ilişkilidir. Başka bir ifadeyle, yüksek metanogenik aktiviteye sahip biyokütlenin reaktörde tutulması organik maddenin verimli bir şekilde giderimini ve yüksek organik yükleme hızlarına ulaşılmasını sağlamaktadır (Alkaya 2008). Romano ve Zhang (2008), optimum OLR'nin subtrat,

reaktör tipi, hidrolik alıkonma süresi, besin elementleri ve alkalinite gibi işletme parametrelerine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Askıda ve bağlı büyüme kullanılan reaktörlerde tipik organik yükleme değerleri sırasıyla 0,25–3 ve 10– 100 g KOİ/L.gün olarak verilmiştir (Rajeshwari vd 2000). UASB, EGSB, anaerobik filtre ve akışkan yatak gibi yüksek yüklü anaerobik reaktörler 10–40 kg KOİ/m^3gün organik yükleme arıtım kapasitelerine sahiptir (Khanal 2008).

2.1.2.5. Hidrolik alıkonma ve çamur alıkonma süresi

Hidrolik alıkonma süresi atığın reaktör içerisinde kaldığı ve biyokütle ile temas ettiği süre olarak tanımlamaktadır. İstenilen düzeyde arıtımın sağlanması için gerekli olan süre mikrobiyal metabolizma hızına bağlıdır. Şeker gibi basit bileşikleri içeren atıklar kolay parçalanmakta ve parçalanma için kısa hidrolik alıkonma süresi yeterli olmaktadır. Ancak, yavaş parçalanabilen kompleks atıkların metabolize edilebilmeleri için uzun alıkonma süreleri gerekmektedir. Çamur alıkonma süresi ise istenilen düzeyde atık stabilizasyonu için mikrobiyal kütlenin (biyokütle) reaktörde alıkonma süresini ifade etmektedir. Çamur alıkonma süresi, biyolojik sistemin istenilen düzeyde çıktı deşarj kalitesine ulaşabilme ve/veya tatmin edici düzeyde kirleticinin biyoparçalanma hızını sağlayabilme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Reaktörün yüksek çamur alıkonma süresinde çalıştırılması stabil işletme, toksik ve şok organik yüklemelere karşı tolerans ve toksisite sonrası kısa sürede iyileşme sağlamaktadır (Tchobanoglous vd 2003) .

2.1.2.6. Toksisite

Anaerobik mikroorganizmalar, giriş atık akımında bulunan toksik maddeler ve proses süresince mikroorganizmaların ürettikleri metabolik yan ürünler tarafından inhibe olabilmektedir. Atık akımında bulunabilecek amonyak, ağır metaller, halojenli bileşikler ve siyanür ile anaerobik proseste oluşabilecek uçucu yağ asitleri, sülfit ve amonyak gibi yan ürünler inhibisyona neden olabilecek nitelikteki maddelerdir. Bununla birlikte anaerobik mikroorganizmalar adaptasyonla toksik maddelerin belirli konsantrasyonlarını tolere edebilme yeteneğine sahiptirler (Khanal 2008, Türker 2008).

Anaerobik parçalanmada sisteme giren arıtılmamış ham atıklar ve sülfat ile sülfür içeren diğer inorganik bileşiklerin indirgenmesi sonucunda sülfit ve hidrojen sülfür oluşabilmektedir. Anaerobik sistemlerde sülfat indirgeyici bakterilerin organik ve inorganik besinler için metan bakterileri ile rekabete girmesi metan üretiminin yavaşlamasına neden olmaktadır (Harada vd 1994). Ayrıca sülfit birçok bakteri üzerinde toksik etkiye sahiptir (Chen vd 2008).

Amonyak, sisteme giren atık akımında bulunabilmekte veya protein ve amino asit gibi azotlu bileşikler içeren maddelerin biyolojik olarak parçalanması sonunda ortaya çıkmaktadır (Kayhanian 1999). Asetat tüketen metanojenler için inhibitördür (Heinrichs vd 1990, Magbanua vd 2001). 1500-3000 mg/L amonyak konsantrasyonu yüksek pH'larda inhibisyon etkisi yaratmakta, 3000 mg/L üstünde ise toksik etki görülmektedir (Khanal 2008).

Sağlıklı işletilen anaerobik sistemde UYA miktarı 50-250 mgHAc/L seviyesindedir. Asidogenler ve metanogenler arasındaki simbiyotik ilişki zarar gördüğünde, uçucu yağ asitlerinin aşırı birikimi metanojenleri inhibe etmektedir. Çalışmalar 2000 mgHAc/L üzerindeki UYA miktarının metanojenleri inhibe ettiğini göstermektedir (Khanal 2008).

Yüksek tuz konsantrasyonu ozmotik basınç sebebiyle bakteri hücrelerinde inhibisyona neden olmaktadır (Chen 2008). Anaerobik arıtma sürecinde pH ayarlama ya da mikrobiyel gelişme için ortama Na, Mg, K ve Ca gibi katyonlar ilave edilmektedir (Grady vd 1999). Ortamda mikrobiyel büyümenin ihtiyacından fazla katyon bulunması büyümeyi yavaşlatmakta, yüksek konsantrasyonlar ise toksisite yaratmaktadır (Soto 1993).

Anaerobik arıtma sistemlerinde Cr, Cu, Co, Fe, Zn, Kd ve Ni gibi ağır metallerde toksisite kaynağıdır (Jin vd 1998). Anaerobik proses toksisitesi açısından çözünmüş ağır metallerin, çözünmemiş formdaki ağır metallere göre daha kritik olduğu bildirilmiştir.

Yüksek konsantrasyonda fenoller, halojenler, alkanlar, alkoller, yüzey aktif maddeler ve deterjanlar gibi bir çok kimyasal madde anaerobik prosesler için inhibitör niteliktedir. (Chen vd 2008). Bu organik kimyasalların suda çözünürlüğü düşük olup, çamur partiküllerine adsorbe olarak anaerobik proseste yüksek konsantrasyonlarda birikim göstermektedir. Apolar kirleticilerin yüksek konsantrasyonlarda birikimi ise bakteri membranlarında şişmeye, sızıntılara ve sonunda hücre kaybına sebep olmaktadır (Chen 2008).

2.1.3. Anaerobik parçalanmanın avantaj ve dezavantajları

Anaerobik parçalanma yolu ile atık arıtımı diğer arıtım proseslerine göre avantajlar sunmaktadır (Öztürk 2007). Bunlar;

- ✓ KOİ>1500 mg/L olan atıksuların anaerobik arıtımı aerobik proseslere göre daha ekonomiktir,
- ✓ Anaerobik arıtma ile enerji tüketilmemekte, üretilen biyogaz yoluyla enerji üretilmektedir. Özellikle yüksek organik yüklü atıkların arıtımında, 1000 kg KOİ giderimi sonunda 2700 kw-sa eşdeğeri net enerji üretilebilmektedir,
- ✓ Anaerobik proseslerde oluşan çamur miktarı, aerobik proseslerdekine göre oldukça düşüktür. Aerobik prosesde 100 gr organik karbondan (TOK) yaklaşık 50 gr biyolojik çamur oluşurken, anaerobik proseslerde bu değer 1-5 gr civarındadır. Dolayısıyla anaerobik arıtmada giderilen organik karbonun %90-98'i biyogaza dönüştürülmektedir,
- ✓ Anaerobik arıtma sistemleri, aerobik sistemlere göre daha az yer kaplamaktadır,
- ✓ Anaerobik sistemlerde hacimsel organik yük, aerobik sistemlere göre 5~10 kat daha büyüktür,
- ✓ Anaerobik proseslerde nütrient ihtiyacı daha azdır,
- ✓ Anaerobik biyokütle aktivitesini kaybetmeksizin aylarca saklanabilmektedir (Öztürk 2007).

Anaerobik parçalanma prosesinin birçok avantajı olması rağmen, bir kısmı atık türüne bağlı olmak üzere bazı dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajlar ise şu şekilde sıralanabilir;

- ✓ İşletmeye alma devresinin uzun olması,
- ✓ Seyreltik ve karbonhidratlı atıklarda düşük alkaliniteye bağlı ilave alkalinite ihtiyacı,
- ✓ Sülfatlı sularda H_2S ve koku problemi,
- ✓ Bazı tür endüstriyel atıklarda reaktör içinde ve boru aksamında ciddi inorganik çökelti ve taşlaşma sorunları,
- ✓ Düşük sıcaklıklarda arıtma hızının düşük olmasıdır (Öztürk 2007).

2.2. Birlikte Anaerobik Parçalanma (Co-digestion) Nedir?

Organik atıkların anaerobik parçalanabilirliğini geliştirmek için sunulan bir seçenek, farklı türden organik atıkların birlikte anaerobik olarak parçalanmasıdır (co-digestion). Bu yöntemde, esas substrat materyal (hayvan atıkları veya arıtma çamuru) bir veya daha fazla substrat ile karıştırılmaktadır (Angelidaki vd 2003). Yani, ikincil bir substrat kullanılarak ortamda eksik olan nütrient gereksinimi sağlanmakta ve biyogaz verimi arttırılmaktadır (Mata-Alvarez 2000). Son yıllara kadar anaerobik arıtmada amaç tek tür atıkların arıtılmasıydı. Örneğin; hayvan gübresinden enerji üretimi, arıtma çamurlarının stabilizasyonu ve endüstriyel nitelikli askıda katı madde içeren veya içermeyen atıksuların nihai arıtımından önce anaerobik arıtma kullanılmaktaydı. Bugün ise anaerobik arıtmanın kısıtları ve olanaklarının daha iyi bilinmesi nedeniyle farklı türden atıkların birlikte parçalanma prosesi gelişen bir teknoloji haline gelmiştir. Ancak; birlikte parçalanma prosesinin uygulanacağı uygulamalarda kullanılacak olan atıkların ve bu atıklara ait uygun karışım oranlarının bilinmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Braun ve Wellinger 2005). Farklı türden organik atıkların birlikte parçalanmasında, anaerobik arıtımı etkilediği düşünülen sıcaklık ve karıştırma gibi faktörlerin yanı sıra atıkların karışım oranı da metan verimliliğini etkilemektedir. Birlikte anaerobik arıtım

proseslerinin değerlendirilmesinde UKM giderimi ve metan verimi kriter olarak alınmaktadır (Callaghan vd 1999).

Birlikte anaerobik parçalama prosesi katı ve sıvı atıkların eş zamanlı olarak arıtımı için kullanılan ve uygulaması her geçen gün artan bir teknoloji halini almıştır (Poggi-Varaldo vd 1997, Callaghan vd 1999, Alatriste ve Felipe 2006). Atık türlerinin çok miktarda ve çeşitlilikte olması nedeniyle birçok ülkenin ilgisi bu teknoloji üzerine odaklanmıştır. 2002 yılında Almanya'da yaklaşık 2000 adet biyogaz tesisinin bulunduğu ve bu tesislerin birçoğunda birden fazla atık materyalin karıştırılarak kullanıldığı belirlenmiştir. Almanya kadar olmasa da Danimarka, İtalya, İsviçre, İspanya ve İngiltere gibi birçok Avrupa ülkesi de bu teknolojiyi benimsemiştir (Braun ve Wellinger 2005).

2.2.1. Birlikte anaerobik parçalanma uygulama alanları

Atıkların anaerobik parçalanmasında kullanılan çürütücüler, işletme açısından kuru ve yaş proses olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Kuru proseslerde kullanılacak olan atığın toplam katı madde değerinin %20'den fazla olması istenmektedir. Sürekli karıştırmalı tank reaktörlerde olduğu gibi farklı türden atıkların birlikte arıtılmasında da tek aşamalı yaş prosesler tercih edilmektedir. Bu nedenle birlikte anaerobik parçalanabilirlik proseslerinde kullanılacak olan substratların katı madde içeriği %8-15 değerlerine seyreltilmektedir. Tarımda kullanılmak üzere kirletici içermeyen yüksek kalitede gübrelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple birlikte anaerobik arıtma proseslerine kontrollü olarak materyal akışı sağlanan endüstriyel atıklar, park/bahçeden sağlanan çimler, yemek endüstrisi atıkları, mandıra atıkları, hayvansal gübreler ya da arıtma çamurları ile birleştirilerek seyreltilmekte ve aynı zamanda parçalanma sonrası kalan materyal yüksek kaliteli gübre olarak kullanılmaktadır.

Birlikte anaerobik parçalanmayı teşvik eden iki önemli neden bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesislerindeki anaerobik reaktörler genellikle büyük tasarlanmaktadır. Ek bir atık materyal ilavesi ile ek ücret ödemeden daha fazla gaz ve dolayısıyla daha fazla elektrik üretilebilmekte ve üretilen fazla elektrik enerjisi ile de makul bir maliyetle

arıtma tesisinin elektrik ihtiyacı karşılanmaktadır. İkinci önemli neden ise sadece hayvansal gübrelerden (nispeten düşük metan verimliliğine sahip) biyogaz üretimi mevcut petrol fiyatlarına oranla ekonomik açıdan uygun değildir. Prosese ek bir materyalin eklenmesi ile yüksek biyogaz verimliliği sağlanmasının yanında proseste kullanılan atıkların deşarj vergilerinden de muaf olunmaktadır.

Atıkların arıtılmasında kullanılan anaerobik reaktörlerin ve özellikle birlikte anaerobik parçalanma prosesiyle işletilen reaktörlerin sayısında artış gözlenmektedir. Aslında, kentsel arıtma çamurlarının anaerobik olarak arıtılması için mevcut olan reaktörlere ek ekipman ilave edilerek birlikte parçalanabilirlik prosesleri kullanılmaktadır. Yeni kurulan anaerobik çamur arıtma tesisleri ya da mevcut tesislerin kapasitesinin arttırılması ile yemek atıkları, yağ atıkları, kaynağında ayrılan organik atıklar gibi çeşitli materyaller bu tesislerde ek-substrat olarak kullanılmaktadır.

Birlikte parçalanma proses uygulaması yoğun tarım yapılan bölgelerde standart bir teknoloji haline gelmiştir. Sadece hayvan gübresi veya hayvan gübresi ile ek-substrat materyal karışımı kullanan bir çok küçük ve orta ölçekte çiftlik tipi anaerobik reaktör kullanılmaktadır. Danimarka, İtalya ve İsviçre'de çok sayıda çiftçinin iş-birliği yaparak ya da şirket kurarak büyük ölçekte çiftlik tipi biyogaz tesislerini başarıyla işlettiği bilinmektedir. Tesisten çıkan kompost niteliğindeki toprak iyileştirici malzeme ise tekrar çiftçiler tarafından arazilerde kullanırken, üretilen biyogaz elektrik veya yakıt giderlerinde kullanılmaktadır. Genellikle büyük ölçekli endüstriyel tesisler daha ekonomiktir. Büyük ölçekli birlikte anaerobik parçalanma prosesini kullanan tesislerin çoğunluğu Danimarka'da bulunmaktadır. Organik atıklar ile arıtma çamurlarının anaerobik arıtma tesislerinde arıtılması sonucu oluşan biyogaz ile kentin atıksu arıtma maliyeti azaltılabilmektedir. Bu yüzden birçok kentsel arıtma çamuru tesisi organik atıkları ek-substrat olarak kullanmaktadır. Genel olarak arıtma çamurunun arıtıldığı bir tesiste ek-substrat maddenin ilave oranı %5-20 arasında değişmektedir. Flotasyon çamuru, yağ tutucudan çıkan atıklar, yemek atıkları gibi atıkların çamur reaktörüne ilave edilmesi ile biyogaz üretiminin %40-200 oranında arttığı belirlenmiştir. Ancak, mevcut çamur çürütme reaktörüne ek-substrat karıştırılmadan önce eklenen atığın

konsantrasyonuna ve yapısına bağlı olarak ön arıtım ekipmanları tesise kurulmalıdır (Braun ve Wellinger 2005).

2.2.2. Birlikte anaerobik parçalanmanın avantajları ve dezavantajları

Yüksek metan verimliliği sağlaması organik atıkların birlikte anaerobik parçalamasının en önemli avantajıdır. Örneğin, hayvansal gübre atıkları ve yemek atıklarının birlikte anaerobik parçalanmasından sadece hayvansal gübrelerin parçalanmasına oranla %200 metan üretim artışı elde edilmiştir (El-Mashad ve Zhang 2007). Artışın en önemli sebebi mikrobiyal sinerjinin metan verimliliğine olan önemli etkisi olarak açıklanmıştır (Carucci vd 2005).

Anaerobik mikroorganizmalar için azot (N) ve fosfor (P) gerekli besiyer maddelerdir (Liu ve Sung 2002). Atıkların birlikte parçalanma prosesinde; atık maddenin yapısında azot (N) ve fosfor (P) gibi eksik besiyer maddelerin olması durumunda ek bir substrat kullanımı ile istenen nütrient dengesi sağlanmaktadır (Gavala 1996, Pavan 2005). Bazı durumlarda özellikle büyük hacimli reaktörlerde tek bir atık materyal miktarı yeterli olmamaktadır. Örneğin, bir çiftlikten alınan hayvan gübresinin miktarı büyük ölçekli bir reaktör için az olabilmekte ve bu durumda ek bir atık materyal ilavesiyle reaktörün kullanım kapasitesi ve verimliliği artırılabilmektedir (Braun ve Wellinger 2005).

Önemli avantajlarından bir diğeri ise biyogaz debisindeki mevsimsel dalgalanmaların önüne geçilmesi ve düzenli olarak biyogaz üretimin sağlanmasıdır. Akışkan karakterde olmayan atıklar, yığınlanmış atıklar, partiküler ya da şişmeye meyilli atıklar ve yüzebilen atıkların homojenizasyonu sağlandıktan sonra bu atıkların arıtma çamuru ya da sıvı hayvan gübresi ile seyreltilerek kullanılması anaerobik parçalanma prosesini verimli kılmaktadır. Böylece mevsimsel üretim proseslerinden gelen atıkların anaerobik parçalanmada kullanımları daha esnek hale gelmekte, reaktöre aşırı yükleme engellenmekte ve parçalanma süresi sabit tutulmaktadır (Braun ve Wellinger 2005).

Tarımsal atıklar için anaerobik parçalanma prosesinde ek substrat kullanımı ekonomik açıdan (yatırımın geri ödeme zamanı gibi) tesise fayda sağlamaktadır. "Gate fee" ile tesiste taraflar açısından kazançlı bir durum sağlanmaktadır. Örneğin, çiftlik tipi bir biyogaz tesisine atık sağlayan üreticiler atıklar için yakma veya kompostlama tesislerine oranla daha düşük (genellikle 3-4 kat) ödeme yapmaktadırlar. Ayrıca, çiftçiler biyogaz üretimindeki artış nedeniyle gelir elde etmekte ve kredi alabilmektedirler. Artan biyogaz verimliliği sebebiyle küçük ve orta ölçekli anaerobik reaktörler işletme maliyeti ve yatırım maliyetlerini telafi edebilmektedir. İlave olarak anaerobik parçalanma sonrası kalan materyal makul bir maliyetle tarımsal arazide gübre olarak kullanılmaktadır.

Birçok tarımsal atığın yüksek biyogaz potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir. Endüstriyel atıkların sınırlı olduğu durumlarda enerji bitkileri de alternatif bir çözüm olabilmektedir. Genellikle tüm C4 bitkilerinin (karbon tutulum mekanizmasını kullanan bitkiler) yetiştirilme veriminin yüksek olması nedeniyle bu bitkiler (örneğin mısır) birlikte anaerobik parçalanma tesislerinde ek materyal olarak tercih edilmektedir. Böylece tarımsal etkinliklere yeni bir potansiyel etki sağlanmış olmaktadır (Braun ve Wellinger 2005).

Birlikte anaerobik parçalanma prosesinde ikincil substrat, ortamdaki toksik maddelerin seyreltilmesine de yardımcı olmaktadır (Gomez vd 2006). Diğer yandan ikincil substrat maddenin kullanımı, reaktör içerisinde gerekli olan nem oranının sağlanması için de önemlidir. Ayrıca, tesislerde ekipman paylaşımı gerçeği önemli bir konu olduğundan birlikte parçalanabilirlik prosesi biyogaz tesisi için ekonomik yönden avantaj sunmaktadır. Arıtma tesislerinde bulunan reaktörler genellikle büyük bir emniyet faktörü ile tasarlanmıştır. Bu durumda ikincil bir substrat eklenerek çok az bir maliyet ile daha fazla biyogaz ve elektrik eldesi mümkündür (Mata Alvarez ve Llabres 2000).

Birlikte anaerobik parçalama prosesinin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Reaktörlerin çalışma ilkelerinden dolayı atıkların birbirleriyle uyum problemleri ortaya

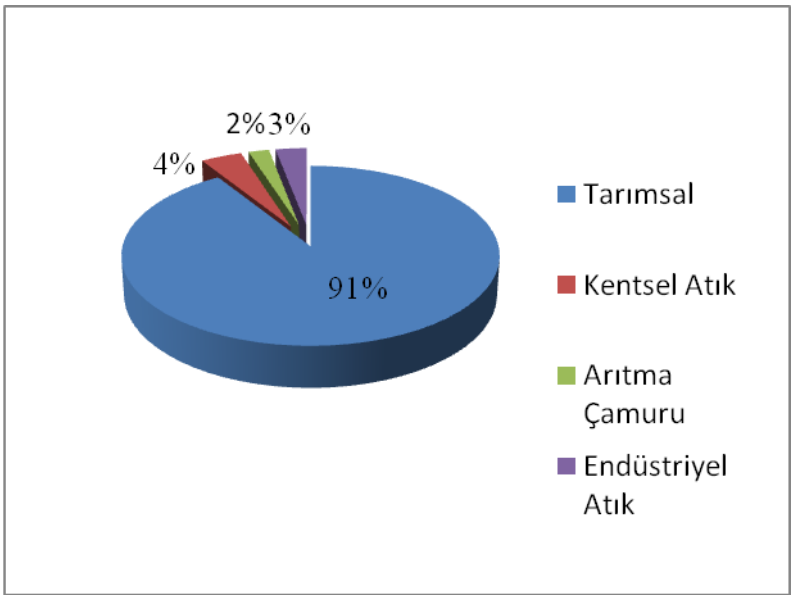
çıkmaktadır. Ayrıca çamur ve hayvan gübresi gibi atıkların tesise taşınma maliyetinin yüksek olması da diğer bir dezavantajdır (Mata-Alvarez 2003).

2.2.3. Birlikte anaerobik parçalanma prosesinde kullanılan atık materyaller

Anaerobik arıtmaya uygun organik kökenli atıklar genel olarak; tarımsal, evsel ve endüstriyel atıklar olarak sınıflandırılmaktadır. Çizelge 2.3'de anaerobik olarak arıtılabilecek tarımsal, evsel ve endüstriyel atıklar alt gruplarına göre sınıflandırılmıştır. Avrupa'da toplanan atık miktarı 1.228 milyon ton/yıl olup, atık dağılımı Şekil 2.2'de verilmiştir. Atıklar içerisinde biyogaz açısından en büyük potansiyele tarımsal atıklar sahiptir. Türkiye'de ise tarım sektörünün yaklaşık %90'ını tahıl ve besi hayvanları temsil etmekte olup geri kalanını ise ormancılık ve su ürünleri yetiştiriciliği oluşturmaktadır. Oluşan bu tarımsal atıkların 24.283 milyon tonu hayvan atığı, 13.011 milyon tonu mahsul atığı ve 3.908 milyon tonu ise meyve-sebze atığıdır (LIFE 03 TCY/TR/00061).

Çizelge 2.3. Anaerobik olarak arıtılabilecek farklı kökenli atıklar (Steffen 1998)

Kategori	Atık
Tarımsal	Hayvan gübresi
	Enerji bitkileri
	Alg biyokütle
	Tarımsal hasat yan ürünleri
	Organik kökenli atıklar
Evsel	Aerobik arıtma çamuru
	Bahçe atıkları
	Yemek atıkları
	Gıda meyve suyu işleme
Endüstriyel	Süt ürünleri
	Şeker endüstrisi
	Mezbaha vb.



Şekil 2.2. Avrupa'da toplanan organik atıkların dağılımı (Braun ve Wellinger 2005)

Tarımsal atıklardan biri olan hayvan gübresinin anaerobik olarak arıtımı ile biyogaz eldesi dünyada en yaygın anaerobik parçalanma uygulamasıdır. Çünkü oluşan miktar diğer endüstriyel atıklara oranla daha fazladır. Tarımsal atık sınıfına giren bir diğer atık türü ise bitkisel atıklardır. Çizelge 2.3'ten görüleceği üzere hasat sonrası oluşan atıklar ve enerji bitkileri tarımsal atık kategorisinde yer almaktadır. Almanya'da bulunan biyogaz tesislerinin %65'inde enerji bitkileri ile hayvan gübresi birlikte anaerobik parçalanmakta ve biyogaz elde edilmektedir (Türker 2008). Mısır, çavdar ve üzüm posası gibi bitkisel atıklar ile hayvan atıkları biyogaz tesislerinde birlikte parçalandığında birim organik madde başına biyogaz veriminin arttığı belirtilmiştir (Ahrens ve Weiland 2006). Çizelge 2.4'te bazı organik atıkların birlikte anaerobik parçalanma prosesi uygulanması sonucunda elde edilen biyogaz verimleri (m^3/ton) verilmiştir.

Çizelge 2.4. Birlikte anaerobik parçalanma prosesi sonucunda organik atıklardan üretilen biyogaz miktarı (m^3/ton) (Braun ve Wellinger 2005)

Atık Materyal	**Biyogaz Verimi (m^3/ton)**
Mahsül atıkları (Arpa, buğday, şekerpancarı başı)	375
Hayvan gübreleri	200-500
Yiyecek endüstrisi atıkları (Hamur, peynir altı suyu)	400-600
Maya ve maya ürünleri (Alkol fabrikalarının atıkları)	400-800
Kesimhane atıkları (Kan, işkembe)	550-1000
İlaç sanayi atıkları (Bakteri hücreleri, protein içeren atıklar)	1000-1300
Kağıt endüstrisi atıkları	400-800
Kaynağında ayrılmış organik atıklar	400-500
Pazar yeri/market atıkları	500-600
Arıtma çamuru	250-350

Dünyada arıtma çamurlarının stabilizasyonunda anaerobik parçalanma prosesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Arıtma çamurları için kullanılan reaktörlerde öncelik arıtma çamurları stabilizasyonunun sağlanmasıyken, kırsal alanda hayvan gübresinin anaerobik parçalanması öncelikli olarak enerji üretimi için yapılmaktadır. Çiftlik tipi anaerobik reaktörlerin sayısı çok yüksektir. Bununla birlikte, çiftlik tipi reaktörlerin toplam reaktör hacimleri, arıtma çamurunu anaerobik parçalayan reaktör hacimlerine oranla azdır. Çiftlik tipi reaktörlere ilave edilen ekipman bedeli üretilen enerji maliyetinden sağlanırken, arıtma çamurlarının parçalandığı tesisler kirleten öder sistemi ya da yerel yönetimler tarafından finanse edilmektedir. Bu kapsamda tarımsal anaerobik reaktörlere ek olarak sanayi atıklarının ilave edilmesi çiftlik tipi reaktörlerin durumlarını geliştirebilmektedir. Gelecekte ise birlikte anaerobik parçalanma reaktörlerinde enerji bitkileri ile gübrelerin daha çok tercih edileceği düşünülmektedir. Sızıntı suları, sulu yemek atıkları, arıtma çamurları, yağ ve peyniraltı suları gibi atıklar ön arıtıma ihtiyaç duyulmadan anaerobik olarak kolaylıkla parçalanabilmektedir. Hayvan gübreleri ve arıtma çamuru gibi atıklar anaerobik parçalanma prosesinde metabolik inhibisyona sebebiyet vermektedir. Hasat atıkları, gıda endüstrisi atıkları ve pazar/market atıkları gibi atıklar ise anaerobik parçalanma prosesi uygulanmadan önce ön arıtım

gerektirmektedir. Yüksek ön arıtım maliyeti, inhibisyon bileşiklerinin mevcudiyeti, biyoparçalanabilirliğin zayıf olması, hijyenik riskler ya da atıkların taşınma maliyeti nedeniyle anaerobik parçalanma için kullanılacak atıklar sınırlanmaktadır (Braun ve Wellinger 2005).

Literatürde atıkların biyolojik olarak parçalanabilirliği ve anaerobik arıtma sonucu oluşan biyogaz verimliliğini arttırmak amacıyla birlikte parçalanma yönteminin uygulandığı birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar Çizelge 2.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. Literatürde birlikte anaerobik parçalanma yönteminin uygulandığı çalışmalar

Kullanılan Atık Materyal	Atık Karışım Oranları	Metan Üretimi Miktarı	UKM-KOİ Giderim Verimi (%)	Referans
Zeytinyağı Atıksuyu (ZA)-Sığır Gübresi (SG)	50:50	2500 mL CH_4/gün	-	Angelidaki ve Ahring (1997)
	75:25	3100 mL CH_4/gün		
Domuz Gübresi (DG)- Tavuk gübresi (TG)	40:60	1020 mL Biyogaz	-	Magbanua vd (2001)
	0:100	260 mL Biyogaz		
(DG)	100:0	220 mL Biyogaz		
SG-TG-Melas(M)	33:33:33	0,26 m^3/kg UKM	%29,6 UKM	Misi ve Foster (2001)
SG-TG-M	0:100:0	0,07 m^3/kg UKM	%28,9 UKM	
MS-SG-KG-TG-AÇ	15:15:0:70:0	0,25 m^3/kg UKM	%40,7 UKM	
MS-SG-KG-TG-AÇ	15:15:35:0:35	0,12 m^3/kg UKM	%42,3 UKM	
SG- Meyve/Sebze Atığı (MSA)	80:20	0,23 m^3 CH_4/kg UKM	-	Callaghan vd (2002)
	50:50	0,45 m^3 CH_4/kg UKM		

Kullanılan Atık Materyal	Atık Karışım Oranları	Metan Üretimi Miktarı	UKM-KOİ Giderim Verimi (%)	Referans
Kenevir Bitkisi	100:0	0,32 m^3 CH_4/kg UKM	-	Mshandete vd (2004)
Balık Atıkları	0:100	0,39 m^3 CH_4/kg UKM		
Kenevir Bitkisi-Balık Atığı	33:67	0,62 m^3 CH_4/kg UKM		
Şeker Pancarının Baş Kısmı:Sığır Gübresi	40:60	24,6 L Biyogaz/gün		Umetsu vd (2006)
Şeker Pancarı Kökü: Sığır Gübresi	12:88	22,5 L Biyogaz/gün	-	
Meyve-Sebze Atıkları: Arıtma Çamuru	Reaktör hacminin %20'si oranında	0,09 m^3 biyogaz/kg UKM	-	Rizk vd (2007)
Sebze-Meyve Atıkları:Arıtma Çamuru	100:0	0,043 L CH_4/kg UKM	-	Lahoz vd (2007)
	0:100	12,1 L CH_4/kg UKM		
	85:15	0,040 L CH_4/kg UKM		
	10:90	7,48 L CH_4/kg UKM		
Sebze Atıkları:Arıtma Çamuru	100:0	1,17 L biyogaz/g$UKM_{giderilen}$	-	Anhuradha vd (2007)
	75:25	1,04 biyogaz/g$UKM_{giderilen}$		
	0:100	0,68 biyogaz/g$UKM_{giderilen}$		

Kullanılan Atık Materyal	Atık Karışım Oranları	Metan Üretimi Miktarı	UKM-KOİ Giderim Verimi (%)	Referans
Yosun Tortusu: Kağıt Atıkları	100:0	573 mL CH_4/gün	-	Yen ve Brune (2007)
	75:25	968 mL CH_4/gün		
	50:50	1170 mL CH_4/gün		
	25:75	317 mL CH_4/gün		
	0:100	452 mL CH_4/gün		
Kentsel Atık: Arıtma Çamuru	2,75L kentsel atık:2L atıksu	0,36 m^3 CH_4/kg UKM	%88,1 UKM-%89,3 KOİ	Elango vd (2007)
	C/N oranını		-	Macias-Coral vd (2008)
Sığır Gübresi	0:100	62 m^3 CH_4/tonTKM		
Kentsel Atık	100:0	37 m^3 CH_4/tonTKM		
Sığır Gübresi:Kentsel Atık	20:1	172 m^3 CH_4/tonTKM		
Sığır Gübresi:Pamuk Bitkisi	1:5	87 m^3 CH_4/tonTKM		
Lama Gübresi: Totora Bitkisi	1:1	0,154 m^3 CH_4/kg UKM	%31 UKM	Alvarez ve Liden (2008)
Sığır Gübresi: Totora Bitkisi	1:1	0,149 m^3 CH_4/kg UKM	%21 UKM	
Koyun Gübresi: Totora Bitkisi	1:1	0,129 m^3 CH_4/kg UKM	%26 UKM	
Totora: o-macrophytes Bitkisi	1:1	0,192 m^3 CH_4/kg UKM	%24 UKM	

Kullanılan Atık Materyal	Atık Karışım Oranları	Metan Üretimi Miktarı	UKM-KOİ Giderim Verimi (%)	Referans
Sığır Gübresi: Domates Atığı	100:0	0,08 m^3 CH_4/kg UKM	-	Saev vd (2009)
	60:40	0,18 m^3 CH_4/kg UKM	%41 KOİ	
	40:60	0,18 m^3 CH_4/kg UKM	%63 KOİ	
	20:80	0,22 m^3 CH_4/kg UKM	%75 KOİ	
Mutfak Atığı: Sığır Gübresi	100:0	313,4 mL CH_4/g UKM	%67,7 UKM	Li vd (2009)
	0:100	35,7 mLCH_4/g UKM	%44,6 UKM	
	50:50	298,6 mLCH_4/g UKM	%52,5 UKM	
Atıksu Arıtma Çamuru: Bira Fabrikası Arıtma Çam	25:75	126,67 L biyogaz	-	Babel vd (2009)
Mo (Tavuk Gübresi:Koyun Gübresi:Yemek Atığı: Yaprak/saman atığı)	32:12:24:32	268 L/kg UKM	%75 UKM	Ashekuzzaman ve Poulsen (2010)
Mo:Sığır Gübresi	35:65	211 L/kg UKM	%66 UKM	
Arıtma Çamuru: Gliserol	99:1	2353 mL Biyogaz/gün	-	Fountolakis vd (2010)
Arıtma Çamuru	100:0	1106 mL Biyogaz/gün		

Kullanılan Atık Materyal	Atık Karışım Oranları	Metan Üretimi Miktarı	UKM-KOİ Giderim Verimi (%)	Referans
Mısır Silajı	-	3,4 L/L gün	-	Kacprzak vd (2010)
Mısır Silajı:Havuç Atığı		5,9 L/L gün		
Kasava Bitkisi	0:100	118 mL CH_4/g UKM	%46 UKM	Panichnumsin vd (2010)
Domuz Gübresi	100:0	217 mL CH_4/g UKM	%44 UKM	
Kasava Bitkisi:Domuz Gübresi	60:40	306 mL CH_4/g UKM	%61 UKM	
Kasava Bitkisi:Domuz Gübresi	20:80	227 mL CH_4/g UKM	%49 UKM	
Yağ-Gres Atığı:Organik Atık	0:100	298 mL CH_4/g UKM	%65,2 UKM	Martin-Gonzalez vd (2010)
	15:85	318 mL CH_4/g UKM	%58,1 UKM	
	100:0	278 mL CH_4/g UKM	%28,2 UKM	
Domuz Gübresi:Gliserin	100:0	187,9 mL CH_4/g UKM	%30 UKM	Astals vd (2010)
	80:20	249,0 mL CH_4/g UKM	%90,9 UKM	
	20:80	73,3 mL CH_4/g UKM	%51,9 UKM	
Sığır Gübresi: Su sümbülü	5gr:5gr	0,320 L Biyogaz	-	Momoh ve Nwaogazie (2011)
Sığır Gübresi: Su sümbülü:	5gr:5gr:4gr	0,720 L Biyogaz		
Kağıt Atığı	5gr:5gr:20gr	1,1 L Biyogaz		

Kullanılan Atık Materyal	Atık Karışım Oranları	Metan Üretimi Miktarı	UKM-KOİ Giderim Verimi (%)	Referans
Şeker Pancarı End. Atıksuyu	F/M oranında karışım		UKM-KOİ	
Şeker Pancarı Küspesi	0,51 gKOİ/gUKM	21,6 mL CH_4/gKOİ	%89,3 -%87,3	Alkaya ve Demirer (2011)
Şeker Pancarı End. Atıksuyu:	2,05 gKOİ/gUKM	226,7 mL CH_4/gKOİ	%73,1-%66,6	
Şeker Pancarı Küspesi	1,02 gKOİ/gUKM	311,9 mL CH_4/gKOİ	%84,4-%84,2	
Yağ Tutucu Atıkları	Organik Yükleme Oranına göre; 2,8 gUKM/L	1061 ml CH4/g UKM	-	Zhu vd (2011)
Yağ Tutucu Atıkları:Arıtma Çamuru	5,5 gUKM/L 5,5:1,9 gUKM/L	1034 ml CH4/g UKM 1706 ml CH4/g UKM		
Domuz Gübresi	100:0	27 mL CH_4/gtKOİ	UKM-KOİ	Riano vd (2011)
Domuz Gübresi:Şarap Atıksuyu	60:40 75:25	107 mL CH_4/gtKOİ 87 mL CH_4/gtKOİ	%32,6-%29 %52,5-%32,6 %26,2-%44,7	

Çizelge 2.5'ten görüleceği üzere, literatürde atıkların biyolojik olarak parçalanabilirliği ve anaerobik arıtma sonucu oluşan biyogaz verimliliğini arttırmak amacıyla birlikte parçalanma yönteminin uygulandığı birçok çalışma mevcuttur. Bununla birlikte, anaerobik parçalanma prosesindeki atık materyallerden bir veya daha fazlasının lignoselüloz içerikli olması durumunda, bu atıkların biyolojik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi için ön arıtım işleminin uygulanması gerekli olabilmektedir. Literatürde, kimyasal ön arıtım uygulanmış lignoselülozik atıkların arıtma çamurları ile birlikte parçalanması konusunda yapılan çalışmalar ise sınırlı sayıdadır. Bu çalışmalar Çizelge 2.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6. Ön arıtım uygulanmış lignoselülozik atıkların arıtma çamurları ile birlikte anaerobik parçalanması konusunda yapılan çalışmalar

Kullanılan Atık Materyal	Uygulanan Ön Arıtım Yöntemi ve Proses Koşulları	Atık Karışım Oranları	Metan Üretimi Miktarı	UKM-KOİ Giderim Verimi (%)	Referans
Arıtma Çamuru: Yemek Atığı	Arıtma Çamuruna NaOH ön arıtımı (45 meq NaOH/L)	10:90 30:70 50:50 70:30 90:10	324mL CH4/g UKM 358mL CH4/g UKM 329mL CH4/g UKM 371mL CH4/g UKM 430mL CH4/g UKM	-	Heo vd (2003)
Kahve Bitkisi: Arıtma Çamuru Önarıtım uygulanmış Kahve Bitkisi: Arıtma Çamuru	Kahve Bitkisine NaOH önarıtımı (0,3gNaOH/TKM)	$7gTKM_{kahve\ atığı}/gTKM_{çamur}$	25 L CH_4/kgUKM 222 L CH_4/kgUKM	%40 UKM %84 UKM	Neves vd (2006)
Pirinç Samanı: Arıtma Çamuru	Pirinç Samanına sırasıyla; Fiziksel (Parçalama) Su Ön arıtımı Enzim Ön arıtımı	1:0,5 1:0,5 1:0,5	0,283 L/gUKM 0,294 L/gUKM 0,311 L/gUKM	%60,5-%71,8 %66,4-%70,8 %66,8-%73,8	Komatsu vd (2007)
Ham Buğday Samanı Buğday Samanı Ön arıtım Uyg. Buğday Samanı: Domuz Gübresi	Buğday Samanına H_2O_2 Ön Arıtımı	1:0 1:0 1:1	261 L CH_4/gTKM 244 L CH_4/gTKM 183 L CH_4/gTKM	-	Wang vd (2009)
Sığır Gübresi: Mısır Koçanı	Mısır Koçanına NaOH ön arıtımı (%2 NaOH)	1:3	194 L CH_4/gTKM	%45-%53	Li vd (2009)

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyogaz üretimi için dönüşüm verimini arttırmak amacıyla lignoselülozik madde içeriği yüksek sera atıklarına optimum termokimyasal ön arıtım işlemi uygulandıktan sonra evsel atıksu arıtma çamurları ile birlikte eş zamanlı olarak anaerobik parçalanma yönteminin uygulandığı herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır.

2.2.4. Birlikte anaerobik parçalanma proses kinetiği

Anaerobik parçalanma organik maddelerin indirgenmesi ve stabilize edilmesinde kullanılan bir prosestir. Bu proses bir kaç aşamada farklı bakteri grubu tarafından gerçekleştirilmektedir (Gaudy ve Gaudy 1980).

Biyolojik proseslerde karmaşık reaksiyon mekanizmalarının varlığı sebebiyle biyolojik reaksiyona ait reaksiyon hız sabitinin bulunması önem taşımaktadır. Reaksiyona giren maddenin derişiminin değişme hızı hız sabiti olarak isimlendirilmekte ve “k” ile gösterilmektedir. Hız sabiti k'nın yüksek bir değerde olması reaksiyonun hızlı, düşük bir değerde olması ise yavaş gerçekleşmesi anlamına gelmektedir. Çok basamaklı reaksiyonlarda basamaklardan bir tanesi son derece yavaş yürüyen bir reaksiyon olabilmekte ve bu basit reaksiyon ″hız belirleyen adım (basamak)" veya "hız belirleyen reaksiyon" olarak adlandırılmaktadır. Hız sabiti k'nın değeri, sıcaklık sabit tutulmak koşuluyla ancak reaktantların ve ürünlerin yapısına bağlı olup reaksiyon süresince aynı kalmaktadır. Sıcaklığın değişmesi durumunda k'nın değeri de değişmektedir. Sıcaklıktaki yükselme k'nın değerini ve dolayısıyla reaksiyon hızını artırmaktadır (Bailey and Ollis 1986).

Herhangi bir organik maddenin metan potansiyelinin belirlenmesi amacıyla biyokimyasal metan potansiyeli (BMP) testi yapılmaktadır. Organik maddeden metan üretimi birinci derece reaksiyonla açıklanmaktadır. Bu yaklaşımda reaktöre eklenen biyolojik olarak parçalanabilen UKM miktarına bağlı olarak metan üretildiği kabul edilmekte ve aşağıda verilen Eşitlik 2.1 ile açıklanmaktadır (Llabres-Luengo ve Mata-Alvarez 1987, Owens ve Chynoweth 1993).

$$\frac{S}{S_0} = \frac{(B_0 - B)}{B_0} \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1)'de *So* ve *S* sırasıyla BMP testi öncesi ve sonrası substrat konsantrasyonunu ifade etmektedir. *(B)* kümülatif metan üretimi ve *(B_0)* ise nihai metan üretimi olarak tanımlanmaktadır. Bu durumda ortamda yer alan substrat miktarının çözünme ya da difüzyon hızı mikroorganizmaların büyümesinde ve sonuç olarak metan üretiminde sınırlayıcı unsur olmaktadır. Bu durum birinci dereceden reaksiyon ile ifade edilmektedir. Birinci derece reaksiyonlarda reaksiyon hızı, reaksiyona giren ve parçalanan maddenin derişimi ile orantılıdır (Llabres-Luengo ve Mata-Alvarez 1987).

$$\frac{-dS}{dt} = kS \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2'de yer alan *S* substrat konsantrasyonu ve *k* ise reaksiyon hız sabitidir. (2.1) ve (2.2) numaralı Eşitlikler birlikte çözüldüğünde Eşitlik (2.3) elde edilmekte ve Eşitlik (2.3) yardımıyla reaksiyon hız sabiti hesaplanmaktadır.

$$e^{-kt} = \frac{(B_0 - B)}{B_0} \quad (2.3)$$

Sanchez vd (2000) sığır gübresinden metan üretim prosesinde pH ve sıcaklık parametrelerinin reaksiyon hız sabitine olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada sığır gübresinin anaerobik parçalanması birinci dereceden reaksiyonla ifade edilmiş ve reaksiyon hız sabiti 0,012-0,086 gün^{-1} olarak hesaplanmıştır (Sanchez vd 2000).

Kim vd (2003), yemek atıkları ile arıtma çamurlarının birlikte anaerobik parçalanabilirliğini değerlendirmişlerdir. Kesikli olarak yürütülen bu çalışmada atıkların anaerobik parçalanması birinci dereceden reaksiyon ile tanımlanmıştır. Reaksiyon hız sabiti Llabres-Luengo ve Mata-Alvarez'in yaklaşımı (Eşitlik 2.4) ile hesaplanmıştır.

$$\frac{(P - M)}{P} = e^{-kt} \quad (2.4)$$

Eşitlik (2.4)'de *P* nihai metan üretimini ve *M* ise kümülatif metan üretimini ifade etmektedir. Reaksiyon hız sabitleri 0,15 ile 0,22 gün^{-1} arasında hesaplanmıştır. En yüksek reaksiyon hız sabiti 0,22 gün^{-1} değeri ile 50:50 oranında karıştırılan yemek atıkları ve arıtma çamurundan elde edilmiştir.

Umetsu vd (2006), mandıra çiftliği gübresi ile şeker pancarı atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliği değerlendirmişlerdir. Nihai metan üretimi ve metan üretim hızı (k) Orskov denklemi (Eşitlik 2.5) kullanılarak hesaplanmıştır. Metan üretim hızları (k) 0,1771-0,2037 gün^{-1} değerleri arasında hesaplanmıştır.

$$\beta = \beta_0(1-e^{-kt}) \qquad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'de β metan üretimini ve β_0 ise kümülatif metan üretimini ifade etmektedir.

Alkaya ve Demirer (2011), şeker pancarı proses atıksuları ile pancar küspesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğini değerlendirmişlerdir. Anaerobik parçalanma birinci derece reaksiyonla ifade edilmiş ve reaksiyon hız sabiti ile nihai metan üretiminin hesaplanmasında Eşitlik (2.6) kullanılmıştır.

$$G_t = G_f\,(1-e^{-kt}) \qquad (2.6)$$

Şeker fabrikası atıksuyundan metan üretim reaksiyon hız sabiti 0.143 gün^{-1} olarak hesaplanmıştır. Şeker fabrikası atıksuyu ve pancar küspesinden birlikte anaerobik parçalanmayla metan üretim reaksiyon hız sabitleri 0,081-0,0143 gün^{-1} arasında bulunmuştur. Reaksiyon hız sabitinin, reaktörlerdeki F/M değerleri arttıkça azaldığı belirtilmiştir.

2.3. Anaerobik Parçalanma ile Organik Atıkların Değerlendirilmesi Konusundaki Yasal Yönetmelikler

Arazide depolama uzun yıllardır katı atıkların bertarafında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Katı atıkların geri dönüşümü ve geri kazanımı üzerine yoğun çabalar harcanmasına rağmen, depolama yönteminin katı atık yönetim planlarının ayrılmaz bir parçası olacağı düşünülmektedir. Depolama alanında depolanan katı atıklar kompleks biyokimyasal ve fiziksel proseslere maruz kalmaktadır. Bu prosesler sonucunda sıvı ve gaz atık emisyonları oluşmaktadır. Su, katı atık matriksinden sızıntı olarak ayrıldığından, çözünmüş bileşenleri ve parçalanma ürünlerini içeren sızıntı suyu oluşmaktadır. Katı atığın organik bölümünün stabilizasyonu süresince CH_4 ve CO_2 gibi sera gazları üretilmektedir. Katı atık içerisinde bulunan uçucu bileşikler de depo gazı ile birlikte atmosfere yayılma eğilimindedir (Al-Jarrah ve Abu-Qdais 2006). Olumsuz çevresel etkiler, halk sağlığı ve kentsel katı atıkların depolanması ile ilişkili sosyo – ekonomik konular yönetmeliklerin geliştirilmesini sağlamış ve depolama alanlarına artan halk karşıtlığı ortaya çıkmıştır (Ham 1993). Sonuç olarak yeni deponi alanlarının açılması katı atık yönetimi konusunda çalışan toplulukların üstesinden gelmek zorunda oldukları en önemli konu olmuştur.

Arıtma işlemi uygulanmayan organik atıkların deponi sahalarında gömülerek bertaraf edilmesi her geçen yıl kademeli olarak azaltılmakta hatta yakın zamanda bazı Avrupa ülkelerinde tamamen yasaklanacağı belirtilmektedir (Braun ve Wellinger 2005). Çizelge 2.7'de bazı Avrupa ülkelerinde deponi sahalarında bertarafı düşünülen atıkların azaltılması için geliştirilen yasal düzenlemeler özetlenmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı Avrupa ülkelerinde deponi sahalarında bertarafı düşünülen atıkların azaltılması için yasal düzenlemeler (Braun ve Wellinger 2005)

Ülke	Yasaklama Yıl	Kriter
Avrupa Birliği	-	Arıtılmamış organik atıkların 2014 yılına kadar %35'e düşürülmesi
Avusturya	2004	TOK değeri %5'ten büyük olan ve 6 MJ/kgTKM ısıl değere sahip atıklar
Danimarka	1997	Yakılabilir tüm atıkların yasaklanması
Finlandiya	2002	Depolama öncesi arıtılabilen tüm atıklar
İsveç	2005	Arıtılmamış tüm organik atıklar
İsviçre	2000	Tüm organik atıklar
İngiltere		Organik atıkların 2010 yılına kadar %75, 2013 yılına kadar %50 ve 2020 yılına kadar ise %35'ten daha az miktarının depolanabilmesi

Anaerobik parçalanmada ek substrat olarak kullanılabilecek atıklar; Avrupa Birliği yasal yönetmelikleri ve/veya Ulusal yönetmelikler ve deponi alanları, toprağın korunması, yeraltı sularının korunması, atık toplama ve arıtma, insan ve hayvan sağlığı, atıkların geri kazanımı, atık arıtımı ya da geri kazanım prosesi olarak anaerobik parçalanmanın yasal tanımı gibi teknik yönergeler tarafından belirlenmektedir. Yasal düzenlemelerin bir kısmı birlikte anaerobik parçalanma prosesini teşvik ederken, bazı düzenlemeler ise uygulama alanlarının potansiyelini azaltmaya yöneliktir. Ancak gelecek yıllarda anaerobik parçalanma için kullanılabilir atık çeşidi ve miktarının, atık yönetimi ve Kyoto Protokolüne de bağlı olarak önemli derecede artış göstereceği düşünülmektedir. Bazı Avrupa ülkelerinde arıtılmayan organik atıkların deponi alanlarında depolamanması giderek azalacak ve Avrupa Birliği depolamayı tamamen yasaklayacaktır (Braun ve Wellinger 2005).

Uluslarası Enerji Ajansına üye ülkelerde, kompostlama ve anaerobik arıtma proseslerini destekleyen yeni yasal düzenlemeler geliştirilmektedir. Avrupa Birliği özellikle kompost ve anaerobik arıtmanın desteklenmesi üzerine "*Biyoatıkların Biyolojik Olarak Arıtılabilirliği*" isimli ikinci taslağı yayımlanmıştır. Bu taslak, organik

atıkların biyolojik olarak arıtılması ile atıkların çevreye olan etkilerini azaltarak veya önleyerek çevre korumanın yüksek düzeyde sağlanması amacıyla ulusal tedbirlerin uyumlaştırılmasını amaçlamaktadır (Braun ve Wellinger 2005).

Ülkemizde 27533 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan "*Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik*"te düzenli depolama tesislerinde bertaraf edilecek biyobozunur atık miktarının azaltılması esas alınmaktadır. Biyobozunur atık azaltımında yönetmelik, yürürlüğe girmesinden itibaren 5 yıl içerisinde depolanacak olan biyobozunur atık miktarının 2005 yılında %75' e, 8 yıl içinde % 50' ye ve 15 yıl içinde ise %35'e indirilmesini esas almaktadır. Çevre ve Orman Bakanlığı, düzenli depolama tesislerinde bertaraf edilecek biyobozunur atıkların azaltılması konusunda bu yönetmeliğin yürürlüğe giriş tarihinden itibaren iki yıl içinde ulusal strateji hazırlamıştır. Bu strateji, geri kazanım, kompostlaştırma, biyogaz üretimi veya enerji/madde geri kazanımı gibi yöntemler ile alınması gereken tedbirleri içermektedir. 20814 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan "*Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği*"nin kapsamı ise meskun bölgelerde evlerden atılan evsel katı atıkların, park, bahçe ve yeşil alanlardan atılan bitki atıklarının, iri katı atıkların, zararlı atık olmamakla birlikte evsel katı atık özelliklerine sahip sanayi ve ticarethane atıklarının, evsel atık su arıtma tesislerinden elde edilen (atılan) arıtma çamurlarının ve zararlı atık sınıfına girmeyen sanayi arıtma tesisi çamurlarının, toplanması, taşınması, geri kazanılması, değerlendirilmesi, bertaraf edilmesi ve zararsız hale getirilmesine ilişkin esasları kapsamaktadır (Resmi Gazete 20814).

2.4. Biyokütle Kaynaklarından Üretilen İkinci Nesil Biyoyakıtlar ve Biyogaz

2.4.1. Yenilenebilir enerji sektöründe biyoyakıtlar

Enerji kaynakları, oluşumlarındaki zaman sürecinin uzunluğu bakımından yenilenemez ve yenilenebilir enerji olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi, meydana gelişleri çok uzun yıllar alan petrol, kömür, doğal gaz gibi klasik enerji kaynakları ile ağır radyoaktif atomların oluşturduğu yenilenemez enerji kaynaklarıdır. Yenilenmeleri çok uzun bir süre aldığı için yenilenemez denilen bu klasik enerji kaynakları kendi içinde fosil yakıtlar ve radyoaktif atomlar olarak

sınıflandırılmaktadır (Acaroğlu ve Ültanır 2000). Bir yandan fosil yakıtların insan sağlığına verdiği zararlar, sera gazları ile dünyanın ısınmasına ve iklim değişikliğine yol açması, diğer yandan nükleer enerji kaynaklarının toplumsal, çevresel ve ekonomik açıdan oldukça maliyetli olması yenilenebilir enerji kaynaklarını tercih edilebilir bir konuma getirmiştir. Yenilebilir enerji, oluşumları yenilenemez enerji kaynaklarına kıyasla daha kısa bir zaman sürecinde gerçekleşen ve su, rüzgâr, güneş, jeotermal, gel-git, dalga ve biyolojik kütle (biyokütle) alt sınıflarından oluşan kaynaklardır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan artıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak tanımlanmaktadır (Avrupa Çevre Ajansı 2009).

Petrol arzının sürekli varolacağı hakkındaki yaygın kanaatin yok olmasından sonra biyoyakıtlar sürdürülebilirliğe katkı sağlamak bağlamında dikkate değer bir önem kazanmıştır. Özellikle 2000'li yıllarda, dünya çapında artan çevresel duyarlılığa paralel olarak, biyoyakıtlar, sadece enerji sektöründe değil, aynı zamanda çevresel konular ve tarım sektöründe de ortaya çıkan sorunların üstesinden gelecek yeni bir politik araç olarak görülmektedir (Hatunoğlu 2010). Biyoyakıt üretiminin gerisinde birçok faktör bulunmakla birlikte, bu faktörlerin öncelik sırası ülkeden ülkeye değişmektedir. Brezilya ve ABD 1970'lerde petrol fiyatlarında meydana gelen aşırı artışla birlikte, büyük oranda ithal ettikleri petrolün bütçeye getirdiği yükü düşürme düşüncesi ile biyoetanol üretimine başlamışlardır. Son yıllarda bu ülkelerdeki amaca benzer şekilde, birçok ülke artan enerji fiyatlarının bütçeye yükünün azaltılması niyetiyle biyoyakıt üretimine yönelmiştir. Biyoyakıt üretimini teşvik eden diğer önemli etken ise enerji arz güvenliğinin sağlanmasıdır. Başta ABD ve Çin gibi ülkeler büyük oranda ithal ettikleri petrole olan bağımlılıklarını azaltmak ve alternatif kaynaklarla birlikte enerji arz güvenliğini sağlamak amacıyla biyoyakıt üretimine ağırlık vermişlerdir. Diğer yandan, 2000'li yıllarda ortaya çıkan çevresel sorunların önlenmesinde biyoyakıtları çare olarak gören AB ülkeleri, biyoyakıt kullanımını küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi çevresel sorunların önlenmesi amacıyla artırmak istemişlerdir. Son olarak, tarım sektöründe istihdamın ve gelirin artırılarak kırsal kalkınmanın sağlanması amacı, başta

Almanya olmak üzere diğer AB ülkelerinin biyoyakıt üretimine yönelmelerini sağlamıştır (EPDK 2009).

Biyoyakıtlar, elde edilme sürecinde hammadde olarak kullanılan biyokütlenin gıda amaçlı kullanılıp kullanılmama özelliğine bağlı olarak iki ayrı grupta değerlendirilmektedir. Bunlardan ilki tarımsal üretim sonucu elde edilmiş ve gıda amaçlı kullanılabilen bitkisel ürünlerin hammadde olarak kullanıldığı biyoyakıtlardır. Dünyada üretilen biyoyakıtların çok büyük bir kısmını oluşturan bu tür biyoyakıtlara "birinci nesil biyoyakıtlar" denilmektedir. Diğer yandan, tarım ve ormancılık atıkları gibi gıda amaçlı kullanılmayan lignoselülozik biyokütleden ileri teknoloji kullanılarak elde edilen biyoyakıtlar ise "ikinci nesil biyoyakıtlar" olarak isimlendirilmektedir (Anastasov 2009). Biyokütleden; mekanik ve fiziksel proseslerle (boyut küçültme - kırma ve öğütme, ekstraksiyon, fiber ayırma, mekanik fraksiyonlama, presleme, ön arıtım, ayırma, superkritik prosesler, biriketleme vb.), kimyasal proseslerle (katalitik prosesler, kimyasal reaksiyonlar, esterleştirme, hidrojenasyon, hidroliz, metanizasyon, buharla yeniden şekillendirme vb.), termokimyasal proseslerle (yakma, gazlaştırma, piroliz vb.) ve biyokimyasal proseslerle (fermentasyon ve anaerobik parçalanma) pek çok sıvı, katı veya gaz biyoyakıtlar (biyoetanol, biyodizel, ***biyogaz***, biyometan, sentetik biyoyakıtlar, hidrojen, elektrik ve ısı vb.) elde edilmektedir (Kamm ve Kamm 2004).

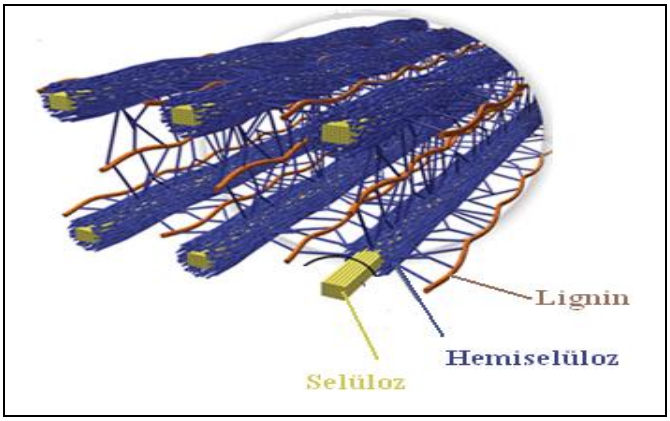
2.4.2. Biyoyakıt üretiminde kullanılan biyokütle kaynakları

Biyokütle ham maddeleri kapsamında; odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya, aspir, pamuk, vb.), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, vb.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, vb.), bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, vb.), hayvansal atıklar ile şehir ve endüstriyel atıklar değerlendirilmektedir (Karaosmanoğlu 2006).

2.4.2.1. Lignoselülozik atıklar ve özellikleri

Lignoselüloz madde; selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi üç bileşenden oluşan bir biyokütle yapısıdır. Lignoselülozik maddenin yapısında su, protein ve diğer bileşikler

de az miktarda bulunmaktadır (Raven vd 1992). Şekil 2.3'de lignoselülozik yapı ve bileşenleri verilmiştir. Kompleks bir yapı olan lignoselülozda yer alan selüloz, kristal fibriller sayesinde tıpkı çekirdek bir yapı şeklinde görülmektedir.



Şekil 2.3. Lignoselülozik yapı ve bileşenleri (Fengel ve Wegener 1984)

Hemiselüloz, selülozun makro ve mikro fibrilleri arasında yer almaktadır. Lignin ise hemiselüloz ve selüloza sarılı halde bir yapıdır (Faulon vd 1994). Selülozun çoğunlukla bitki hücresinin duvarını oluşturan ana yapı olduğu düşünülmektedir. Lignin yapının çoğunluğunun fibriller arasında yer aldığı ve çok az bir bölümünün ise hücre yüzeyinde bulunduğu düşünülmektedir (Kirk-Otmer 2001). Selüloz, hemiselüloz ve ligninin lignoselülozik yapı içerisinde bulunma yüzdeleri sırasıyla, %32-54, %11-37 ve %17-32 arasında değişim göstermektedir. Geriye kalan yüzdelik dilimi ise çözünür fraksiyon ve kül oluşturmaktadır (Taherzadeh ve Karimi 2008).

Selüloz ya da β-1-4 glukan, selobiyoz birimlerinden oluşan glikozun doğal bir polimeridir (Morohoshi 1991, Delmer ve Amor 1995). Selüloz zincirleri birbirlerine hidrojen bağı ile bağlıdır ve oluşan bu paket yapı mikrofibril olarak adlandırılmaktadır. Mikrofibriller, sıklıkla yığınlar formunda ya da makrofibriller formunda birleşmektedir. Bu özel ve karmaşık yapı, selülozu biyolojik ve kimyasal parçalanmalara karşı dirençli hale getirmektedir (Taherzadeh ve Karimi 2008).

Selüloz atmosferik şartlar (20 °C, % 60 bağıl nem) altında %8-14 oranında su emme kapasitesi olan nispeten higroskopik bir malzemedir. Yani su emme özelliği olan ancak suda çözünmeyen bir yapıdır. Selüloz düşük sıcaklıkta, seyreltik asit varlığında da çözünmemektedir. Selüloz yapının hidroliz derecesi, polimerizasyon derecesinin çözünürlüğü ile doğrudan ilişkilidir. Molekülün kristal yapısında yer alan hidrojen bağlarını kırabilecek yeterli enerji olması koşulu ile yüksek sıcaklıklarda selüloz çözünür hale gelmektedir. Aynı zamanda selüloz derişik asit çözeltilerde de hidrolize olmakta, ancak polimer yapının parçalanmasında bazı sorunlar meydana gelmektedir. Düşük molekül ağırlıklı polimer yapıların (PD<200) alkali çözeltilere maruz kalmasında ise selüloz yapıda şişmeler gözlenmektedir (Krassing ve Shurz 2002).

Hemiselüloz ise farklı şeker ünitelerinin farklı şekillerde birleşmesi ile oluşmuş dallı bir heteropolisakkarittir. Kompleks karbonhidrat yapıya sahip olan hemiselüloz, pentoz (ksiloz ve arabinoz vb), heksoz (manoz, glikoz, galaktoz vb) ve şeker asitleri gibi farklı monomerlerden meydana gelmiştir (Taherzadeh ve Karimi 2008). Hemiselüloz, selüloza göre daha düşük molekül ağırlığına sahiptir ve farklı şeker yapılarından oluşan kısa yan zincir dalları mevcuttur (Fengel ve Wegener 1984). Hemiselüloz yapı, düşük sıcaklıklarda suda çözünürlük sergilemez ancak selüloza oranla daha düşük sıcaklıklarda hidrolize olabilmektedir (Thermo Wood Handbook 2003). Ortamda asit mevcudiyeti ise hemiselülozun suda çözünürlüğünde artış sağlamaktadır.

Lignin üç boyutlu fenil propan birimlerinin bir araya gelmesiyle oluşan ve zor ayrışabilen çok kompleks bir yapıdır. Temel amacı bitkilerde destek görevini üstlenmek olan lignin, yüksek geçirimsizlik özelliğinin yanı sıra oksidasyon sürecine ve mikrobiyal ataklara karşı oldukça dirençli bir yapıya sahiptir (Taherzadeh ve Karimi 2008). Yüksek sıcaklıklarda, asidik ya da alkali koşullarda ligninin depolimerizasyon reaksiyonlarının hızlandığı görülmüştür (O'Connor vd 2007).

Lignoselülozik biyokütlede selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin oranı biyokütle türlerine göre değişiklik gösterebilmektedir (Jorgensen vd 2007). Sert yapılı ağaçlarda fazla miktarda selüloz bulunurken, buğday, saman ve yapraklarda daha fazla

hemiselüloza rastlanılmaktadır (Sun ve Cheng 2002). Bazı lignoselülozik maddelerin selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Tarımsal atıklar ve katı atıkların hemiselüloz, selüloz ve lignin muhtevası (Sun ve Cheng 2002)

Lignoselülozik madde	**Selüloz (%)**	**Hemiselüloz (%)**	**Lignin (%)**
Sert ağaç	40-45	24-40	18-25
Kozalaklı ağaç	45-50	25-35	25-35
Fındık kabuğu	25-30	25-30	30-40
Mısır koçanı	45	35	15
Çim-çimen	25-40	35-50	10-30
Buğday samanı	30	50	15
Kâğıt	85-99	0	0-15
Ayrıştırılmış atık	60	20	20
Yaprak	15-20	80-85	0
Pamuk tohumu saçakları	80-95	5-20	0
Gazete	40-55	25-40	18-30
Katı sığır gübresi	1,6-4,7	1,4-3,3	2,7-5,7
Bermuda çimi	25	35,7,	6,4,
Çim (switch grass)	45	31,4,	12
Kereste atığı	6	28	-

2.4.2.2. Arıtma çamuru ve özellikleri

Atıksuların arıtıldığı atıksu arıtma tesislerinde, kendiliğinden çöken, sıvı veya yarı katı halde, kokulu, uygulanan arıtma işlemine bağlı olarak ağırlıkça %0,25 ile %12 katı madde içeren atıklar "ham arıtma çamuru" olarak isimlendirilmektedir. Ham çamurlar stabilize edilerek ekolojik yönden kullanıma uygun hale getirildikten sonra "işlenmiş arıtma çamuru" veya "arıtma çamuru" olarak tanımlanmaktadır (Angın 2008). Çökebilen katı maddelerin oluşturduğu ön çökeltme çamurları, kimyasal arıtma ve pıhtılaştırma sonucu oluşan kimyasal çamurlar, biyolojik arıtma işlemleri sonucu oluşan biyolojik çamurlar ve içme suyu arıtma işlemleri sonucu oluşan çamurlar gibi kullanılan arıtma çeşitlerine ve amacına göre arıtma çamurlarının türleri değişiklik göstermektedir. Arıtma çamurlarının işlenmesi ve giderilmesinde en önemli konu arıtma işlemleri sonucunda oluşan çamur ve katı maddelerin özelliklerinin bilinmesidir. Çamurun özellikleri, çamur ve katı maddenin kaynağına ve uygulanan arıtma işlemine bağlı

olarak değişmektedir (Filibeli 1998). Arıtma çamurlarının yapısı, arıtılan sudaki temel kirletici yüklere ve tesiste uygulanan teknik koşullara bağlıdır. Atıksu arıtımı, suda bulunabilecek kirleticiler üzerine yoğunlaşmaktadır ve bu nedenle arıtma çamurları askıda veya çözünmüş çok geniş çeşitlilikte maddeler içermektedir. Arıtma çamurunun içeriğinde organik madde, azot, fosfor, potasyum, kalsiyum gibi maddelerin yanı sıra ağır metaller, organik kirleticiler ve patojenler bulunmaktadır (EEA 1998). Çizelge 2.9'de arıtma çamurlarının genel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.9. Arıtma çamurlarının özellikleri (Aydın 2004)

Parametre %	Arıtılmamış Birincil Çamur	Çürütülmüş Birincil Çamur	Aktif Çamur
Toplam Katı	2,0-8,0	6,0-12,0	0,83-1,16
Uçucu Katı	60-80	30,0-60,0	59-88
Yağ-Gres	6,0-35,0	5,0-20,0	5,0-12,0
Protein	20-30	15-20	32-41
Azot	1,5-4,0	1,6-6,0	2,4-5,0
Fosfor	0,8-2,8	1,5-4,0	2,8-11,0
Potasyum	0,0-1,0	0-3,0	0,5-0,7
Selüloz	8,0-15,0	8,0-15	-
Demir	2,0-4,0	3,0-8,0	-
Silisyum	15,0-20,0	10,0-20,0	-
pH	5,0-8,0	6,7-7,5	6,5-8,0

Günümüzde gelişen çevre bilinci ve baskılar sonucunda çamur uzaklaştırmanın bir adım ötesine geçilmiş, "geri kazanım, geri kullanım, geri dönüşüm" felsefesine uyumlu teknolojiler geliştirilerek, çamurun bir yerde depolanarak uzaklaştırılması yerine tekrar yaşam döngüsü içine dahil edilmesi sağlanmaya başlamıştır (Ayvaz 2000). Arıtma çamurlarının nihai bertarafı ve enerji üretimi amacıyla arıtma çamurlarının stabilizasyonunda anaerobik parçalanma günümüzde yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır.

2.4.3. Biyoyakıt olarak biyogazın özellikleri

Biyogaz, kırsal kesimde rahatlıkla elde edilip kullanılabilecek alternatif bir enerji kaynağı olup, benzin, dizel, LPG ve doğal gazın yerine kullanılabilecek bir yakıttır

(Gustavsson 2000). Atıkların işlenerek nihai bertaraflarının sağlanması ile enerji üretimi sağlayan biyogaz teknolojisi, yenilenebilir enerji sektöründe önemli bir teknolojidir.

Biyogaz çok amaçlı olarak kullanılabilen, temiz bir enerji kaynağıdır. Başlıca hayvan dışkısı olmak üzere özel olarak yetiştirilen bazı bitkilerden, tarımsal atıklardan ve her türlü organik atıktan uygun bakteriler ile anaerobik arıtım sonunda elde edilen ve bileşiminde metan ve karbondioksit bulunan yanıcı bir gaz karışımıdır. Atık içindeki organik madde; metan, karbondioksit, hidrojen sülfür, azot, hidrojen ve amonyağa dönüşmektedir (Öztürk 2007). Biyogaz bileşimi Çizelge 2.10'de verilmiştir (FAOUN 2005).

Çizelge 2.10. Biyogaz bileşimi (FAOUN 2005)

Madde	**Sembol**	**%**
Metan	CH_4	50-70
Karbondioksit	CO_2	30-40
Hidrojen	H_2	5-10
Azot	N_2	1-2
Su Buharı	H_2O	0,3
Hidrojen Sülfür	H_2S	Eser miktarda

Teorik olarak giderilen 1 kg kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) başına ortalama 0,35 m^3 (standart sıcaklık ve basınçta (SSB)) metan gazı elde edilebilmektedir (Speece, 1996). Biyogazın ısıl değeri, bileşimindeki yanıcı metan gazından ileri gelmektedir. Bileşimindeki metan oranına göre ısıl değeri 17-25 MJ/m^3 arasında değişmektedir. 1 m^3 biyogazın etkili ısısı; 0,62 litre gaz yağı, 1,46 kg kömür, 3,47 kg odun, 0,43 kg bütan gazı, 12,30 kg tezek, 5,70 kWh elektrik, 1,18 m^3 doğalgazın sağladığı ısıya eşittir (Yılmaz ve Atalay 2004, Biyogaz 2005). Biyogaza ait teknik özellikler Çizelge 2.11'de verilmiştir

Çizelge 2.11. Biyogazın teknik özellikleri (Deublein ve Steinhauser 2008)

Kompozisyon	**%55-70 Metan (CH_4)** **%30-45 Karbondioksit (CO_2)** **Eser miktarda diğer gazlar**
Enerji İçeriği	6,0-6,5 kWsa m^{-3}
Yakıt Eşdeğeri	0,60-0,65 L petrol/m^3 biyogaz
Patlama Limitleri	Hava ile %6-12 v/v
Tutuşma Sıcaklığı	650-750°C (yukarıdaki mevcut metan içeriği ile)
Kritik Basınç	75-89 bar
Kritik Sıcaklık	-82,5 °C
Normal Yoğunluk	1,2 kg/m^3
Koku	Çürük yumurta (sülfür giderimi yapılmayan biyogazda hissedilmektedir)
Molar Kütlesi	16,043 kg $kmol^{-1}$

Biyogaz, ısı ve elektrik enerjisi başta olmak üzere çeşitli kullanımlar için üretilmektedir. Biyogaz araçlarda yakıt olarak da kullanılabilmektedir. Biyogazın motorlu taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilmesi için biyogaz içerisindeki metan oranının %96-97 değerine kadar yükseltilmesi ve içeriğindeki H_2S'in 17 ppm değerinin altına düşürülmesi gerekmektedir. İçeriğinde % 97 metan bulunduran 1m^3 biyogaz yaklaşık 1 L benzine eşdeğer enerjiye sahiptir (Dirkse 2007).

2.5. Birlikte Parçalanma Prosesinde Ön Arıtma ve Amacı

Lignoselülozik yapıda olan atıklardan klasik fermentasyon prosesleri ile etanol ve metan üretimi oldukça zor uygulamalardır. Çünkü lignin içeriği, selüloz kristalinitesi ve tanecik boyutu gibi etkenler hemiselülozun parçalanabilirliğini sınırlamakta ve selüloz lignoselülozik yapıdan ayrılamamaktadır (Hendriks ve Zeeman 2009). Atık

materyallerden bir veya daha fazlasının lignoselülozik yapıda olması durumunda, bu atıkların biyolojik parçalanabilirliğinin geliştirilmesi için ön arıtım işleminin uygulanması gerekli olabilmektedir. Ön arıtmanın amacı, lignoselülozik biyokütlenin enzimatik parçalanmasını güçleştiren içsel özelliklerin değiştirilerek materyali enzimatik parçalanmaya hazır hale getirmektir (Taherzadeh ve Karimi 2008).

En uygun arıtma metodunun seçimi ise lignoselülozik yapıya bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Lignoselülozik yapı biyolojik parçalanabilirliğinin arttırılmasında kullanılan ön arıtma yöntemleri; fiziksel, fiziko-kimyasal, kimyasal ve biyolojik ön arıtmadır (Sun ve Cheng 2002).

2.5.1. Fiziksel ön arıtma

Fiziksel ön arıtma, lignoselülozik biyokütlenin küçük parçalara ayrılması anlamına gelmektedir. Fiziksel ön arıtmanın amacı parçacık boyutunu ve kristalize edilebilirliği azaltmaktır. Parçacık boyutunu azaltmak; ulaşılabilir yüzey alanı artışını sağlarken, polimerizasyon derecesinin azaltılmasına yardımcı olmaktadır (Palmowski ve Muller 1999, Hendriks ve Zeeman 2009). Atıkların selüloz kristalinitesini azaltmak için genellikle kıyma, öğütme ve ufalama gibi işlemlerin kombinasyonları kullanılmaktadır. Atıkların boyutu genellikle kıyma işleminden sonra 10-30 mm, öğütme ve ufalama işlemlerinden sonra ise 0,2-2 mm boyutuna getirilmektedir. Tarımsal atıkların mekanik ufalama işlemi için gerekli güç, nihai parçacık boyutu ve atık biyokütle özelliklerine bağlıdır (Sun ve Cheng 2002). Fiziksel ön arıtım seçeneklerinden biri olan öğütme işlemi; metanın ve etanolün toplam dönüşüm oranı ile hidroliz oranını önemli ölçüde arttırmıştır (Delgenes vd 2002). Mekanik ön arıtma sonucunda furfural ve hidroksi metil fulfural (HMF) gibi inhibitörler açığa çıkmadığı için fiziksel ön arıtma metan ve etanol üretiminin her ikisi için de uygun bir prosestir (Hendriks ve Zeeman 2009).

Gamma ışınımı, elektron ışıması ve mikrodalga lignoselülozik maddenin enzimatik hidrolizini iyileştirmek için kullanılan diğer fiziksel ön arıtım metotlarından bazılarıdır. Işınlama yolu ile lignoselülozik maddelerin selüloz içeriği kırılgan fiberlere, düşük molekül ağırlıklı oligosakkaritlere ve sellobiyoz birimlerine kadar parçalanabilmektedir. Işınlama selülozun glukoza enzimatik parçalanmasını

zenginleştirmektedir. Bununla birlikte, ışınlama metodları pahalıdır ve endüstriyel uygulamalarda zorluklara sahiptir. Işınlama diğer alternatif ön arıtım yöntemleri ile birlikte farklı kombinasyonlar halinde uygulanabilmektedir (Taherzadeh and Karimi 2008).

2.5.2. Termo-kimyasal ön arıtım

Termal ön arıtma prosesi, biyokütlenin ısıtılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde kullanılan sıcaklık değerleri 150ºC - 180ºC aralığına çıkartıldığında lignoselülozik biyokütlede öncelikle hemiselüloz ve kısa bir süre sonrada lignin çözünmeye başlamaktadır (Bobleter 1994, Garrote vd 1999). Çözünebilen lignin bileşikleri, çözünme sonunda ortamda reaktif durumda bulunmaktadır. Çözünen lignin bileşikleri eğer ortamdan hızlı bir şekilde giderilmezse, biyokütle üzerinde tekrar yoğunlaşmakta ve çökelmektedir (Liu ve Sung 2002). Lignin yapısının çözünmesi için 160°C sıcaklıklara ihtiyaç duyulmakta, fakat bu sıcaklıklarda bakterilere, mayalara ve arkelere zehirlilik etkisi yapan fenolik bileşikler oluşmaktadır (Hendriks ve Zeeman 2009).

Bazı araştırmalarda, termal ön arıtım yöntemine ek olarak kimyasal madde ilavesiyle termokimyasal arıtımın, sadece termal veya sadece kimyasal ön arıtım uygulamalarından daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir (Taherzadeh ve Karimi 2008). Başlıca kimyasal ön arıtım yöntemleri ise asit, alkali, alkali peroksit, organik çözücü, ozon uygulamalarıdır (Taherzadeh ve Karimi 2008).

Hemiselülozu, lignoselülozik yapıdan ayırmak ve beraberinde selülozu anaerobik arıtmaya daha uygun hale getirmek amacıyla asit ön arıtımı uygulanmaktadır. Asit ön arıtımı sırasında meydana gelen temel reaksiyon, hemiselülozun hidrolizidir. Asidik ön arıtım uygulaması seyreltik ya da güçlü asitlerle yapılabilmektedir. Asit ön arıtımı, yüksek sıcaklık-düşük asit konsantrasyonu (seyreltik asit ile ön arıtma) veya düşük sıcaklık-yüksek asit konsantrasyonu (derişik asit ile ön arıtma) altında gerçekleştirilebilmektedir. Derişik asit ön arıtımında, düşük sıcaklık uygulaması bir avantaj iken, yüksek konsantrasyonda asit kullanımı hem korozyona sebep olmakta, hem de asit konsantrasyonunun yüksek olması nedeniyle prosesi tehlikeli hale

getirmektedir. Bu yüzden seyreltik asit ön arıtma en yaygın kullanılan yöntemdir (Hendriks ve Zeeman 2009). Asitle ön arıtım prosesinde en çok kullanılan kimyasal sülfürik asit (H_2SO_4) olmasına karşın, hidroklorik (HCl) ve nitrik asit de (HNO_3) kullanılmaktadır (Taherzadeh ve Karimi 2008).

Alkali ön arıtma ise lignin ve hemiselülozu ayırmak ve enzimlerin etkili bir biçimde selüloza ulaşabilirliğini arttırmak üzere NaOH, $Ca(OH)_2$ ya da amonyak gibi alkali çözeltilerin uygulandığı bir yöntemdir (Taherzadeh ve Karimi 2008). Alkali ön arıtımda ilk olarak çözünme ve sabunlaşma reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar, biyokütlenin şişerek enzim ve bakteriler için daha ulaşılabilir hale gelmesini sağlamaktadır (Hendriks ve Zeeman 2009). Alkali ön arıtmada diğer ön arıtım yöntemlerine kıyasla daha düşük sıcaklık ve basınç değerleri kullanılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının düşük olması nedeniyle de ön arıtım reaksiyon süreleri uzundur (Kumar vd 2009).

2.6. Tez Çalışmasının Temel Motivasyonu ve Amacı

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle sürdürülebilir gelişimin gerçek çözümlerinden bir tanesi olarak görülmektedir. Literatür bilgilerinden de anlaşılacağı üzere biyokütle, yenilenebilir, her yerde yetiştirilebilen, biyoekonomi temelli, sosyo-ekonomik gelişme sağlayan, çevre dostu ve büyük potansiyele sahip stratejik bir kaynaktır. Tarımsal atıklar ise ikincil biyokütle kaynakları arasında önemli bir bölümü oluşturmaktadır. Geniş tarım toprağına sahip ülkelerde oluşan tarım kökenli bitkisel atıklar biyoyakıtlar için önemli bir kaynaktır.

Ülkemiz, seralardan taze sebze ve meyve üretiminde Avrupa Birliği ülkelerinde İspanya'dan sonra ikinci sırada yer almaktadır Antalya, ülkemizdeki toplam sera alanının %35'ine sahip olmasına rağmen, yıllık sebze üretimindeki payı oldukça yüksektir. Üretim yıllarından 2005-2006, 2006-2007, 2007-2008 ve 2008-2009 incelendiğinde; toplam ekilen alan ortalama 216.698 dekar iken, toplam örtü altı sebze üretim payı sırasıyla %64,84, %59,92, %60,96 ve %66,48'dir (Perendeci vd 2010). Bu yüksek üretim yüzdelerinden de anlaşılacağı üzere Antalya yoğun seracılık faaliyetleri

ile önemli bir yere sahiptir. Literatür incelendiğinde, Antalya bölgesinde oluşan sera atıkları miktarının belirlendiği bir adet çalışmaya ulaşılmıştır. Çalışmada seralarda üretilen 1 ton taze sebze başına 0,61 ton (yaş ağırlık olarak) tarımsal atık oluştuğu bildirilmiştir (Şeref ve Baycan 2002). Antalya ilinde en çok üretilen beş sebzenin üretimi sonucunda oluşan toplam atık miktarları 2005-2006, 2006-2007, 2007-2008 ve 2008-2009 üretim dönemleri için sırasıyla 1.087.247,75, 1.080.702,14, 1.114.616,57 ve 1.213.617,59 ton atık olarak tespit edilmiştir (Perendeci vd 2010). Yüksek miktarda oluşan bu sera atıklarının boş arazilerde, yol kenarlarında yığınlar halinde biriktirilmesi veya yakılması gibi bertaraf yöntemleri ise kentte önemli çevresel problemlere neden olmaktadır.

Çevresel problemlere neden olan bir diğer atık türü ise atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarıdır. Avrupa Birliği ülkelerinde yaklaşık 2003-2006 yılları arasında elde edilen verilere göre 10 milyon ton kuru madde oranında arıtma çamuru oluşmaktadır. (Milieu Report 2010). Ülkemizde ise 2004 yılında evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde yaklaşık 2,3 milyon ton arıtma çamuru oluştuğu tespit edilmiştir (TUİK 2005). Antalya bölgesinde deniz turizminin ayrı bir öneme sahip olması ve sürdürülebilir bir turizm anlayışının sağlanması amacıyla kentte 24 adet atıksu arıtma tesisi kurulmuştur (TUİK 2008). Ülkemizdeki atıksu arıtma tesislerinin çoğunda, sadece atıksuyun arıtılarak uygun bir şekilde alıcı ortama deşarj edilmesi kavramı ve uygulaması üzerinde durulmakta, arıtma çamurlarının arıtımı ve bertarafı ise genellikle kapsam dışı bırakılmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları kullanımının öneminin hızlı bir şekilde artması, biyoyakıt üretiminde teknoloji geliştirilmesi yönünde proses bilgilerinin elde edilmesi gerekliliği, Antalya ilinde halihazırda lignoselülozik biyokütle potansiyeli ve atık arıtma çamurlarının mevcudiyeti ile bu atıkların birlikte değerlendirilmesi konularında literatürde önemli bir boşluğun bulunması bu yüksek lisans tezinin temel motivasyonudur.

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyogaz üretimi için dönüşüm verimini arttırmak amacıyla lignoselülozik madde içeriği yüksek sera atıklarına termokimyasal ön arıtım

işlemi uygulandıktan sonra evsel atıksu arıtma çamurları ile birlikte anaerobik parçalanma yönteminin uygulandığı herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır.

Bu tezin amacı, sürdürülebilir enerji üretimi yaklaşımıyla optimum termokimyasal ön arıtım uygulanmış lignoselülozik içeriği yüksek sera atıkları ile arıtma çamurlarının birlikte anaerobik parçalanma prosesiyle biyokimyasal metan potansiyelinin tespit edilmesidir. Bu tez ile; optimum termokimyasal ön arıtım koşullarında muamele edilmiş lignoselüloz içerikli sera atıkları ile arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının birlikte anaerobik parçalanmasından elde edilecek olan biyogaz miktarının arttırılması amaçlanmış ve anaerobik parçalanmanın zenginleştirileceği farklı türden organik atıkların birlikte parçalanma potansiyelleri değerlendirilmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Lignoselülozik Atık Materyal ve Arıtma Çamuru Numuneleri

Bu yüksek lisans tezi kapsamında lignoselülozik atık materyal olarak Antalya bölgesinde seralarda miktar açısından en çok yetiştiriciliği yapılan domates, salatalık, patlıcan, yeşilbiber ve kabak ürünlerine ait kök, gövde, yaprak ve meyve içeriğini temsil eden karışım numuneleri kullanılmıştır. Sera atıkları; Antalya kent içi, Kumluca ve Elmalı bölgesindeki üreticilerin seralarından sağlanmıştır.

TÜİK ve Antalya İl Tarım Müdürlüğü'nden 2005-2006 üretim dönemine ait örtü altı sebze üretim miktarları sağlanmış ve ürün üretim miktarları nispetinde sera atıklarının oluşacağı kabul edilmiştir. Her bir ürünün üretim miktarları dikkate alınarak toplam üretimde her bir ürünün üretim yüzdesi hesaplanmış ve elde edilen yüzde bileşenler kullanılarak atık karışım numuneleri hazırlanmıştır. 2005-2006 üretim döneminde Antalya'da üretilen örtü altı sebze üretim miktarları ve oluşan atıkların % bileşen miktarları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. 2005-2006 üretim döneminde Antalya'da üretilen örtü altı sebze üretim miktarları ve oluşan atıkların % bileşen miktarları

Sebzeler	**2005-2006 Üretim Dönemi (Ton)**	**Atık Karışım Numunesindeki Bileşen Miktarı (%)**
Domates	1 392 458	61,71
Salatalık	506 294	22,44
Patlıcan	178 630	7,92
Yeşilbiber	129 090	5,72
Kabak	49 853	2,21
Toplam	**2 256 325**	**100,00**

Lignoselülozik kökenli sera atıklarının karakterizasyon analizleri için ortam koşullarında ayrı ayrı kurutulmuş olan sera atıkları kullanılmıştır. Kurutulmuş sera atıkları IKA marka laboratuvar tipi değirmen ile 1 mm boyuta öğütülmüş ve ağzı kapaklı plastik numune saklama kaplarında oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Sera

atıklarının karakterizasyon analizlerinde Çizelge 3.1'de verilen atık karışım numunesindeki % bileşen miktarları temel alınarak oda sıcaklığında muhafaza edilen kurutulmuş atıklardan karışım numuneleri hazırlanmıştır.

Topografik yapısı nedeniyle Antalya kent merkezinde atıksu toplama sistemi doğu ve batı olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Hurma biyolojik atıksu arıtma tesisi (AAT.) şehrin batısına kurulmuştur ve 2001 yılında işletmeye alınmıştır. Hurma atıksu arıtma tesisi 500.000 eşdeğer nüfusa hizmet vermesine rağmen, maksimum dizaynı 1.300.000 kişiye göre yapılmıştır. Arıtma tesisinde %20 katı madde içeriğine sahip 80-100 ton/gün arıtma çamuru üretilmektedir (Yıldız vd 2007). Hurma AAT'de aerobik arıtım sonrasında oluşan fazla çamur belt filtreden geçirilerek susuzlaştırılmaktadır. Hurma AAT.'de oluşan çamurun bertarafı için termal kurutma sistemi kurulmuş ve tesis 2009 yılında işletmeye alınmıştır. Halen Hurma AAT.'de çamur arıtımı için anaerobik çamur çürütme sisteminin işletmeye alma çalışmaları devam etmektedir. Bu tez kapsamında atık materyal olarak kullanılan arıtma çamurları Hurma AAT'nin belt filtre çıkışından alınmıştır. Arıtma çamuru karakterizasyon analizlerinde atık özelliklerinin değişmemesi için numuneler liyofilize edilmiş ve liyofilize edilen numuneler kullanılmıştır.

BMP testlerinde kullanılan taze ve ön işlem uygulanmamış lignoselülozik atıklar ve arıtma çamurları özelliklerinin değişmemesi için -20°C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir.

3.2. Sera Atıkları ve Arıtma Çamurlarının Karakterizasyon Analizleri

Lignoselülozik kökenli sera atıklarının ve arıtma çamurlarının karakterizasyonu için; toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), toplam kimyasal oksijen ihtiyacı (tKOİ), toplam kjeldahl azotu (TKN), toplam fosfor (TP), protein, şeker (glukoz), indirgen şeker, yağ, selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU), elementel analiz (C, H, N ve S) ile alt ve üst ısıl değer analizleri yapılmıştır. Sera atıklarının karakterizasyon analizleri Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı ve Fransız Ulusal Agronomi

Araştırma Enstitüsü, Biyoteknoloji ve Çevre Laboratuvarlarında (Institute National Research Agronomy, Biotechnology ve Environment Laboratory, Narbonne-France) yapılmıştır. Arıtma çamuru karakterizasyon analizleri Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Sera atıkları ve arıtma çamurları elementel (C, H, N ve S) ve alt-üst ısıl değer analizleri ise hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır. Sera atıkları ve arıtma çamurlarının karakterizasyon analizlerinde numuneler paralel olarak çalışılmış ve sonuçlarda ortalama analiz sonuçları verilmiştir.

3.2.1. Toplam katı madde (TKM)

TKM analizleri Standart Metot 2540-C'ye göre yapılmıştır. TKM, belirli miktarda numunenin 103-105°C'de sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulması sonucunda oluşan ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA 2005).

3.2.2. Uçucu katı madde (UKM)

UKM, TKM'nin organik kısmını temsil etmektedir. UKM analizi Standart Metot 2540-C'ye göre yapılmıştır. UKM, TKM içeriği bilinen numunenin 550°C'de fırında yakılması ve sabit tartıma getirilmesi sonucu gözlenen ağırlık kaybının belirlenmesi ile ölçülmüştür (APHA 2005).

3.2.3. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ)

KOİ analizleri Standart Metot 5220-B'ye göre yapılmıştır (APHA 2005). Kullanılan kimyasal oksijen ihtiyacı tayin yöntemi, 100-700 mg/L aralığı için geçerlidir. 0,1–0,5 g ağırlığında kurutulmuş sera atığı ve arıtma çamuru saf su ile 20 mL'ye $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi ile tamamen oksitlenmeyecek şekilde seyreltilmiştir. Örneğin içerisine kaynama taşı ilave edilerek, 0,4 g $HgSO_4$ ve 0,4 g Ag_2SO_4 eklenmiştir. Üzerine 40 mL derişik H_2SO_4 eklenmiş, örneğin bulunduğu rodajlı balon geri soğutucuya bağlanmış ve kaynama başladıktan sonra 15 dk. reaksiyon süresince beklenmiştir. Standart metoda göre KOİ analizinde kaynatma süresi 2 saattir. Kullanılan bu yöntemde

H_2SO_4 miktarı arttırılarak reaksiyon süresi 2 saatten 15 dakikaya indirilmiştir (Korenaga vd 1990, Meredith 1990). Reaksiyon ortamı 10 dakika soğutulduktan sonra geri soğutucu 200 mL saf su ile yıkanmış ve süzüntü çözeltiye eklenmiştir. Soğutulan numuneye 2 damla ferroin indikatörü ilave edilerek 0,25 N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ çözeltisi ile titre edilmiştir. İndikatör renk değişimi sarımsı yeşilden - mavimsi yeşil - kırmızımsı kahverengi şeklindedir. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ çözeltisinin faktör tayini için tam olarak titre edilen çözeltiye 10 mL 0,25 N'lik $K_2Cr_2O_7$ ilave edilmiş ve 0,25 N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ çözeltisi ile geri titre edilmiştir. Şahit için aynı şartlarda örnek yerine 20 mL saf su kullanılmıştır (Güven 2004).

Termokimyasal ön arıtım uygulamasından sonra sıvı fazda çKOİ analizleri Hach-Lange LCK014, LCK114 ve LCK314 hazır test kitleri ile yapılmıştır. Analizlerde kullanılan hazır kitler sırasıyla 1000-10000 mg/L, 15-1000 mg/L ve 15-150 mg/L aralığındadır. Analizin prensibi, oksitlenebilen maddeler, gümüş sülfatın katalizör olarak bulunduğu ortamda 148°C'de 2 saat oksitlenmekte ve sülfürik asit-potasyum dikromat çözeltisi ile reaksiyona girmektedir. Numunenin KOİ (mg/L) değeri spektrofotometrede 605 nm dalga boyunda okunmuştur. KOİ analizinde Hach-Lange DR5000 spektrofotometre ve Lange LT200 marka ısıtıcı blok kullanılmıştır

3.2.4. Toplam kjeldahl azotu (TKN)

TKN analizi; numunede mevcut organik azotun H_2SO_4, kjeldahl katalizörü ($CuSO_4$) ve sıcaklık uygulanarak ekstraksiyonla amonyum sülfata [$(NH_4)_2SO_4$] dönüştürülmesi, soda ilavesi ile alkalinizasyondan sonra amonyumun borik asit (H_3BO_3) ile destilasyonunun yapılması ve hidroklorik asit ile titrasyonu prensibine dayanmaktadır. TKN analizi, standart metotlara göre TKN analizinin katı atıklar için adapte edilmiş formu kullanılarak yapılmıştır (Buffiere vd 2006). TKN analizlerinde yakma, destilasyon ve titrasyonu otomatik olarak yapan Büchi Digest Automat K-438, Büchi Kjeldahl Sampler K-371 ve Büchi Auto Kjeldahl Unit K-370 kullanılmıştır.

3.2.5. Fosfor analizi

Toplam fosfor analizleri Olsen ve Sommers (1982) tarafından önerilen metod kullanılarak yapılmıştır. Yöntem, amonyum metavanadat ve amonyum molibdat moleküllerindeki oksijenlerin PO_4 iyonları ile yer değiştirerek asit ortamında sarı renkli bir kompleks oluşturması ve PO_4 iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak değişen bu komplekteki renk yoğunluğunun kolorometrik olarak ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Toplam fosfor analizlerinde numuneler asidik ortamda yüksek sıcaklıkta yaş yakma ile muamele edilmiş ve elde edilen ekstraktda mevcut toplam fosfor 450 nm dalga boyunda Dr. Lange Cadas 200 model UV-VIS spektrofotometre yardımıyla analiz edilmiştir. Fosfor analizi için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Ek 1'de verilmiştir.

3.2.6. Protein analizi

Protein konsantrasyonu Lowry metodu kullanılarak analiz edilmiştir (Lowry vd 1951). Metod peptidik bağların miktarını ölçmektedir. Protein konsantrasyonu mg/L Bovine serum albimun (BSA) eşdeğeri olarak belirlenmiştir. Standart bovine serum albumin çözeltileri (0, 20, 40, 60, 80 ve 100 mg/L) hazırlanarak, standart konsantrasyonlara karşı absorbans değerleri 750 nm'de okunmuş ve kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Tuz ve folin çözeltisi reaksiyonundan sonra numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 750 nm'de ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla numune içerisindeki protein miktarı belirlenmiştir. Protein analizi için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Ek 2'de verilmiştir.

3.2.7. Toplam şeker (glukoz) ve indirgen şeker analizi

Toplam şeker (glukoz) konsantrasyonunun belirlenmesinde Anthrone metodu kullanılmıştır (Dreywood 1946). Anthrone metodu, karbonil grupların (C=O) miktarının ölçülmesi ile karbonhidrat konsantrasyonu belirlenmesi prensibine dayanmaktadır. Yöntem, yüksek sıcaklık ve asit konsantrasyonuna (100°C ve %98'lik H_2SO_4) maruz bırakılan polisakkaritlerin monomerlerine parçalanması sonrasında beş karbonlu

(pentoz) ve altı karbonlu (heksoz) şekerlerin sırasıyla furfural ve hidroksimetilfurfurala çevrilmesi ve oluşan bu parçalanma ürünlerinin anthrone ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan renk değişiminin ölçümü esasına dayanmaktadır. Şeker miktarı, standart glukoz kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla hesaplanmıştır. Anthrone ve sülfürik asit reaksiyonundan sonra numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 625 nm'de ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 20, 40, 60, 80, 100 mg glukoz/L konsantrasyonları kullanılmıştır. Şeker analizi için hazırlanan glukoz kalibrasyon eğrisi Ek 3'de verilmiştir.

Toplam indirgen şeker tayini için DNS metodu (Miller 1959) kullanılmıştır. DNS metodu; aldehit grupların oksidasyonu sonucu oluşan ve indirgen şeker olarak bilinen serbest karbonil grupların (C=O), 3,5-dinitrosalisilik asitle indirgenmesi esasına dayanmaktadır. 3,5-dinitrosalisilik asit alkali şartlar altında sırasıyla 3-amino, 5-nitrosalisilik aside indirgenmektedir.

$$\text{Aldehit grup} \xrightarrow{\text{oksidasyon}} \text{Karboksil grup}$$

$$\text{3,5-dinitrosalisilik asit} \xrightarrow{\text{indirgenme}} \text{3-amino, 5-nitrosalisilik asit}$$

İndirgen şeker miktarı analizinde, glukoz kullanılarak standart glukoz çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında 0, 200, 400, 600, 800, 1000 mg glukoz/L konsantrasyonları kullanılmıştır. DNS ile muamele sonrası numunelerin absorbansı spektrofotometre yardımıyla 575 nm'de ölçülmüştür. İndirgen şeker analizi için hazırlanan glukoz kalibrasyon eğrisi Ek 4'de verilmiştir.

3.2.8. Ekstrakte olabilen madde ve yağ (Lipid) analizi

Sera atıklarının, ekstrakte olabilen madde ve yağ analizlerinin yapılmasında hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Numunede mevcut ekstrakte olabilen maddelerin analizi için numuneler, hydromatrix (numune homejenizasyonunu sağlamak için) ile hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu cihazının hücrelerine yerleştirilmiş, eter ile yüksek sıcaklık (105°C) ve basınçta (66,9 bar)

ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Eterin uzaklaştırılması için azot gazı altında evapore edilen numunelere 24 saat kurutma (110°C) uygulanmış ve ekstraksiyon tüplerinin ağırlıkları ölçülerek numunelerde mevcut yağ ile ekstrakte olabilen madde miktarı tespit edilmiştir. Ekstrakte olabilen madde ile yağ analizlerinde DIONEX ASE 200 Accelerated Solvent Extractor ve eterin uzaklaştırılması için N_2 gazı altında çalışan Pierce Reacti-Therm Heating Model No: 18840 kullanılmıştır.

Arıtma çamurlarının ekstrakte olabilen madde ve yağ analizinde ise soxhlet metodu kullanılmıştır. Arıtma çamuru numunesinde mevcut ekstrakte olabilen maddelerin analizi için arıtma çamuru soxhlet kartuşu içinde petrolyum eter ile ekstraksiyona tabi tutularak petrolyum eter ve numune soxhlet balonunda toplanmıştır. Petrolyum eterin uzaklaştırılması amacıyla 70-80 °C sıcaklıkta Heidolph 4000 rotary evaporatör cihazı kullanılmıştır. Evapore edilen numunelere 24 saat kurutma (105°C) uygulanmış ve ekstraksiyon balonlarının ağırlıkları ölçülerek mevcut yağ ile exstrakte olabilen madde miktarı tespit edilmiştir.

3.2.9. Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU) fraksiyon analizleri

Selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür fraksiyon analizleri Van Soest (1963) metoduna göre yapılmıştır. Gravimetrik analiz metodu olan Van Soest yöntemi, nötral ve asidik deterjanla ardışık ekstraksiyonun ardından selüloz konsantrasyonunun belirlenmesi için güçlü asit ekstraksiyon temeline dayanmaktadır. Van Soest analiz sonucu dört fraksiyonla ifade edilmektedir. SOLU (çözünür fraksiyon); nötral deterjanla ekstrakte edilen organik madde miktarıdır. HEMI (hemiselüloz fraksiyonu); nötral deterjan ile asit deterjan ekstraksiyonu arasındaki farktır. CELL (selüloz fraksiyonu); %72'lik H_2SO_4 ile ekstraksiyon sonrasında tespit edilmektedir. LIGN (lignin fraksiyonu) ise %72'lik H_2SO_4 ile muamele sonrasında elde edilen UKM miktarıdır (Van Soest vd 1963). Selüloz (CELL), hemiselüloz (HEMI), lignin (LIGN), çözünür madde (SOLU) fraksiyon analizlerinin yapılmasında Gerhardt, FBS6 Van Soest Seti kullanılmıştır.

3.2.10. Elementel analiz

Sera atıkları karışım numunesi ve arıtma çamurunun elementel analizleri (C, H, N ve S) Orta Doğu Teknik Üniversitesi, AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezi laboratuvarında hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

3.2.11. Alt ve üst ısıl değer analizleri

Alt ısıl değer; yanma tepkimesinde oluşan suyun buhar fazında olması durumunda açığa çıkan ısı enerjisi, üst ısıl değer ise yanma tepkimesinde oluşan suyun sıvı fazında olması durumunda açığa çıkan ısı enerjisini tanımlamaktadır. Yani üst ısıl değer, buharlaşma ısısı dahil olmak üzere açığa çıkan toplam ısı enerjisidir (MAK 401 2008).

Sera atıkları karışım numunesi ve arıtma çamurunun alt ve üst ısıl değer analizleri Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Test ve Analiz Laboratuvarında hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır. Bu analizinin yapılmasında ASTM D5865 metodu kullanılmıştır.

3.3. Sera Atıklarına Uygulanan Termokimyasal Ön Arıtım Proses Deneyleri

3.3.1. Ön arıtım deney planı ve düzeneği

Sera atıklarından üretilebilecek metan potansiyelini geliştirmek amacıyla sera atıklarına anaerobik parçalanma öncesinde termal ön arıtımla kombine edilmiş H_2SO_4, HCl, NaOH ve $Ca(OH)_2$ ön arıtım uygulanmıştır. Ön arıtım deneylerinde sera atıklarının üretim miktarları temel alınarak hazırlanan yaş karışım numuneleri kullanılmıştır. Ön arıtım deneyleri yüksek sıcaklığa dayanıklı 500 mL hacimli cam reaktörlerde paralel olarak gerçekleştirilmiş ve reaksiyon aşamasında buharlaşma kayıplarını önlemek için cam reaktörlerin üzerine geri soğutucu (kondenser) yerleştirilmiştir. Stabil reaksiyon sıcaklığı ve karıştırmanın elde edilebilmesi için cam reaktörler yağ banyoları içerisine yerleştirilmiş ve yağ banyoları ısıtma ve karıştırmanın sağlanabilmesi için manyetik karıştırıcı-ısıtıcı tabla üzerine konulmuştur. Ön arıtım deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Ön arıtım denemelerinde kullanılan deney düzeneği

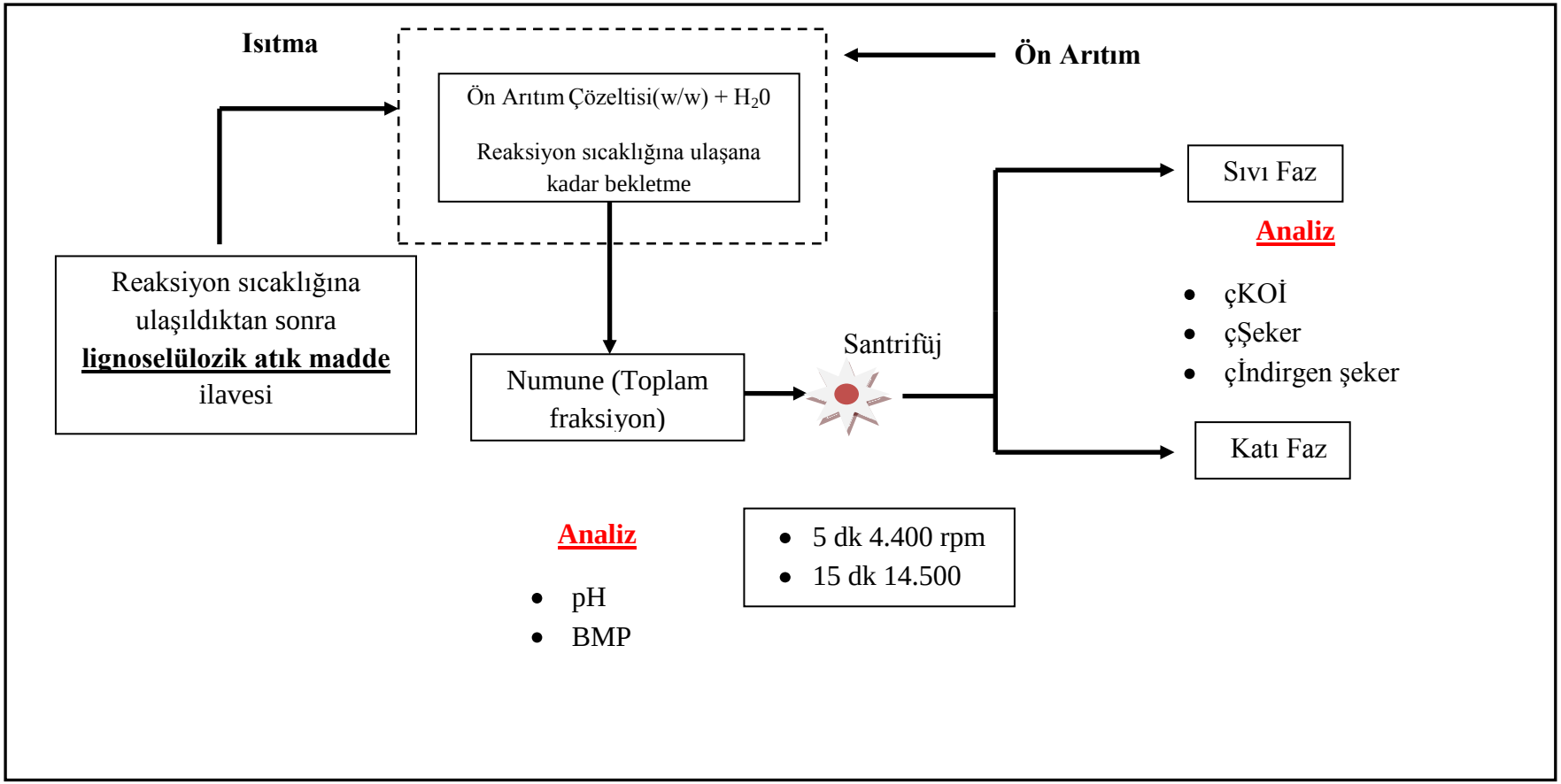
Asidik ve bazik ön arıtım deneylerinde; asit ve bazın istenilen yüzdelerde saf su ile hazırlanan çözeltileri cam reaktörlere ilave edilmiş ve reaktörler yağ banyosuna yerleştirilmiştir. Reaktör içerisindeki asit veya baz çözeltisinin istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaştırılmasından sonra belirlenen miktardaki lignoselülozik kökenli sera atıkları reaktöre ilave edilmiş ve reaksiyon süresi başlatılmıştır. Reaksiyon süresinin tamamlanmasından sonra cam reaktörler buzlu su içerisine alınmış ve numuneler hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Asidik ve bazik termal ön arıtım deneyleri paralel olarak yürütülmüştür.

3.3.2. Ön arıtım proses etkinliğinin değerlendirilmesinde kullanılan analiz yöntemleri

Termokimyasal ön arıtım deneyleri sonrasında toplam fazın pH'ı ölçülmüş ve pH, uygulanan yöntemin asidik ya da bazik olma koşullarına göre %95-98 H_2SO_4 veya 16 N NaOH ile nötralize edilmiştir. Termal asidik ve bazik ön arıtım deneyleri sonunda elde

edilen karışım numunesindeki sıvı katı faz iki kademeli santrifüjleme işlemi (I. kademe 4.400 rpm 10 dk., II. kademe 14.500 rpm 15 dk.) yapılarak ayrılmıştır. Ön arıtım etkinliğinin belirlenebilmesi için sıvı fazda çKOİ, çİndirgen şeker ile çözünmüş şeker (çŞeker) analizleri ve toplam fazda BMP testleri yapılmıştır. Bütün analizler iki paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Asidik ve bazik ön arıtım deneyleri ve analizlerin yapılışı Şekil 3.2'de şematize edilmiştir.

Toplam çözünmüş indirgen şeker ve çözünmüş şeker analizlerinde sırasıyla DNS metodu (Miller 1959) ve Anthrone (Dreywood 1946) metodu kullanılmıştır. Her iki analiz metodu sırasıyla Bölüm 3.2.7'de sunulmuştur. çKOİ analizleri ise Hach-Lange LCK014 hazır test kitleri ile yapılmıştır. çKOİ deneyinde kullanılan metot Bölüm 3.2.3'te verilmiştir.



Şekil 3.2. Ön arıtım deneyleri ve analizlerin yapılışı

3.3.3. Ön arıtım prosesleri için optimum koşulların belirlenmesi

Endüstriyel boyutta bir prosesin tasarlanması önemli problemler getirmektedir. Bu problemlerin başında kurulacak olan tesisin uygun şartlarda çalıştırılması, istenen kalitede ürünün elde edilmesi ve en ekonomik işletme maliyetinin sağlanması gelmektedir (Güven 2004). Proseslerde ekonomik olarak en yüksek verimin elde edildiği koşullarının belirlenmesi amacıyla optimizasyon yapılmaktadır. Proses optimizasyonunda optimum proses koşullarının elde edilmesi için üzerinde çalışılacak olan proses iyi analiz edilmeli, proses üzerinde etkisi olan faktörler ve bu faktörlere bağlı olarak ortaya çıkan cevaplar veya sonuçlar en iyi şekilde belirlenmelidir (Antony 2003). Mühendislik araştırmalarında optimizasyon amacıyla sıklıkla kullanılan istatistiksel metodlardan biri Cevap Yüzey Yöntemidir (CYY). CYY, gerek endüstriyel, gerekse bilimsel çalışmalarda mühendislik problemlerinin analizi ve modellenmesi için kullanılan matematiksel ve istatistiksel metodların toplamını içeren bir yöntemdir. Bu yöntem de amaç, sistemin cevabını öngörebilmek için öncelikle uygun bir yaklaşım fonksiyonu elde etmek, bağımsız parametrelerin optimum değerlerini belirlemek (Güven 2004) ve kontrol edilebilir giriş parametreleri ile elde edilen cevap yüzeyleri arasındaki ilişkiyi sayısal olarak tanımlamaktır (Aslan vd 2008). CYY içerisinde bulunan ve en çok kullanılan metodlardan birisi Merkezi Kompozit Tasarımdır (MKT). MKT, beş seviyeli kısmi faktöriyel deneme planı olmakla birlikte, iki düzey noktalar, aksiyel noktalar ve merkez noktalar olmak üzere üç kısımda incelenmektedir (Wang ve Wan 2009). Sera atıklarının anaerobik parçalanabilirliğini zenginleştirmek amacıyla anaerobik parçalanma öncesi atıklara termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal – NaOH ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımı Us 2010, Perendeci vd 2010 ve Günerhan 2011 tarafından uygulanmıştır. Sera atıklarına uygulanan ön arıtım yöntemlerinin optimizasyonunda Design Expert® programı kullanılmıştır. Design Expert® deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilmiş bir paket programdır. Her bir ön arıtım proses optimizasyonunda, optimiasyonun yapılabilmesi amacıyla bağımsız değişkenler ve seviyeleri ile bağımlı değişkenler olarak belirlenen parametreler programa aktarılmıştır. Cevap yüzey tasarımı için yapılması gerekli deney setleri Design Expert® tarafından önerilmiştir. Herbir ön arıtım prosesi için deneyler yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen bağımlı değişkenler için model eşitlikleri türetilmiştir. Bağımlı değişkenlerin

proses ekonomisi ya da maksimum ürün üretim açısından proses koşullarına ait optimizasyonları türetilen model eşitlikleri yoluyla tespit edilmiştir. Önerilen proses koşullarında tahmin edilen bağımlı değişken çözüm önerilerinin doğruluğu validasyon deney sonuçları ile izlenmiştir. Lignoselülozik sera atıklarına uygulanan Termal-H_2SO_4,termal- HCl, termal – NaOH ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtım optimum proses koşulları Ender Us ve Ümmihan Günerhan'nın yüksek lisans tezleri ile 107Y145 numaralı TUBİTAK projesinden üretilen sonuçlardan alınmıştır. Her bir ön arıtım prosesi optimizasyonu ile ilgili detaylı bilgiye bu çalışmalardan ulaşılabilir (Us 2010, Perendeci vd 2010, Günerhan 2011). Bu bölümde her bir ön arıtım prosesi için çizelgeler halinde özetlenen optimum proses koşullarında sera atıkları muamele edilmiş ve muamele edilen sera atıkları arıtma çamurları ile birlikte anaerobik parçalanma testlerinde kullanılmıştır.

3.3.3.1. Termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi için optimum koşulların belirlenmesi

Design Expert programı tarafından çKOİ, çözünmüş indirgen şeker ve BMP'nin birlikte ve sadece BMP için önerilen optimizasyon çözümleri, optimizasyonda kullanılan koşullar ve validasyon deney sonuçları sırasıyla Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilmiştir (Us 2010). 60°C reaksiyon sıcaklığı, % 0,1 H_2SO_4 konsantrasyonu, % 2.37 katı madde konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi çKOİ, çŞeker ve BMP için optimum ön arıtım proses koşulları olarak tespit edilmiş ve bu deneysel koşullarda muamele edilen numune 0,1H olarak adlandırılmıştır. 78°C reaksiyon sıcaklığı, % 0 H_2SO_4 konsantrasyonu, % 2,37 katı madde konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi BMP için optimum ön arıtım proses koşulları olarak belirlenmiş ve bu koşullarda muamele edilen numune ise 78H olarak adlandırılmıştır. 0,1H ve 78H olarak adlandırılan ve termal-H_2SO_4 prosesinin uygulandığı numuneler arıtma çamuru ile birleştirilerek BMP'leri tespit edilmiştir.

Çizelge 3.2. Design Expert® programı tarafından çKOİ, çİndŞeker ve BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları

çKOİ, çİndŞeker ve BMP Optimizasyonu Çözüm Önerisi									
No	Sıcaklık (°C)	H_2SO_4 Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	çKOİ (mgKOİ /gUKM) artış	çİndŞeker (mg glikoz/g UKM)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
0,1H	Min	Min	Max	Aralık	Aralık	Aralık	Max	Max	0,708
	60	0,1	2,37	0	1	7,17	218,36	262,41	
çKOİ, çİndŞeker ve BMP Optimizasyonu için Validasyon Deney Sonuçları									
No	Sıcaklık (°C)	H_2SO_4 Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	çKOİ (mgKOİ /gUKM) artış	çİndŞeker (mg glikoz/g UKM)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
0,1H	Aralık	Aralık	Max	Aralık	Aralık	Aralık	Max	Max	0,708
	60	0,1	2,37	0	1	-2,24	154,05	158,94	

Çizelge 3.3. Design Expert® programı tarafından BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları

BMP Optimizasyonu Çözüm Önerisi							
No	Sıcaklık (°C)	H_2SO_4 Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
78H	Aralık	Aralık	Max	Aralık	Aralık	Max	0,836
	78,63	0	2,37	0	1	300,95	
BMP Optimizasyonu için Validasyon Deney Sonucu							
No	Sıcaklık (°C)	H_2SO_4 Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
78H	Aralık	Aralık	Max	Aralık	Aralık	Max	0,836
	78,63	0	2,37	0	1	274,1	

3.3.3.2. Termal-HCl ön arıtım prosesi için optimum koşulların belirlenmesi

Design Expert programı tarafından çKOİ, çözünmüş indirgen şeker ve BMP'nin birlikte ve sadece BMP için önerilen optimizasyon çözümleri, optimizasyonda kullanılan koşullar ve validasyon deney sonuçları sırasıyla Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te verilmiştir (Perendeci vd 2010). 60°C reaksiyon sıcaklığı, % 0 HCl konsantrasyonu, % 5 katı madde konsantrasyonu, 500 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi çKOİ, çİndŞeker ve BMP için optimum ön arıtım proses koşulları olarak tespit edilmiş ve bu deneysel koşullarda muamele edilen numune OPT1 olarak adlandırılmıştır. 60°C reaksiyon sıcaklığı, % 1,44 HCl konsantrasyonu, % 5 katı madde konsantrasyonu, 324 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi BMP için optimum ön arıtım proses koşulları olarak belirlenmiş ve bu koşullarda muamele edilen numune ise 1,44H olarak adlandırılmıştır. OPT1 ve 1,44H olarak adlandırılan ve termal-HCl prosesinin uygulandığı numuneler arıtma çamuru ile birleştirilerek BMP'leri tespit edilmiştir.

Çizelge 3.4. Design Expert® programı tarafından çKOİ, çİndŞeker ve BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları

çKOİ, çİndŞeker ve BMP Optimizasyonu Çözüm Önerisi									
No	Sıcaklık (°C)	HCl Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	çKOİ (mgKOİ/g UKM)	çİndŞeker (mgŞeker/g UKM)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
OPT 1	Min	Min	Max	Aralık	Sabit	Aralık	Aralık	Max	0,792
	60	0	5	500	1	590,479	329,56	275,723	
çKOİ, çİndŞeker ve BMP Optimizasyonu için Validasyon Deney Sonuçları									
No	Sıcaklık (°C)	HCl Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	çKOİ (mgKOİ/g UKM)	çİndŞeker (mgŞeker/g UKM)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
OPT 1	Min	Min	Max	Aralık	Sabit	Aralık	Aralık	Max	0,792
	60	0	5	500	1	615,60	329,69	269,930	

Çizelge 3.5. Design Expert® programı tarafından BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları

BMP Optimizasyonu Çözüm Önerisi							
No	Sıcaklık (°C)	HCl Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
1,44H	Min	Min	Max	Aralık	Sabit	Aralık	0,647
	60	1,44	5	324	1	201,764	
BMP Optimizasyonu için Validasyon Deney Sonucu							
No	Sıcaklık (°C)	HCl Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
1,44H	Min	Min	Max	Aralık	Sabit	Aralık	0,647
	60	1,44	5	324	1	274,35	

3.3.3.3. Termal-NaOH ön arıtım prosesi için optimum koşulların belirlenmesi

Design Expert programı tarafından çKOİ, çözünmüş indirgen şeker ve BMP'nin birlikte ve sadece BMP için önerilen optimizasyon çözümleri, optimizasyonda kullanılan koşullar ve validasyon deney sonuçları sırasıyla Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7'de verilmiştir (Günerhan 2011). 70°C reaksiyon sıcaklığı, % 0,23 NaOH konsantrasyonu, % 5 katı madde konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi çKOİ, çİndŞeker ve BMP için optimum ön arıtım proses koşulları olarak tespit edilmiş ve bu deneysel koşullarda muamele edilen numune 70N olarak adlandırılmıştır. 60°C reaksiyon sıcaklığı, % 0 NaOH konsantrasyonu, % 5 katı madde konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi BMP için optimum ön arıtım proses koşulları olarak belirlenmiş ve bu koşullarda muamele edilen numune ise 60N olarak adlandırılmıştır. 70N ve 60N olarak adlandırılan ve termal-NaOH prosesinin uygulandığı numuneler arıtma çamuru ile birleştirilerek BMP'leri tespit edilmiştir.

Çizelge 3.6. Design Expert® programı tarafından çKOİ, çİndŞeker ve BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları

çKOİ, çİndŞeker ve BMP Optimizasyonu Çözüm Önerisi									
No	Sıcaklık (°C)	NaOH Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	çKOİ (mgKOİ /gUKM) artış	çİndŞeker (mg glikoz/g UKM)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
70N	Min	Min	Sabit	Aralık	Min	Max	Max	Max	0,689
	70,98	0,23	5	0	1	607,263	258,618	315,06	
çKOİ, çİndŞeker ve BMP Optimizasyonu için Validasyon Deney Sonuçları									
No	Sıcaklık (°C)	NaOH Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	çKOİ (mgKOİ /gUKM) artış	çİndŞeker (mg glikoz/g UKM)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
70N	Min	Min	Sabit	Aralık	Min	Max	Max	Max	0,689
	70,98	0,23	5	0	1	633,09	313,75	299,09	

Çizelge 3.7. Design Expert® programı tarafından BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları

BMP Optimizasyonu Çözüm Önerisi							
No	Sıcaklık (°C)	NaOH Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
60N	Min	Min	Sabit	Min	Min	Max	0,946
	60	0	5	0	1	314,767	
BMP Optimizasyonu için Validasyon Deney Sonucu							
No	Sıcaklık (°C)	NaOH Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (Saat)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
60N	Min	Min	Sabit	Min	Min	Max	0,946
	60	0	5	0	1	279,78	

3.3.3.4. Termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi için optimum koşulların belirlenmesi

Design Expert programı tarafından çKOİ, çİndŞeker ve BMP'nin birlikte ve sadece BMP için optimizasyon çözümleri, optimizasyonda kullanılan koşullar ve validasyon deney sonuçları sırasıyla Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9'da verilmiştir (Perendeci vd 2010). 60°C reaksiyon sıcaklığı, % 0 $Ca(OH)_2$ konsantrasyonu, % 5 katı madde konsantrasyonu, 233 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi çKOİ, çİndŞeker ve BMP için optimum ön arıtım proses koşulları olarak tespit edilmiş ve bu deneysel koşullarda muamele edilen numune K4 olarak adlandırılmıştır. 60°C reaksiyon sıcaklığı, % 0,11 $Ca(OH)_2$ konsantrasyonu, % 5 katı madde konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi BMP için optimum ön arıtım proses koşulları olarak belirlenmiş ve bu koşullarda muamele edilen numune ise 0,11K olarak adlandırılmıştır. K4 ve 0,11K olarak adlandırılan ve termal- $Ca(OH)_2$ prosesinin uygulandığı numuneler arıtma çamuru ile birleştirilerek BMP'leri tespit edilmiştir.

Çizelge 3.8. Design Expert® programı tarafından çKOİ, çİndŞeker ve BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları

çKOİ, çİndŞeker ve BMP Optimizasyonu Çözüm Önerisi									
No	Sıcaklık (°C)	$Ca(OH)_2$ Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	çKOİ (mgKOİ /gUKM) artış	çİndŞeker (mg glikoz/g UKM)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
K4	Min	Min	Sabit	Aralık	Min	Max	Max	Max	0,741
	60	0	5	233	1	548,314	265,152	276,864	
çKOİ, çİndŞeker ve BMP Optimizasyonu için Validasyon Deney Sonuçları									
No	Sıcaklık (°C)	$Ca(OH)_2$ Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	çKOİ (mgKOİ /gUKM) artış	çİndŞeker (mg glikoz/g UKM)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
K4	Min	Min	Sabit	Aralık	Min	Max	Max	Max	0,741
	60	0	5	233	1	515,60	247,56	246,32	

Çizelge 3.9. Design Expert® programı tarafından BMP için önerilen optimizasyon çözümü ve validasyon sonuçları

BMP Optimizasyonu Çözüm Önerisi							
No	Sıcaklık (°C)	$Ca(OH)_2$ Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
0,11	Min	Min	Sabit	Aralık	Min	Max	0,838
K	60	0,11	5	0	1	264,782	
BMP Optimizasyonu için Validasyon Deney Sonucu							
No	Sıcaklık (°C)	$Ca(OH)_2$ Kons. (%)	KM Kons. (%)	Kar. Hızı (rpm)	Reak. Süresi (saat)	BMP (mL CH_4/gUKM)	Tercih Oranı
0,11	Min	Min	Sabit	Aralık	Min	Max	0,838
K	60	0,11	5	0	1	273,641	

3.4. Sera Atığı ve Arıtma Çamuru Karışım Oranlarının Belirlenmesi

Literatürde farklı türden organik atıkların birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin değerlendirildiği çalışmalarda atıkların karışım oranlarının belirlenmesinde ve hazırlanmasında genel olarak TKM, UKM ve yaş ağırlık temel alınmaktadır. Literatürde farklı türden organik atıkların birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin değerlendirildiği çalışmalarda kullanılan karışım oranları Çizelge 3.10'da verilmiştir. Çizelge 3.10'da sunulan literatür verilerinden yararlanılarak sera atıkları ve arıtma çamuru numuneleri karışım oranları bu çalışmada 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 olarak seçilmiştir. BMP şişelerinde belirlenen karışım oranlarında atık numune miktarının sağlanmasında numunelerin UKM değerleri kullanılmıştır.

Çizelge 3.10. Birlikte anaerobik parçalanabilirlik çalışmalarında kullanılan karışım oranları

Atık Materyal	Karışım Oranı	Karışım Oranında Temel Alınan Parametre	Kaynak
Sığır gübresi-Evsel atık-Arıtma çamuru	1:2, 1:2,5 ve 1:5	TKM	Angelidaki ve Ahring 1997
Domuz gübresi-Tavuk gübresi	%20, 40, 60, 80 ve 100	-	Magbanua vd 2001
Sığır gübresi-Meyve sebze atığı	%20, 30,40 ve 50	Yaş Ağırlık	Callaghan vd 2002
Sığır gübresi-Tavuk gübresi	%30, 50, 75 ve 90	Yaş Ağırlık	Callaghan vd 2002
Arıtma çamuru-Yemek atıkları	%10, 30, 50, 70 ve 90	UKM	Heo vd 2003
Evsel organik atık- Arıtma çamuru	%25, 50, 75 ve 100	TKM	Sosnowski vd 2003
Balık atığı- Sisal bitki atığı	%100, 50, 33, 25 ve 20	Yaş Ağırlık	Mshandete vd 2004
Mandıra gübresi-Şeker pancarı	%10, %20, %30 ve %40	TKM	Umetsu vd 2006
Yosun tortusu-Kağıt atığı	%25, 50,75 ve 100	UKM	Yen ve Brune 2007
Tarımsal atık-Arıtma çamuru	%15, 30, 50, 65, 80, 90, 100	-	Gomez vd 2007
Pirinç atığı- Arıtma çamuru	1:0, 1:0,5 ve 0:1	TKM	Komatsu vd 2007
Sebze atığı-Arıtma çamuru	%25, 75 ve 100	UKM	Anhuradha vd 2007
Arıtma çamuru-Bira fabrikası arıtma çamuru	%25, 50,75 ve 100	Yaş Ağırlık	Babel vd 2008

(Devamı arkada)

Çizelge 3.10'un Devamı

Atık Materyal	Karışım Oranı	Karışım Oranında Temel Alınan Parametre	Kaynak
Sığır gübresi-Domates atığı	%10, 20, 40, 60 ve 80	UKM	Saev vd 2009
Sığır gübresi-Yemek atıkları	1:1	TKM	Neves vd 2009
Buğday samanı-Domuz gübresi	1:1	-	Wang vd 2009
Mısır koçanı-Sığır gübresi	1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 ve 0:1	TKM	Li vd 2009
Mutfak atığı-Sığır gübresi	1:0, 1:1, 0:1	UKM	Li vd 2009
Domuz gübresi-Gliserin	%20, %40, %60 ve %80	Yaş Ağırlık	Astals vd 2010
Kasava bitkisi-Domuz gübresi	%20, %40, %50, %60, % 80	UKM	Panichnumsin vd 2010
Yağ-gres atıkları-Organik atıklar	05:95, 15:85 ve 35:65	-	Martin-Gonzalez vd 2010

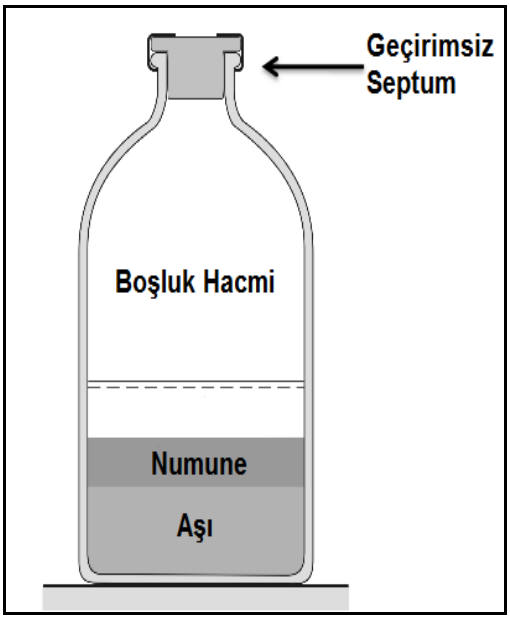
3.5. Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP)

Atıkların metan üretim potansiyellerinin belirlenmesi için birçok kesikli yöntem bulunmaktadır (Owen vd 1979, ASTM E1196 1992, Owens ve Chynoweth 1993, Eleazer vd 1997). Bu yöntemlerde temel yaklaşım anaerobik aşı ile karıştırılmış belirli miktardaki atığın belirli bir sıcaklıkta inkübe edilmesi ve üretilen gaz hacmi ile gaz kompozisyonunun ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Biyokimyasal metan potansiyeli testinde temel amaç standart sıcaklık ve basınçta metan üretim veriminin tespit edilmesidir. BMP, organik maddenin anaerobik parçalanması süresince üretilen metan miktarının hesaplanması amacıyla kullanılan prosedürdür. Kesikli olarak gerçekleştirilen yöntem atık materyalin aktif mikroorganizmalar tarafından metana dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır. Deney süresince üretilen gaz miktarı ve kompozisyon ölçümleri yapılarak üretilen metan miktarı hesaplanabilmektedir. Organik atıklardan metan üretim potansiyelinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen kapsamlı çalışmalar bulunmakla birlikte (Owens ve Chynoweth 1993, Hansen vd 2004), bu çalışmalarda kullanılan BMP prosedürleri birbirinden farklılıklar göstermektedir (Fernandez vd 2005, Raposo vd 2006, ASTM E1196 1992). Bu farklılıklar arasında BMP serum şişesi içine ilave edilen aşının konsantrasyonu ve aşı-substrat oranı gibi parametreler bulunmaktadır.

3.5.1. BMP testi

Evsel arıtma çamuru ile optimum termokimyasal ön arıtım yöntemi uygulan sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin ve metan potansiyeli üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla numunelerinin BMP testleri INRA tarafından önerilen standart yönteme göre yapılmıştır. Önerilen yönteme göre BMP şişesi içerisindeki aktif aşı konsantrasyonunun 3-5 g UKM/L ve substrat-aşı oranının ise 0,5 (katı numuneler için g UKM/g UKM, sıvı numuneler için g KOİ/g UKM) olması gerekmektedir. Ayrıca, deney süresince aşı çamur aktivitesinin devam etmesi için BMP şişelerine uygun miktarda makro ve mikro besinler ve reaktörler içerisinde pH değişiminin tamponlanması amacıyla $NaHCO_3$ ilave edilmesi gerekmektedir. Numune, aşı ve gerekli besinlerin serum şişesine ilave edilmesinden sonra ortamdaki oksijenin

giderilmesi için N_2/CO_2 (%70/%30) gaz karışımının kullanılması önerilmektedir. Oksijenin giderilmesinden sonra BMP şişeleri (Şekil 3.3.) sızdırmaz septum kapak ile kapatılarak inkübatöre yerleştirilmelidir.



Şekil 3.3. BMP serum şişesi

BMP testleri için 500 mL kapasiteli şişeler kullanılmış ve çalışma hacmi 400 mL olarak belirlenmiştir. BMP testleri mezofilik (35°C) şartlarda 100 gün devam ettirilmiştir. BMP şişelerinde aşı konsantrasyonu 3 gUKM/L olacak şekilde anaerobik aşı çamur eklenmiştir. BMP şişelerine eklenen aşı miktarının hesaplanmasında aşağıda verilen Eşitlik kullanılmıştır.

$$Vb = \frac{Cxe * V}{Cx} \tag{3.1}$$

Eşitlikte yer alan *Vb*, BMP şişesine ilave edilecek aşı çamur hacmini, *Cxe*, BMP şişesinde olması istenen aşı çamur konsantrasyonunu (3 g/L), *Cx*, anaerobik aşı çamur konsantrasyonunu (gUKM/L) ve *V* ise BMP şişesinin çalışma hacmini temsil etmektedir.

Her bir BMP şişesi içerisinde substrat-aşı oranı 0,5 olacak şekilde numune ilave edilmiştir. BMP şişesine eklenecek olan numunenin sıvı ya da katı olma özelliği dikkate

alınarak numune miktarı hesaplanmıştır. Katı numuneler için BMP şişesinde olması gereken numune miktarı Eşitlik 3.2 ile hesaplanmaktadır.

$$\text{Numune Miktarı (gr)} = \frac{(B) * V * Cxe}{N_{UKM}} \quad (3.2)$$

Eşitlikte; *(B),* BMP şişesi içerisindeki substrat-aşı oranını 0,5 (gr UKM_{numune}/gr$UKM_{aşı)}$, N_{UKM} ise numunenin uçucu katı madde (g/g) değerini belirtmektedir.

Sıvı numuneler için BMP şişesine ilave edilen numune miktarı ise Eşitlik 3.3 ile hesaplanmaktadır.

$$\text{Numune Miktarı (mL)} = \frac{(B) * 1000 * V * Cxe}{N_{KOİ}} \quad (3.3)$$

Eşitlikte, $N_{KOİ}$ sıvı numunenin KOİ değeridir (grO_2/L).

BMP şişesine ilave edilen numune konsantrasyonu katı numuneler için 1,5 gUKM/L ve sıvı numuneler için ise 1,5 gKOİ/L olacak şekilde Eşitlik 3.4 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Numune konsantrasyonu} = \frac{(B) * Vb * Cx}{V} \quad (3.4)$$

BMP şişelerinde C:N:P oranı 100:3:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Ayrıca, aşı aktivitesinin sürekliliğini sağlamak amacıyla mikro ve makro elementleri içeren çözelti ile pH'nın tamponlaması için $NaHCO_3$ çözeltisi eklenmiştir. İnkübasyon öncesinde her BMP şişesine %70 N_2 ve %30 CO_2 içeren gaz karışımı 1 dakika süreyle verilerek başlangıç koşullarının anaerobik olması sağlanmıştır. Deney süresince BMP şişelerinden gaz kaçışının engellenmesi için kalın plastik septumlar ve kapaklar kullanılmıştır. Her bir numune için BMP testi paralel olarak yapılmıştır. BMP şişeleri 100 gün süresince inkübatörde 35°C'de bekletilmiştir. 100 gün süresince BMP şişelerinde oluşan biyogaz miktarı belirli günlerde gaz-su yer değiştirme prensibiyle çalışan gaz ölçüm sistemi kullanılarak ölçülmüştür. Biyogaz kompozisyonu ise gaz

kromatografi cihazı ile belirlenmiştir. Aşıdan kaynaklanan metan üretiminin belirlenmesi için anaerobik aşı çamur şahit olarak kullanılmıştır. Ayrıca saf glikoz standart substrat kaynağı olarak kontrol amacıyla kullanılmıştır.

3.5.2. Makro ve mikro element ile $NaHCO_3$ çözeltileri

NH_4Cl (26,6 g/L), KH_2PO_4 (10 g/L), $MgCl_2.6H_2O$ (6 g/L) ve $CaCl_2.2H_2O$ (3 g/L) içeren stok makro element çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan stok çözeltiden her bir serum şişesi içerisine Çizelge 3.11'de verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde makro element çözeltisi ilave edilmiştir.

Çizelge 3.11. BMP testi için gerekli makro elementler ve konsantrasyonları (Angelidaki ve Sanders 2004, Mottet vd 2010)

Besin	**Konsantrasyon (mg/L)**
NH_4Cl	172
KH_2PO_4	65
$MgCl_2.6H_2O$	39
$CaCl_2.2H_2O$	19

$FeCl_2.4H_2O$ (2 g/L), $CoCl_2.6H_2O$ (0,5 g/L), $MnCl_2.4H_2O$ (0,1 g/L), $NiCl_2.6H_2O$ (0,1 g/L), $ZnCl_2$ (0,05 g/L), H_3BO_3 (0,05 g/L), Na_2SeO_3 (0,05 g/L), $CuCl_2.2H_2O$ (0,04 g/L), $Na_2MoO_4.2H_2O$ (0,01 g/L) içeren stok mikro element çözeltisi hazırlanmış ve hazırlanan stok çözeltiden her bir serum şişesi içerisine Çizelge 3.12'de verilen konsantrasyonlar sağlanacak şekilde mikro element çözeltisi ilave edilmiştir.

Çizelge 3.12. BMP testi için gerekli mikro elementler ve konsantrasyonları (Angelidaki ve Sanders 2004, Mottet vd 2010)

Besin	**Konsantrasyon (mg/L)**
$FeCl_2.\ 4H_2O$	20
$CoCl_2.\ 6H_2O$	5
$MnCl_2.\ 4H_2O$	1
$NiCl_2.\ 6H_2O$	1
$ZnCl_2$	0,5
H_3BO_3	0,5
Na_2SeO_3	0,5
$CuCl_2.\ 2H_2O$	0,4
$Na_2MoO_4.\ 2H_2O$	0,1

BMP testinde aşı inhibisyonunun önlenmesi için numune pH'sının uygun çözelti kullanılarak tamponlanması gerekmektedir. Bunun için 50 g/L $NaHCO_3$ stok çözeltisi hazırlanmış ve her BMP şişesi içerisinde $NaHCO_3$ konsantrasyonu 2,6 g/L olacak şekilde stok $NaHCO_3$ çözeltisi ilave edilmiştir.

3.5.3. Anaerobik aşı çamur

BMP testinde kullanılan anaerobik aşı çamur Ereğli Şeker Fabrikası anaerobik atıksu arıtma tesisinden sağlanmıştır. Aşı çamur iyice karıştırılmış ve yaklaşık 1 saat bekletilerek çökelmesi sağlanmıştır. Çökelme işlemi sonunda üstte kalan sıvı faz uzaklaştırılarak yoğun aşı çamur elde edilmiş ve BMP testlerinde yoğun aşı çamur kullanılmıştır. BMP şişelerine ilave edilecek aşı miktarının tespit edilebilmesi için anaerobik aşı çamurda TKM ve UKM analizleri Standart Metodlara (APHA 2005) göre yapılmıştır. BMP testlerinde kullanılan aşı çamuruna ait TKM ve UKM sonuçları Çizelge 3.13 ve 3.14'te verilmiştir.

Çizelge 3.13. Ham sera atıkları ve arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirliği için yapılan BMP testlerinde kullanılan anaerobik aşı çamura ait TKM ve UKM sonuçları

	TKM (g/L)	**UKM (g/L)**
Aşı Çamur	218,60	25,69

Çizelge 3.14. Termokimyasal ön arıtım uygulanmış sera atıkları ve arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirliği için yapılan BMP testlerinde kullanılan anaerobik aşı çamura ait TKM ve UKM sonuçları

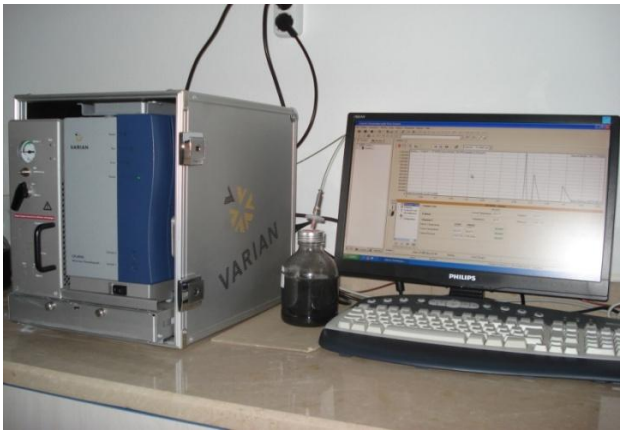
	TKM (g/L)	**UKM (g/L)**
Aşı Çamur	172,64	28,20

3.5.4. Biyogaz hacmi ve gaz kompozisyonunun belirlenmesi

BMP testinde oluşan gaz miktarının belirlenmesinde gaz-sıvı yer değiştirme metodu temel alınarak hazırlanan deney düzeneği (Şekil 3.4) kullanılmıştır. Deney düzeneği, dereceli silindir, asidik tuz çözelti haznesi ve bir adet pompadan oluşmaktadır. Deney düzeneğinde Masterflex marka peristaltik pompa, asitli tuz çözeltisinin dereceli silindire doldurulup boşaltılabilmesi için kullanılmıştır. Deney düzeneğinde, CO_2 gazının sudaki çözünürlüğünü engellemek için pH 1 olacak şekilde asidik tuz çözeltisi Standart Metot 2720'ye göre hazırlanmıştır (APHA 2005). BMP şişelerinde oluşan biyogaz miktarı ölçülerek kayıt edilmiştir.

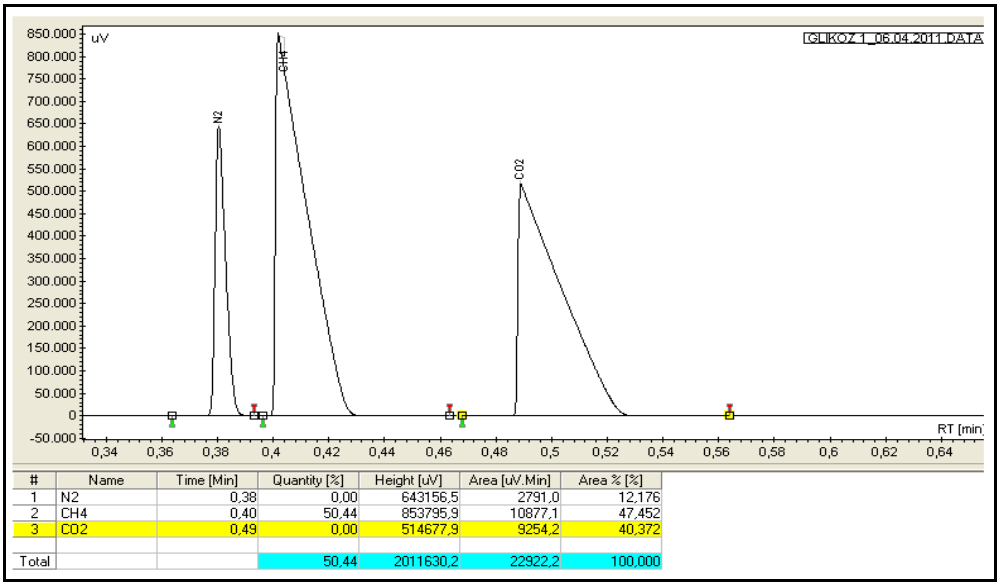


Şekil 3.4. Biyogaz miktarı ölçüm düzeneği



Şekil 3.5. Gaz kromatografi ile gaz komposizyonu ölçümü

BMP şişeleri içerisinde oluşan biyogaz bileşenleri ise (CH_4, CO_2 ve N_2) Varian CP-4900 Mikro gaz kromatografi (GC) cihazı ile tespit edilmiştir. Kullanılan GC, termal iletkenlik dedektörü (online-TCD) ile donatılmış ve PPQ kolona (10 m) sahiptir. Analiz metodunda kullanılan enjektör ve kolon sıcaklıkları sırasıyla 110°C ve 70°C'dir. Varian CP 4900 Micro GC'de helyum (25 mL/dk) taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Şekil 3.5'de gaz kromatografi ile BMP şişesi içerisinde gaz komposizyonu ölçümü ve Şekil 3.6'da ise gaz kromatografi cihazı ile ölçülen biyogaz bileşenlerinin kompozisyonuna bir örnek verilmiştir.



#	Name	Time [Min]	Quantity [%]	Height [uV]	Area [uV.Min]	Area % [%]
1	N2	0,38	0,00	643156,5	2791,0	12,176
2	CH4	0,40	50,44	853795,9	10877,1	47,452
3	CO2	0,49	0,00	514677,9	9254,2	40,372
Total			50,44	2011630,2	22922,2	100,000

Şekil 3.6. Gaz kompozisyonun belirlenmesi

CH_4, CO_2 ve N_2 gazlarının biyogaz içerisindeki yüzdeleri pik alanlarının hesaplanması ile bulunmuştur. Gaz bileşenlerinden CH_4 gazının % miktarının hesaplanmasında Eşitlik 3.5 kullanılmıştır.

$$\% \text{ Metan İçeriği} = \frac{A_1 * (0{,}995)}{A_2} * 100 \qquad (3.5)$$

A_1, numuneye ait CH_4 gazının pik alanını, A_2 ise %99,5 saf CH_4 gazının pik alanını belirtmektedir.

3.5.5. Üretilen metan miktarının hesabı

BMP şişesinde üretilen metan miktarının hesaplanmasında aşağıda verilen Eşitlik 3.6 kullanılmıştır.

$$\text{mL } CH_4 = \left(\frac{Vh * (P2 - P1)}{100} * \frac{273{,}15)}{T1 + 273{,}15}\right) + \left(\frac{Vg * (P2 + P1) * 0{,}5}{100} * \frac{273{,}15}{T2 + 273{,}15}\right) \qquad (3.6)$$

Vh, BMP şişesindeki boşluk hacmini, *P1* ve *P2* ardarda ölçüm günlerinde ölçülen metan gazının % değerlerini, T_1 inkübasyon sıcaklığını (°C), T_2 normal şartlar altındaki sıcaklık (°C) değerini, *Vg* ise ölçülen biyogaz hacmini belirtmektedir.

BMP şişesindeki boşluk hacminin (*Vh*) hesaplanmasında ise Eşitlik 3.7 kullanılmıştır.

$$Vh = D_0 - D \tag{3.7}$$

Eşitlikte yer alan D_0 su dolu BMP şişesinin ağırlığını, *D* ise BMP şişesi ile numune, aşı ve çözeltilerin beraber tartılan son ağırlığını temsil etmektedir.

3.5.6. Aşı çamur ve glukoz kontrol BMP değeri

100 gün süren BMP testlerinde aşı çamur tarafından üretilen metan miktarı $mLCH_4/gUKM$ olarak hesaplanmıştır. Sera atıkları ile arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla yapılan BMP testlerinde kullanılan aşı çamur kümülatif metan miktarı 43,73 $mLCH_4/gUKM$ ve 40,50 $mLCH_4/gUKM$ olarak ölçülmüş olup ortalama kümülatif metan miktarı 42,12 $mLCH_4/gUKM$ olarak hesaplanmıştır.

Termokimyasal ön arıtım uygulanmış sera atıkları ile arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla yapılan BMP testlerinde kullanılan aşı çamurun kümülatif metan miktarları 89,16 90,24 mL ve 95,37 $mLCH_4/gUKM$ olarak ölçülmüştür. Aşı çamura ait ortalama kümülatif metan miktarı 91,59 mL CH_4/g UKM olarak hesaplanmıştır.

Ereğli Şeker Fabrikasından alınan anaerobik aşı çamura ait BMP değerlerinin yüksek olması nedeniyle atıkların BMP değerleri, atıkların ölçülen BMP değerlerinden aşının ölçülen BMP değerlerinin çıkarılması ile hesaplanmış ve sonuçlarda sadece atıklara ait BMP değerleri verilmiştir (Jeon vd 2007).

BMP testlerinde kullanılan anaerobik aşı çamur aktivitesinin belirlenebilmesi amacıyla saf glukoz kullanılarak kontrol deneyi yapılmıştır. Saf glukozdan hazırlanan 5 g/L çözeltinin BMP miktarları ölçülmüştür. Sera atıkları ve arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testlerinde kullanılan aşı çamur aktivitesi için glukoz kontrol BMP değerleri 175,11 ve 195,91 mLCH_4/gKOİ ölçülmüş ve ortalama kümülatif metan miktarı 185,51 mLCH_4/gKOİ olarak hesaplanmıştır. Termokimyasal ön arıtım uygulanmış sera atıkları ve arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testlerinde kullanılan aşı çamur aktivitesi için glukoz kontrol BMP değerleri 184,85, 170,83 ve 179,10 mL CH_4/g KOİ olarak ölçülmüştür. Ortalama kümülatif metan miktarı ise 178,26 mLCH_4/gKOİ hesaplanmıştır.

1 gr glukozun teorik KOİ değerinin 1,066 g O_2 olduğu kabulü ile BMP şişesi içerisine konulan 0,56 g glikoz'un eşdeğer KOİ değeri 0,597 g olarak hesaplanmıştır. 0,597 g KOİ'den üretilebilecek maksimum teorik metan miktarı ise 208,95 mL CH_4 olarak tespit edilmiştir. Sera atıkları ve arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testlerinde kullanılan aşı çamurun aktivitesi için substrat olarak saf glukoz kullanılmış olup deneyler sonucunda teorik BMP değerinin %88,8'ine ulaşılmıştır. Termokimyasal ön arıtım uygulanmış sera atıkları ve arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testlerinde kullanılan aşı çamur aktivitesi için substrat olarak saf glukozun kullanıldığı deneyler sonucunda ise teorik BMP değerinin %85,6'sına ulaşılmıştır. Bu sonuçlar BMP analizinde kullanılan aşı aktivitesinin uygun olduğunu göstermekte ve güvenilir sonuçların elde edildiğini ortaya koymaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sera Atıkları ve Arıtma Çamurları Karakterizasyon Analiz Sonuçları

Lignoselülozik kökenli sera atıklarının (domates, biber, patlıcan, kabak, salatalık) ve karışım numunesinin karakterizasyonunun belirlenmesinde; toplam katı madde (TKM), uçucu katı madde (UKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik madde (TOK), toplam kjeldahl azotu (TKN), toplam çözünmüş şeker, çözünmüş indirgen şeker (çİndŞeker), protein, yağ, selüloz, hemiselüloz, lignin, çözünmüş madde fraksiyonu, elementel kompozisyon (C, H, N ve S) ile alt ve üst ısıl değer analizleri yapılmıştır. Sera atıkları (domates, biber, patlıcan, kabak, salatalık) ve karışım numunesine ait TKM, UKM, TOK, TKN, çŞeker, çİndŞeker, protein, yağ, selüloz, hemiselüloz, lignin, çözünmüş madde fraksiyonu ve elementel kompozisyon (C, H, O ve N) analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1'den görüleceği üzere kurutulmuş sera atıkları karışım numunesine ait TKM ve UKM analiz sonuçları sırasıyla 913,93 g/kg (%91,39) ve 694,09 g/kg (%69,41) olarak bulunmuştur. Sera atıkları karışım numunesinde % 61,71 ile miktar açısından en yüksek bileşen olan domates atıklarının TKM ve UKM sonuçları ise sırasıyla 908,18 g/kg ve 697,94 g/kg olarak tespit edilmiştir. Literatürde lignoselülozik kökenli atıkların TKM ve UKM değerlerinin mısır koçanı için %92,6 ve %89,7, çim silajı için %27,2 ve %23,4, buğday samanı için %92 ve %86 ve arpa atığı için %21,4 ve %20,8 aralığında değiştiği gözlenmiştir (Zheng vd 2009, Pakarinen vd 2009, Wang vd 2009 ve Neves vd 2006). Kurutulmuş sera atıklarının ölçülen TKM ve UKM değerleri mısır koçanı ve buğday samanı TKM ve UKM değerlerine yakındır.

Sera atıkları karışım numunesi toplam KOİ değeri 1047 mgKOİ/kgUKM ölçülmüştür. Panichnumsin vd. (2010) cassava bitkisinin KOİ değerini 1050 grKOİ/kgUKM ve Neves vd.(2006) arpa samanı atıklarının KOİ değerini 123 mgKOİ/gr olarak ölçmüştür. Sera atıkları karışım numunesi toplam KOİ değeri cassava bitkisi KOİ değerine yakındır.

Karışım numunesi TKN değeri 24,80 gTKN/kgUKM ölçülmüştür. En yüksek TKN değeri kabak atıklarında (38,04 gTKN/kgUKM) tespit edilmiştir. Kabak atıkları TKN değeri, karışım numunesi TKN değerinden %53,39 daha fazladır. Literatürde sera atıklarının karakterizasyon analizlerinde TKN değerinin tespit edildiği herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Panichnumsin vd. (2010) cassava bitkisi TKN değerini 1,73 grTKN/kgTKM ve Neves vd. (2006) arpa samanı atıkları TKN değerini 98 mgTKN/gr numune ölçmüştür.

Karışım numunesi TOK değeri 501,77 gTOK/kgUKM ölçülmüştür. Domates, biber, salatalık, patlıcan ve kabak atıklarına ait TOK değerleri sırasıyla 502,61, 496,19, 533,19, 501,96 ve 530,49 g TOK/kgUKM olarak tespit edilmiştir. Mshandete vd (2004) sisal bitkisi TOK değerini %49 (TKM bazında) ölçmüştür.

Çizelge 4.1'de verilen protein değerleri incelendiğinde; en yüksek protein değeri kabak atıklarında (137,82 gProtein/kgUKM), en düşük protein değeri ise salatalık atıklarında (93,10 gProtein/kgUKM) tespit edilmiştir. Karışım numunesi protein miktarı ise 94,56 gProtein/kgUKM (%9,46) ölçülmüştür. Saev vd (2009) domatesin protein miktarını 0,71 g/L ve Wang vd (2008) mutfak atıkları protein miktarını %15,56 (TKM bazında) bulmuştur.

Karışım numunesi yağ ve ekstrakte olabilen madde miktarı 42,17 g/kgUKM (%4,22) olarak tespit edilmiştir. Kaparaju vd (2009) buğday samanı yağ miktarını %1,5 (TKM bazında) ve Mshandete vd (2004) sisal bitkisi yağ miktarını %5,7 (TKM bazında) ölçmüştür.

Sera atıkları karışım numunesi toplam çŞeker ve çİndŞeker miktarları sırasıyla 279,50 gGlukoz/kgUKM ve 87,31 gİndŞeker/kgUKM ölçülmüştür. Sera atıkları içerisinde en yüksek toplam çŞeker ve çİndŞeker miktarı patlıcan atıklarında (397,59 gGlukoz/kgUKM ve 102,41 gŞeker/kgUKM) tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. Sera atıkları ile karışım numunesi karakterizasyon analiz sonuçları

Analiz		Birim	Domates	Biber	Salatalık	Patlıcan	Kabak	Karışım Numunesi
TKM		(gTKM/kgNumune)	908,18	924,62	914,42	917,42	909,88	913,93
UKM		(gUKM/kgNumune)	697,94	751,75	598,90	744,58	661,98	694,09
TKN		(gTKN/kgUKM)	19,49	26,21	37,88	24,07	38,04	24,80
TOK		(gTOK/kgUKM)	502,61	496,19	533,19	501,96	530,49	501,77
Protein		(gPro/kgUKM)	107,64	103,81	93,10	99,68	137,82	94,56
Yağ		(g/kgUKM)	45,95	35,99	50,10	32,70	55,57	42,17
Toplam çŞeker		(g Glukoz/kgUKM)	229,39	219,53	201,40	397,59	153,70	279,50
çİndirgen Şeker		(gİndŞeker/kgUKM)	92,97	75,18	88,10	102,41	76,61	87,31
Çözünür Madde Fraksiyonu		(%)	43,16	41,17	48,13	38,46	59,77	46,86
Hemiselüloz		(%)	17,34	18,15	15,09	13,39	10,40	14,45
Selüloz		(%)	28,88	23,89	21,24	24,75	15,70	26,40
Lignin		(%)	10,62	16,79	15,54	23,39	14,13	12,28
Elementel Analiz	Karbon (C)	(%)	33,76	37,35	31,09	37,77	33,08	34,16
	Hidrojen (H)	(%)	5,17	5,24	4,63	5,34	4,92	5,03
	Azot (N)	(%)	1,93	3,2	3,23	2,94	3,45	2,39
	Kükürt (S)	(%)	0,92	0,64	0,68	0,67	0,32	0,82

83

Çizelge 4.1'de verilen sera atıkları ve karışım numunesi selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon analiz sonuçları incelendiğinde, en yüksek çözünür madde fraksiyonuna kabak atıkları (%59,77), en yüksek hemiselüloz içeriğine biber atıkları (%18,15), en yüksek selüloz içeriğine domates atıkları (%28,88) ve en yüksek lignin içeriğine ise patlıcan atıklarının (%23,39) sahip olduğu tespit edilmiştir. Karışım numunesi çözünür madde fraksiyonu, selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları sırasıyla %46,86, %26,40, %14,45 ve %12,28 bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar karışım numunesinin %26,40 selüloz içeriği ile selüloz parçalanması sonucunda glukoz ağırlıklı bir yapıya sahip olacağını ve %12,28 lignin içeriği ile de enzimatik aktivitelere karşı daha az dirençli olduğunu göstermektedir. Domates atıklarının düşük lignin içeriğine (%10,62) sahip olması ve domatesin karışım numunesinde ağırlıkça % 61,71 oranında bulunması karışım numunesi lignin içeriğinin düşük olmasının nedenidir. Çizelge 4.2'de literatürde ön arıtım için kullanılan bazı atıkların selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri özetlenmiştir. Çizelge 4.2'den görüleceği üzere patates kabuğu, pirinç samanı, mısır koçanı ve mısır lifinin selüloz içerikleri sırasıyla %55,25, %33,40, %38,70 ve %13'dür. Sera atıkları karışım numunesi selüloz içeriği literatürde verilen atıklarda mevcut selüloz içeriği aralığındadır.

Çizelge 4.2. Literatürde yer alan bazı atıkların selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri

Materyal	**Selüloz (%)**	**Hemiselüloz (%)**	**Lignin (%)**	**Kaynak**
Pirinç samanı	33,40	28,20	7,40	He vd 2008
Mısır koçanı	37,50	30,00	8,40	Zheng vd 2009, Li vd 2009
Mısır koçanı	38,70	21,70	19,30	Chen vd 2009
Patates kabuğu	55,25	11,71	14,24	Lenihan vd 2009
Mısır lifi	13,00	38,80	7,50	Noureddini ve Byun 2010

Elementel analiz (% C, H, N ve S) sonuçları incelendiğinde; en yüksek karbon (%C) içerikleri %37,77 ve %37,35 değerleriyle patlıcan ve biber atıklarında, en düşük karbon içeriği ise salatalık atıklarında (%31,09) tespit edilmiştir. Karışım numunesi %C, %H ve %N miktarları sırasıyla %34,16 %5,03 ve %2,39 bulunmuştur. Lahoz vd (2007), biber, domates, salatalık, yeşil fasulye, kabak ve patlıcan atıkları karışımının %C, %H ve %N değerlerini %43,3, %5,74 ve %2,73 ölçmüştür. Wang vd (2009), lignoselülozik kökenli yaprak atıklarının %C, %H ve %N miktarlarını sırasıyla %40,30, %5,70 ve %1,4 olarak tespit etmiştir. Panichnumsin vd (2010) cassava bitkisinin %C, %H ve %N miktarlarını sırasıyla %40,2, %7,52 ve %0,19 ölçmüştür. Sera atıkları karışım numunesi %C miktarı atık yapısı ile ilişkili olarak düşük bulunmasına rağmen karışım numunesi elementel analiz sonuçları literatürde verilen lignoselülozik atıkların elementel analiz sonuçları ile uyumludur.

Karışım numunesi alt ve üst ısıl değer analiz sonuçları Çizelge 4.3'de sunulmuştur. Çizelge 4.3'den görüleceği üzere kurutulmuş sera atıkları karışım numunesi alt ve üst ısıl değerleri sırasıyla 3142 ve 3378 kcal/kg olarak tespit edilmiştir. Bu değerler Demirbaş (2008) tarafından belirtilen değerlerle uyum içerisindedir.

Çizelge 4.3. Karışım numunesi alt ve üst ısıl değer analiz sonuçları

Analiz	**Orijinal Numune**	**Kuru Numune**
Alt ısıl değer (kcal/kg)	2265	3142
Üst ısıl değer (kcal/kg)	2582	3378

Birlikte anaerobik parçalanabilirlik deneylerinde kullanılan diğer atık türü ise evsel atıksu arıtma tesisinden alınan arıtma çamurudur. Arıtma çamuru numunesinin karakterizasyonunun belirlenmesinde; TKM, UKM, KOİ, çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ), TOK, TKN, toplam çŞeker, toplam çİndirgen şeker, protein, yağ, selüloz, hemiselüloz, lignin, çözünmüş madde fraksiyonu, elementel kompozisyon (C, H, S ve N) ile alt ve üst ısıl değer analizleri yapılmıştır. Hurma AAT'den alınan arıtma çamuru numunesinin karakterizasyon analiz sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4'den görüleceği üzere, Hurma AAT beltfiltre çıkışından alınan arıtma çamuru TKM ve UKM değerleri sırasıyla 165,01 gTKM/kgNumune (%16,50) ve 117,76 gUKM/kgNumune (%11,76) olarak bulunmuştur. Dubrovskis vd (2010) kentsel atıksu arıtma tesisi dekantör çıkışından alınan arıtma çamuru numunesinin TKM ve UKM değerlerini sırasıyla %13,8 ve %11,8 olarak bulmuşlardır. Corti vd (2007), organik atıklarla atıksu arıtma tesisinde oluşan çamurlarının birlikte anaerobik parçalanabilirliğini değerlendirdikleri çalışmalarında arıtma çamuru numunesinin TKM ve UKM değerlerini sırasıyla 28,9 g/kg ve 9,4 g/kg ölçmüşlerdir.

Çizelge 4.4. Arıtma çamuru karakterizasyon analiz sonuçları

Analiz		**Birim**	**Arıtma Çamuru**
TKM		(g/kgNumune)	165,01
UKM		(g/kgNumune)	117,76
TKN		(mg/grUKM)	467,26
Toplam Fosfor		(mgP/grUKM)	36,14
Toplam KOİ		(mg/grUKM)	17948,71
çKOİ		(mg/grUKM)	829,23
Protein		(mgPro/grUKM)	1174,17
Toplam çŞeker		(mgGlukoz/gUKM)	727,73
çİndŞeker		(mg/gUKM)	833,96
Yağ		(%)	0,58
Çözünür Madde Fraksiyonu		(%)	53,37
Hemiselüloz		(%)	22,27
Selüloz		(%)	6,32
Lignin		(%)	18,04
Elementel Analiz	Karbon (C)	(%)	43,43
	Hidrojen (H)	(%)	6,14
	Azot (N)	(%)	6,84
	Kükürt (S)	(%)	0,71

Çizelge 4.4'den görüleceği üzere arıtma çamuru numunesinin toplam KOİ değeri 17832,88 mgKOİ/gUKM ve çKOİ değeri ise 809,23 mgKOİ/gUKM olarak ölçülmüştür. Heo vd (2003), Babel vd (2009) ve Rizk vd (2009) arıtma çamuru toplam KOİ değerini sırasıyla 35500 mg/L, 20393 mg/L ve 13145 mg/L olarak ölçmüşlerdir.

Çizelge 4.4'den görüleceği üzere arıtma çamuru numunesi toplam Kjeldahl azot değeri 467,26 mgTKN/gUKM (%5,5) ve toplam fosfor değeri 36,14 mgP/gUKM olarak tespit edilmiştir. Literatürde arıtma çamuru TKN değerleri % 3,73-7,81 aralığında değişmektedir (Rizk vd 2007, Babel vd 2009). Ölçülen değerler literatürde verilen değerlerle uyum içerisindedir.

Arıtma çamuru numunesi protein miktarı 1174,17 mgPro/gUKM ölçülmüştür. Kolar vd. (2008) arıtma çamurunda protein miktarını %13,48 olarak bulmuştur. Mottet vd (2010) beş farlı atık aktif çamur numunesinin protein içeriğini 340-470 mgProtein/g UKM aralığında ölçmüştür. Hurma AAT arıtma çamuru protein miktarı Motted vd (2010) tarafından verilen protein miktarından yüksektir.

Arıtma çamuru numunesi çİndŞeker ve toplam çŞeker değerleri sırasıyla 833,96 mg çİndŞeker/gUKM ve 727,73 mgGlu/gUKM olarak tespit edilmiştir. Mottet vd (2010) beş farlı atık aktif çamur numunesinin çŞeker değerini 170-300 mgGlu/gUKM aralığında ölçmüştür. Hurma AAT arıtma çamuru çŞeker miktarı Motted vd (2010) tarafından ölçülen çŞeker miktarından yüksektir.

Arıtma çamuru numunesinde mevcut yağ miktarı %0,58 (5,8 mg/grUKM) olarak ölçülmüştür. Chen (2005) son çökeltme tankından alınan arıtma çamurunda yağ miktarının 0,003-0,006 arasında değişim gösterdiği belirtmiştir Kolar vd. (2008) ön çökeltim havuzu arıtma çamurunda petrolyum eter ile ekstrakte olabilen yağ miktarını %8,60 bulmuştur. Mottet vd (2010) beş farlı atık aktif çamur numunesinin yağ miktarını 0-90 mg/gUKM aralığında ölçmüştür.

Arıtma çamurunda mevcut selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon değerleri sırasıyla %6,32, %22,27, %18,04 ve %53,37 olarak ölçülmüştür. Yousif ve Abdalla (2009), arıtma çamurunda selüloz, hemiselüloz ve lignin değerlerini sırasıyla %6,97, %32,9 ve %26,1 olarak bulmuşlardır. Hurma AAT arıtma çamurunda ölçülen selüloz değeri Yousif ve Abdalla (2009) tarafından ölçülen sellüloz değeri ile uyum içerisindedir. Hemiselüloz ve lignin değerleri ise Yousif ve Abdalla (2009) tarafından ölçülen değerlerden düşük olmakla birlikte aynı eğilimi sergilemektedir. Mottet vd (2010) beş farklı atık aktif çamur numunesinin çözünür madde fraksiyon, hemiselüloz, selüloz ve lignin değerleri sırasıyla %55-73, % 10-24, %5-19 ve %5-15 aralıklarında ölçmüştür. Hurma AAT arıtma çamuru selüloz, hemiselüloz, lignin ve çözünür madde fraksiyon değerleri Motted vd (2010) tarafından ölçülen değerler aralığındadır.

Arıtma çamuru %C, %H, %N ve %S değerleri sırasıyla %43,43, %6,14, %6,84 ve %0,71 bulunmuştur. Heo vd. (2003) ve Kim vd (2003) arıtma çamurunda %C, %H, %N ve %S değerlerini sırasıyla %38,75, %5,39,%6,69, %0,96 ve %24,4, %3,4, %3,9, % 0,7 tespit etmişlerdir. Lahoz vd (2007) ise ön çöktürme tankı çamuru %C, %N ve %H değerlerini sırasıyla %42,7, %3,46 ve % 6,75 ölçmüştür. Hurma AAT arıtma çamuru numunesi elementel analiz sonuçları Heo vd (2003) tarafından bulunan sonuçlar ile uyum içerisindedir.

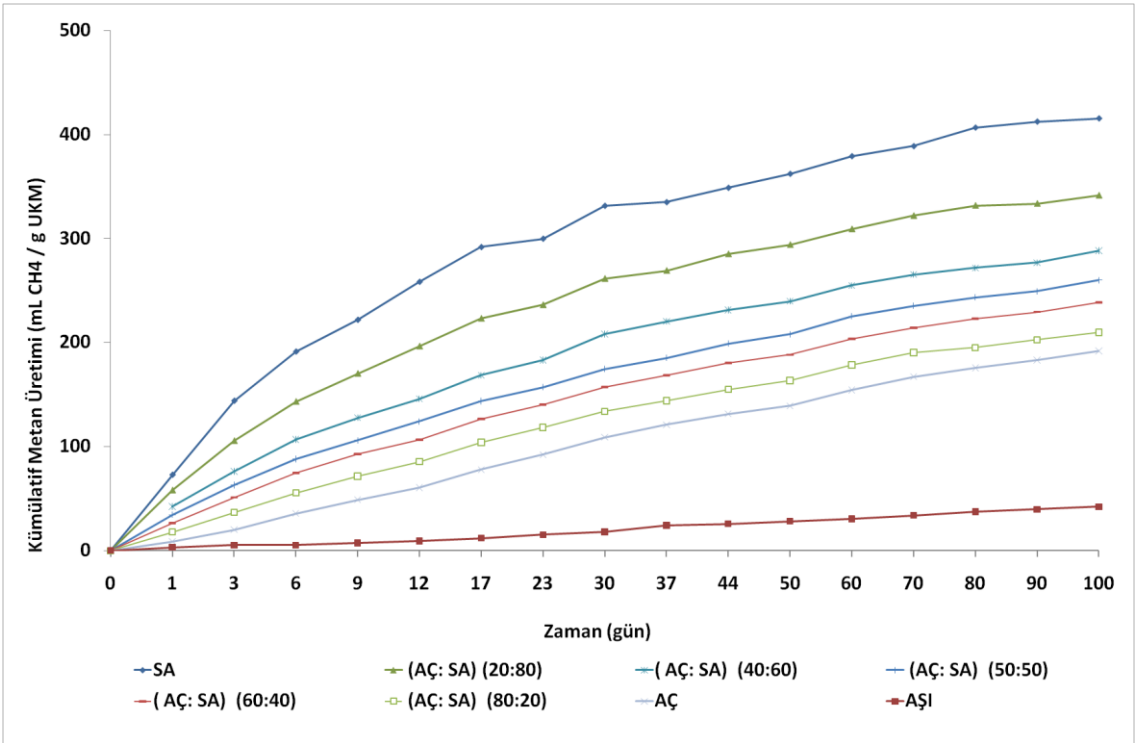
Arıtma çamuru alt ve üst ısıl değer analiz sonuçları Çizelge 4.5'de verilmiştir. Çizelge 4.5'den görüleceği üzere arıtma çamuru orijinal numune alt ve üst ısıl değerleri sırasıyla 3822 ve 4116 kcal/kg olarak ölçülmüştür. Lee ve Bae (2009), pelet arıtma çamurunun üst ısıl değerini 3140 kcal/kg ve alt ısıl değerini 1480-2170 kcal/kg olarak tespit etmiştir. Hurma AAT alınan arıtma çamuru alt ve üst ısıl değerleri Lee ve Bae (2009) tarafından tespit edilen değerlerden yüksektir.

Çizelge 4.5. Arıtma çamuru alt ve üst ısıl değer analiz sonuçları

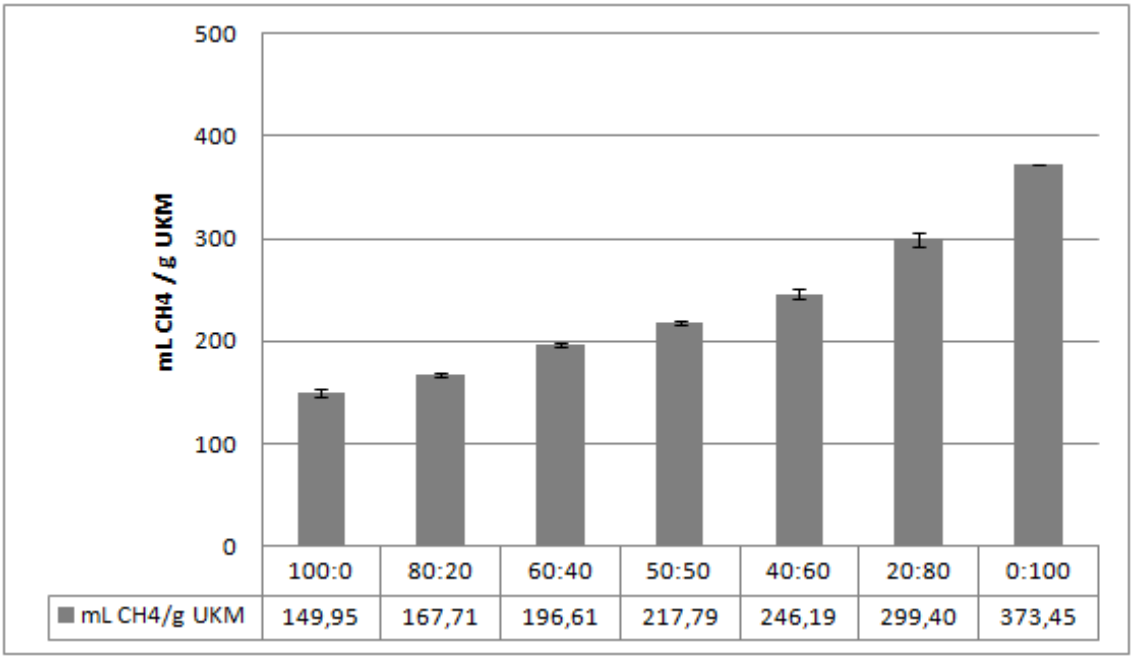
Analiz	Orijinal Numune	Kuru Numune
Alt Isıl Değer (kcal/kg)	3822	3949
Üst Isıl Değer (kcal/kg)	4116	4234

4.2. Arıtma Çamuru ve Sera Atıklarının Birlikte Anaerobik Parçalanabilirliği

Arıtma çamuru (AÇ) ile lignoselülozik kökenli sera atıklarının (SA) birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin değerlendirilmesi amacıyla UKM değerleri temelinde atıklar (AÇ:SA) ağırlık bazında 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 oranlarında karıştırılarak karışım numuneleri hazırlanmış ve BMP testi yapılmıştır. BMP testi her numune için paralel çalışılmış ve test 100 gün sonunda bitirilmiştir. Numunelere ait BMP değerleri hesaplanırken aşının ürettiği metan miktarı numuneler tarafından üretilen metan miktarından çıkarılmış ve numunelerin BMP sonuçları $mLCH_4/gUKM$ cinsinden sunulmuştur. Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:SA) oranlarında karıştırılan numunelerin normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ise Şekil 4.2'de sunulmuştur. Şekil 4.2'den görüleceği üzere, 373,45 $mLCH_4/gUKM$ değeriyle en yüksek metan miktarı sera atıklarından ve 149,95 $mLCH_4/gUKM$ değeriyle en düşük metan miktarı arıtma çamurundan elde edilmiştir. Sera atıkları metan üretim potansiyelinin arıtma çamuru metan üretim potansiyelinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Arıtma çamuruna ilave edilen sera atığı miktarı arttıkça elde edilen metan miktarı da artış göstermiştir. Lignoselülozik kökenli sera atıkları ilavesi arıtma çamurunun anaerobik parçalanabilirliğini zenginleştirmektir. 20:80 (AÇ:SA) oranında karıştırılan numuneden üretilen metan miktarı 299,40 $mLCH_4/gUKM$ değeriyle karışım oranları içerisinde en yüksek değerdir.



Şekil 4.1. Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi



Şekil 4.2. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:SA) oranlarında karıştırılan numunelerin (Arıtma çamuru ve ham sera atıkları) normalize edilmiş kümülatif metan miktarları

Misi ve Foster (2001), Kim vd (2003), Heo vd (2003) ve Komatsu vd (2007) arıtma çamurundan üretilen metan miktarını sırasıyla 130, 116, 165 ve 253 $mLCH_4/gUKM$ olarak bulmuşlardır. Mottet vd (2010) beş farklı atık aktif çamur numunesinin termofilik koşullarda BMP değerini 206 – 427 $mLCH_4/gUKM$ aralığında bulmuştur. Mottet vd (2010), makroskopik (çözünmüş organik karbon ve KOİ/TOK oranı) ve biyokimyasal (karbonhidrat, protein ve yağ miktarı) karakterizasyonun çamur yapısı hakkında bilgi sağladığını ve anaerobik parçalanabilirlik tahmininde bu parametrelerin önemli parametreler olduğunu belirtmişlerdir. Hurma AAT'den alınan arıtma çamuru BMP değeri Misi ve Foster (2001), Kim vd (2003) ve Heo vd (2003) tarafından bulunan değerlere yakın olmasına rağmen, Mottet vd (2010) tarafından tespit edilen aralığın altındadır. BMP sonuçlarındaki farklılığın arıtma çamuru karakterlerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde domates, salatalık, biber, patlıcan ve kabak sebzelerinin kök, gövde, yaprak ve meyve bölümlerinden oluşan toplam atıkların biyokimyasal metan potansiyelinin tespit edildiği herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bununla birlikte, Lahoz vd (2007) biber, domates, salatalık, yeşil fasulye, kabak ve patlıcan sebzelerinden oluşan karışım atığının metan üretim potansiyelini araştırmışlardır. 40 gün süren BMP testi sonunda meyve-sebze atıklarından 0,043 L/kgUKM metan üretilmiştir. Rao vd (2000), marketlerden, evlerden ve otellerden toplanan meyve sebze atıklarının biyogaz üretim potansiyelini tespit etmiştir. Ortam sıcaklığında 240 gün süren BMP testi sonunda meyve ve sebze atıklarından üretilen nihai biyogaz verimi 0,564 $m^3/kgUKM$ olarak bulunmuştur. Biyogaz içerisinde %70 CH_4 bulunduğu bildirilmiştir. Bu durumda meyve sebze atıklarından üretilen metan miktarı 0,395 L CH_4/g UKM'dir. Gunaseelan (2007), mango kabukları, muz kabukları, mandalin kabukları, ananas kabukları, greyfurt kabukları, soğan kabukları, patates kabukları, lahana yaprakları, lahana kökleri, turp yaprakları ve havuç yapraklarının nihai metan verimlerini sırasıyla 0,373-0,523, 0,314-0,486, 0,357, 0,420, 0,350, 0,400, 0,267, 0,309, 0,291, 0,293, 0,390 ve 0,241 $L/UKM_{eklenen}$ olarak tespit etmiştir. Sonuç olarak, domates, salatalık, biber, patlıcan ve kabak sebzelerinin kök, gövde, yaprak ve meyve bölümlerinden oluşan toplam atıkların ölçülen biyokimyasal metan potansiyeli değerinin literatürde tespit edilen değerler arasında olduğu gözükmektedir.

Literatürde, domates, salatalık, biber, patlıcan ve kabak sebzelerinin kök, gövde, yaprak ve meyve bölümlerinden oluşan toplam atıkların, evsel atıksu tesisi arıtma çamurları ile birlikte eş zamanlı olarak anaerobik parçalanabilirliğinin değerlendirildiği ve BMP'nin tespit edildiği bir çalışma mevcut değildir. Bununla birlikte arıtma çamurlarının metan potansiyellerinin geliştirilmesi amacıyla meyve ve sebze atıkları ile birlikte anaerobik parçalanabilirliğin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Lahoz vd (2007) biber, domates, salatalık, yeşil fasulye, kabak ve patlıcan sebzelerinden oluşan karışım atıklarına arıtma çamuru ilave ederek atıkların birlikte anaerobik parçalanabilirliğini incelemiştir. Bu çalışmada atıkların sadece meyveleri kullanılmış, kök, gövde ve yaprak kısımları kullanılmamıştır. Birinci grup deneylerde biber, domates, salatalık, yeşil fasulye, kabak ve patlıcan sebzelerinden oluşan atıklara %15-90 aralığındaki oranlarda arıtma çamuru ilave edilmiş ve 40 gün sonunda metan üretim miktarları 0,043 – 12,1 $mLCH_4$/gUKM aralığında bulunmuştur. İkinci grup deneylerde pH kontrolü amacıyla $NaHCO_3$ kullanılmıştır. Biber, domates, salatalık, yeşil fasulye, kabak ve patlıcan sebzelerinden oluşan atıklara %50-80 oranlarında arıtma çamuru ve 4-16 mg/gUKM $NaHCO_3$ ilave edilmiştir. 100 -155 gün süren BMP testleri sonucunda metan üretim miktarları 10.8 – 100 $mLCH_4$/gUKM aralığında tespit edilmiştir. En yüksek metan üretimi 89,8 $mLCH_4$/gUKM değeriyle %50 arıtma çamuru ve %50 biber, domates, salatalık, yeşil fasulye, kabak ve patlıcan sebzelerinden oluşan karışım numunesinden elde edilmiştir. Bu karışıma ayrıca 10 mg/gUKM $NaHCO_3$ ilave edilmiştir.

Anhuradha vd (2007), patlıcan, lahana, havuç, patates, balkabağı ve domatesten oluşan sebze atıkları karışımı ile arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanabilirliğini değerlendirmiştir. Bu çalışmada da atıkların sadece meyveleri kullanılmış, kçk, gövde ve yaprak kısımları kullanılmamıştır. Ağırlıkça 75:25 olacak şekilde sebze atıkları ve arıtma çamuru karışım numunesi hazırlanmış ve biyogaz üretim potansiyeli tespit edilmiştir. Çalışmada arıtma çamurundan 0,374 $mLCH_4/grUKM_{giderilen}$ elde edilirken, sebze atıkları ve arıtma çamurunun birlikte anaerobik parçalanmasından 0,676 $mLCH_4/grUKM_{giderilen}$ üretilmiştir. En yüksek metan verimi ise sadece sebze atıklarından 0,760 $mLCH_4/grUKM_{giderilen}$ elde edilmiştir.

Callaghan vd (2002), sığır gübresine ağırlıkça %20, 30, 40 ve 50 oranlarında meyve-sebze atığı ilave etmiş ve atık karışım numunelerinden üretilen metan miktarlarını incelemiştir. Meyve-sebze atıklarının oranının %20'den %50'ye arttırılması ile metan üretimi 0,23 m^3CH_4/kgUKM değerinden 0,45 m^3CH_4/kgUKM değerine yükselmiştir. Yapılan çalışma ile reaktördeki meyve sebze oranı artıkça özgül metan üretiminin arttığı belirtilmiştir.

Kim vd (2003) arıtma çamuruna ağırlıkça %20, 50 ve 80 oranlarında mutfak atığı ilave etmiş ve atık karışım numunelerinin metan üretimini değerlendirmiştir. Arıtma çamuruna ilave edilen mutfak atığının miktarı arttıkça üretilen metan miktarının arttığı tespit edilmiştir. Sadece arıtma çamurundan 116 mLCH_4/gUKM elde edilirken, arıtma çamuruna %20, 50 ve 80 oranında ilave edilen mutfak atıkları ile oluşturulan karışım numunelerinden sırasıyla 157, 215 ve 257 mLCH_4/gUKM üretilmiştir. Callaghan vd. (2002), Kim vd (2003) ve Anhuradha vd (2007) çalışmaları ile uyumlu olarak bu çalışmada da arıtma çamuruna sera atıklarının ilave edilmesiyle üretilen metan miktarı artmıştır.

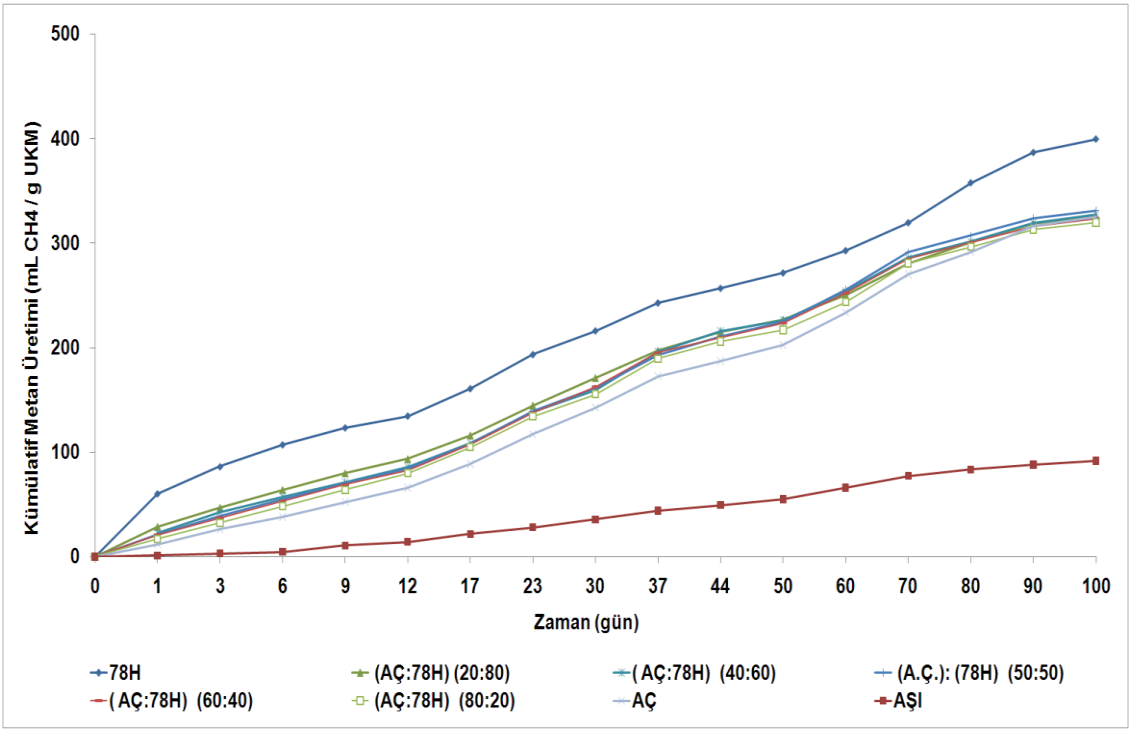
4.3. Arıtma Çamuru ve Termokimyasal Ön Arıtım Prosesleri ile Muamele Edilen Sera Atıklarının Birlikte Anaerobik Parçalanabilirliği

Lignoselülozik kökenli sera atıklarının anaerobik parçalanabilirliğini zenginleştirmek amacıyla atıklara termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal - NaOH ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtım uygulanmıştır. Termokimyasal ön arıtımla muamele edilen sera atıkları arıtma çamurları ile ağırlıkça %20, 40, 50, 60, 80 ve 100 oranlarında karıştırılarak karışım numuneleri hazırlanmıştır. Karışım numunelerinin metan üretim potansiyelinin değerlendirilmesi için 35°C'de BMP testi yapılmıştır. BMP testi her numune için paralel çalışılmış ve test 100 gün sonunda bitirilmiştir. Numunelerin BMP değerleri hesaplanırken normalizasyon yapılmış ve numunelerin ürettiği metan miktarından aşının ürettiği metan miktarı çıkarılmış ve numunelerin BMP sonuçları mL CH_4/gr UKM cinsinden sunulmuştur.

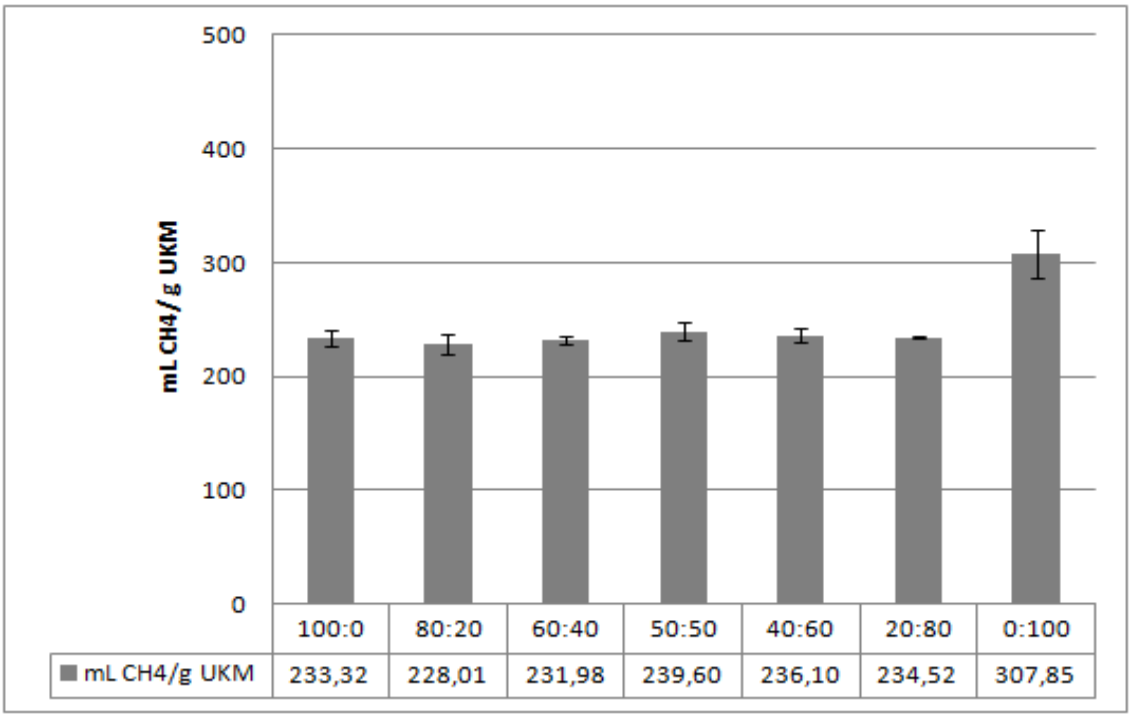
4.3.1. Arıtma çamuru ve termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliği

Sera atıklarından metan üretim veriminin arttırılması amacıyla anaerobik parçalanma öncesi atıklara termal – H_2SO_4 ön arıtım uygulanmıştır. Maksimum BMP için Design Expert programı tarafından sera atıklarının 78°C reaksiyon sıcaklığı, %2,37 katı madde miktarı, % 0 H_2S0_4 konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilmesi önerilmiştir (Us 2010). Önerilen proses koşullarında sera atıkları muamele edilmiş ve muamele edilen numune 78H olarak isimlendirilmiştir. 78°C reaksiyon sıcaklığı, %2,37 katı madde miktarı, % 0 H_2SO_4 konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 78H numunesi arıtma çamurları ile 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:78H) oranlarında karıştırılmış ve birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri BMP testi ile değerlendirilmiştir. Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi Şekil 4.3'de verilmiştir. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:78H) oranlarında karıştırılan numunelerin normalize edilmiş kümülatif metan miktarları ise Şekil 4.4'de sunulmuştur.

Şekil 4.3'den görüleceği üzere termal-H_2SO_4 ile muamele edilen sera atıklarının kullanıldığı numune (0:100) dışındaki 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 100:0 karışım oranlarının kullanıldığı numuneler BMP testi süresince benzer artış eğilimini sergilemişlerdir. 78°C'de termal ön arıtımla ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamuru anaerobik parçalanabilirliğini zenginleştirmediği Şekil 4.3'den görülebilmektedir.



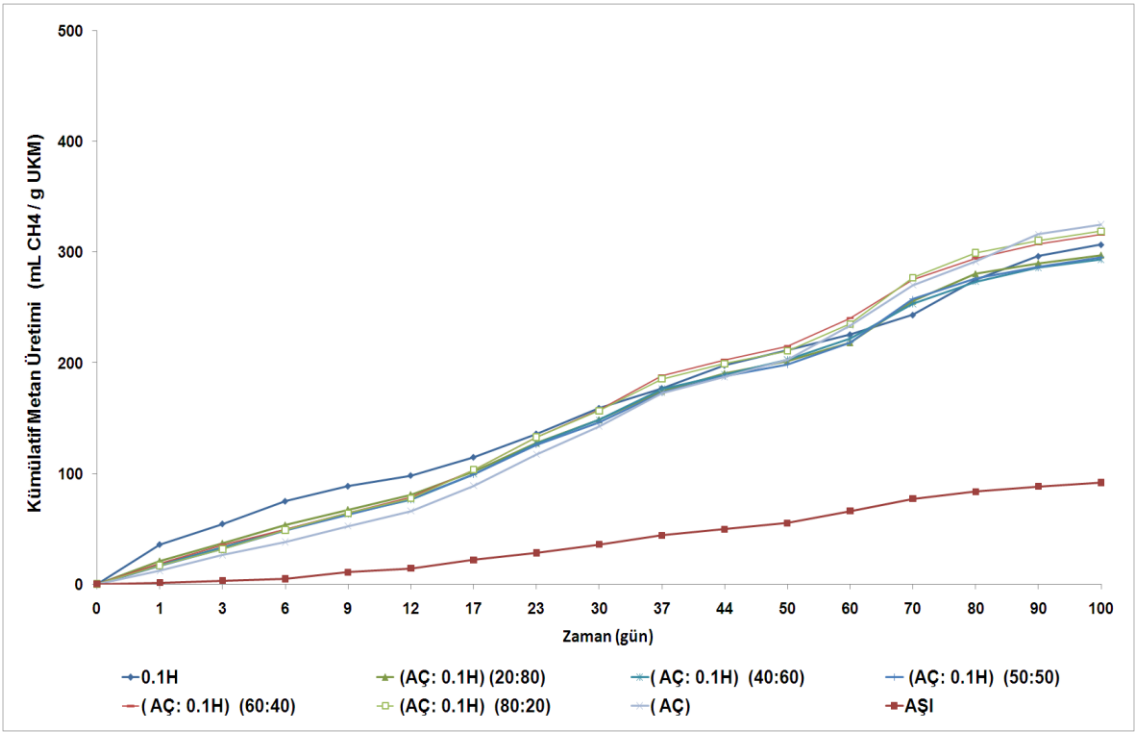
Şekil 4.3. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 78H) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi



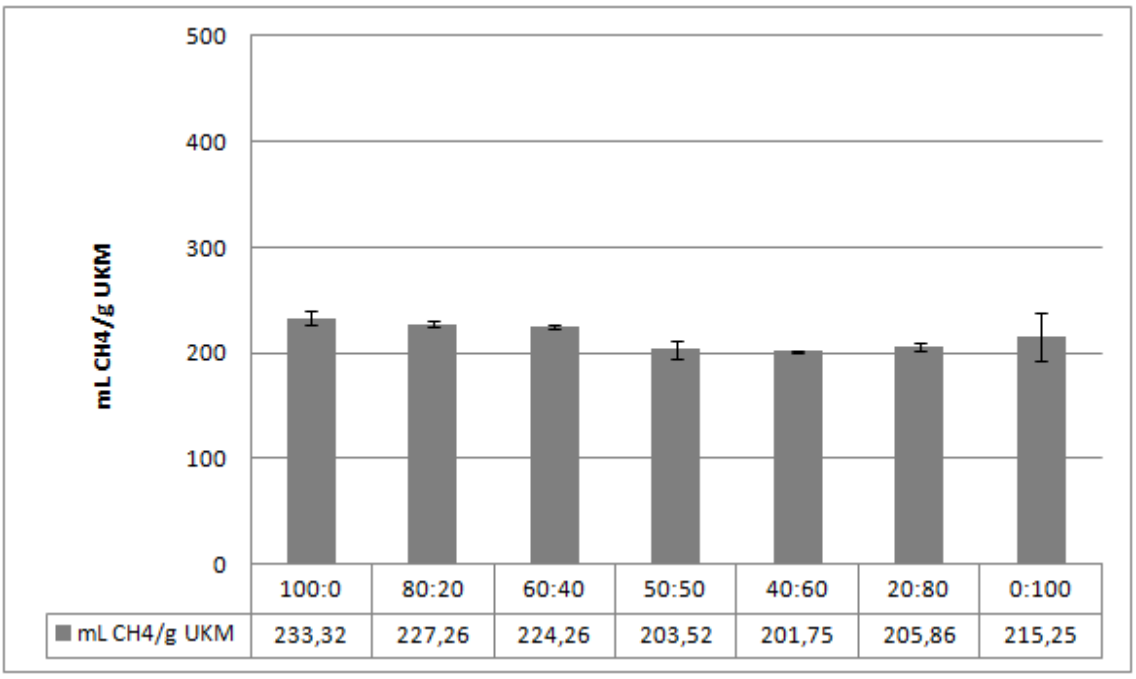
Şekil 4.4. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:78H) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 78H) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları

Şekil 4.4'ten görüleceği üzere en yüksek metan miktarı 307,85 $mLCH_4$/gUKM değeri ile 78H numunesinden elde edilirken, en düşük metan miktarı 228,01 $mLCH_4$/gUKM değeri ile arıtma çamuru ve 78H numunesinin 80:20 karışım oranından elde edilmiştir. Karışım numuneleri içerisinde en yüksek metan üretimi 239,60 $mLCH_4$/gUKM değeri ile arıtma çamuru ve 78H numunesinin 50:50 karışım oranından elde edilmiştir. Şekil 4.4'den de görüleceği üzere arıtma çamuruna, 78H numunesinin ilave edilmesi ile üretilen metan miktarında önemli bir farklılık gözlenmemiştir.

Maksimum çKOİ, çİndŞeker ve BMP için Design Expert programı tarafından sera atıklarının 60°C reaksiyon sıcaklığı, %2,37 katı madde konsanstrasyonu, % 0,1 H_2SO_4 konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilmesi önerilmiştir (Us 2010). Önerilen proses koşullarında sera atıkları muamele edilmiş ve muamele edilen numune 0,1H (60°C - %2,37 KM - %0,1 H_2SO_4 - 0 rpm - 1 saat) olarak isimlendirilmiştir. 60°C reaksiyon sıcaklığı, %2,37 katı madde miktarı, % 0,1 H_2S0_4 konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 0,1H numunesi arıtma çamurları ile 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:0,1H) oranlarında karıştırılmış ve birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri BMP testi ile değerlendirilmiştir. Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi Şekil 4.5'de verilmiştir. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:0,1H) oranlarında karıştırılan numunelerin normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ise Şekil 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.5. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 0,1H) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi



Şekil 4.6. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:0,1H) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 0,1H) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları

BMP testinin ilk 17 gününde 0,1H numunesinden karışım numunelerine oranla daha fazla metan üretildiği, bununla birlikte BMP testinin ilerleyen günlerinde karışım numunelerine oranla 0,1H numunesinden üretilen metanın azaldığı Şekil 4.5'den görülmektedir. Arıtma çamuru ise BMP testinin 30. gününe kadar diğer numunelere oranla düşük metan üretimi sergilerken, BMP testinin ilerleyen günlerinde en fazla metan üretimi arıtma çamurundan elde edilmiştir.

Şekil 4.6'dan görüleceği üzere en yüksek metan üretimi 233,32 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile arıtma çamurundan elde edilirken, en düşük metan üretimi 201,75 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile arıtma çamuru ve 0,1H numunesinin 40:60 karışım oranından elde edilmiştir. Karışım oranları arasında en yüksek metan üretimi 227,26 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile 80:20 oranında karıştırılan numuneden elde edilmiştir Arıtma çamuruna 0,1H numunesinin ilave edilmesiyle metan üretimi azalmıştır. Metan üretimindeki azalmanın muhtemel nedeninin uygulanan ön arıtımda kullanılan asit konsantrasyonu ve sıcaklık etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

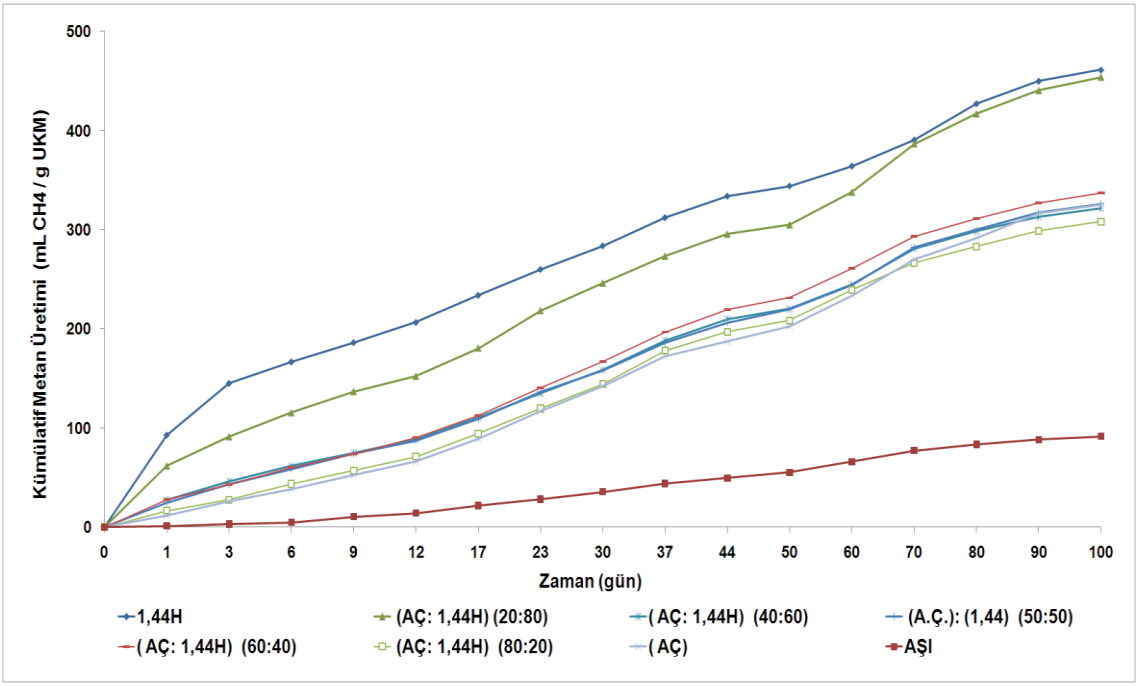
Ön arıtımda H_2SO_4 çözünür şekerlerin parçalanmasına ve özellikle fermentasyon aşamasında inhibisyona neden olabilen hidroksimetil furfural (HMF) ve furfural gibi yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır (Taharzadeh vd 1997). Ayrıca, metan üretiminin sülfatın indirgenmesiyle açığa çıkan H_2S'den inhibe olabileceği de Hendriks ve Zeeman (2009) tarafından bildirilmiştir.

Wang vd (2009) buğday samanına hidrojen peroksit (H_2O_2) ön arıtımı uygulayarak atıkların anaerobik parçalanabilirliğini değerlendirmiştir. Ham buğday samanından 261 $mLCH_4/gTKM$ elde edilirken, ön arıtım uygulanmış buğday samanından 232 $mLCH_4/gTKM$ elde edilmiştir. Ön arıtım uygulanmış buğday samanının ham numuneye göre düşük metan potansiyeline sahip olmasının uygulanan H_2O_2 ve sıcaklığın inhibitör bileşikleri (HMF, furfural) ortaya çıkarması ile metan üretiminin inhibe olmasından kaynaklabileceği belirtilmiştir. Çalışmada ön arıtım uygulanmış buğday samanı ile domuz gübresi atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin metan üretimine etkisi olmayacağı belirtilmiştir. Bununla birlikte

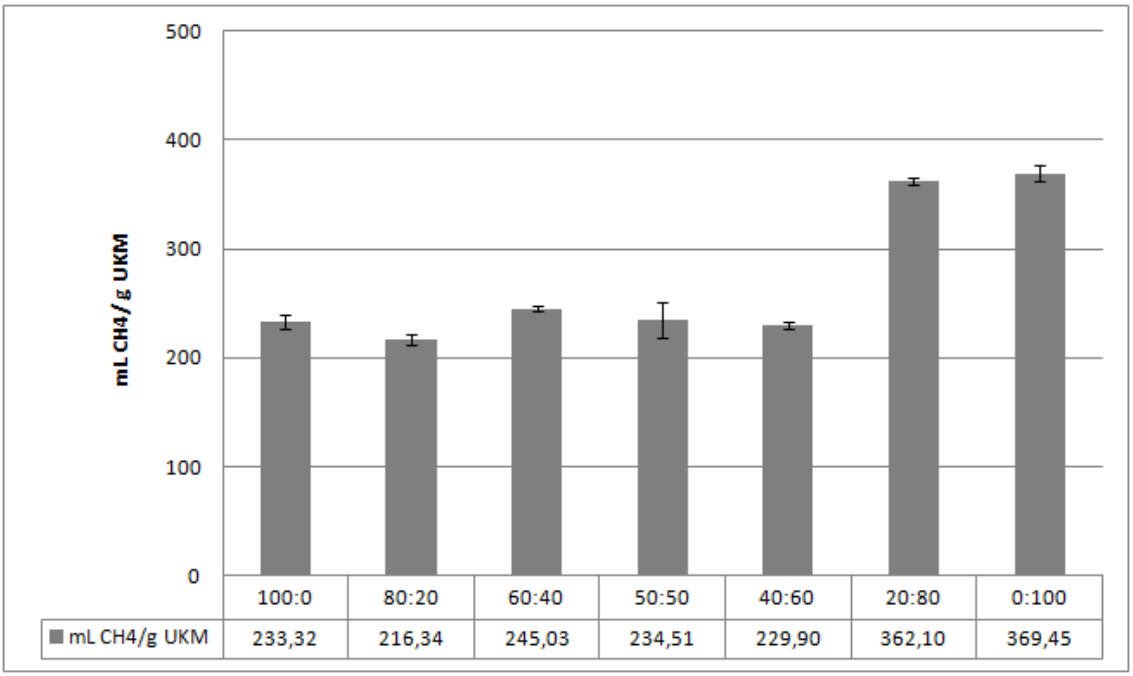
1:1 oranında ham buğday samanı ile domuz gübresi atıklarından üretilen metan miktarı ise 183 $mLCH_4/gTKM$ olarak bulunmuştur.

4.3.2 Arıtma çamuru ve termal - HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliği

Maksimum BMP için Design Expert programı tarafından sera atıklarının 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 1,44 HCl konsantrasyonu, 324 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilmesi önerilmiştir (Perendeci vd 2010). Önerilen proses koşullarında sera atıkları muamele edilmiş ve muamele edilen numune 1,44H (60°C - %5 KM - %1,44 HCl - 324 rpm - 1 saat) olarak isimlendirilmiştir. 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 1,44 HCl konsantrasyonu, 324 rpm karıştırma hızı, ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 1,44H numunesi arıtma çamurları ile 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:1,44H) oranlarında karıştırılmış ve birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri BMP testi ile değerlendirilmiştir. Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:1,44H) oranlarında karıştırılan numunelerin normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ise Şekil 4.8'de sunulmuştur.



Şekil 4.7. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 1,44H) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi

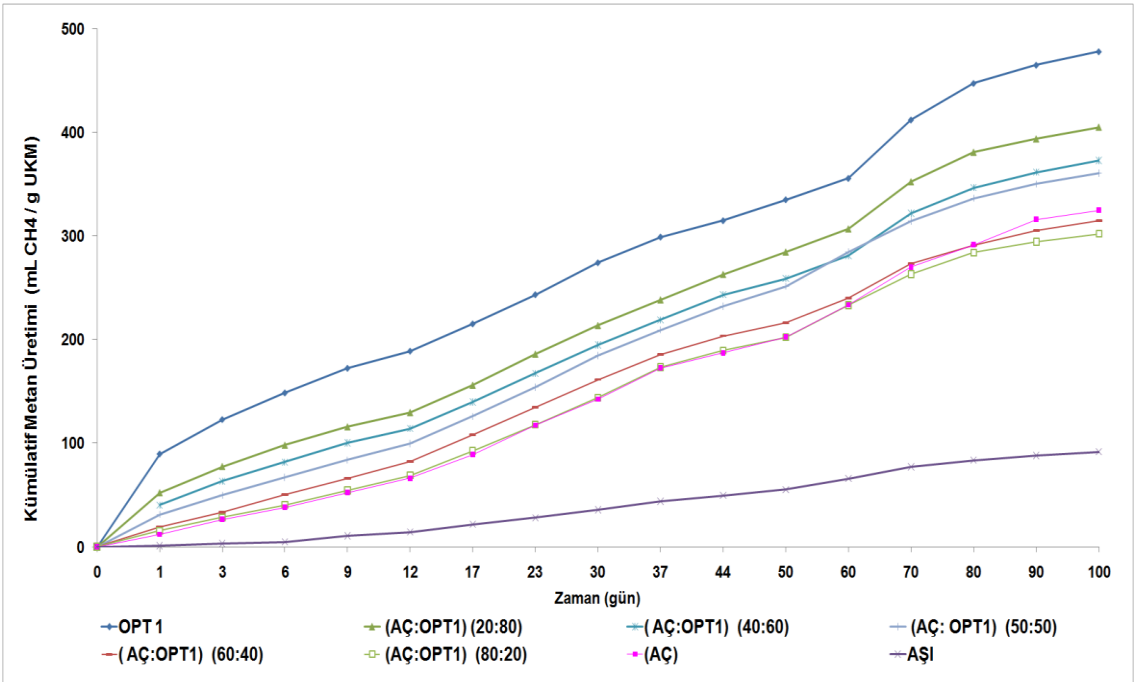


Şekil 4.8. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:1,44H) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 1,44H) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları

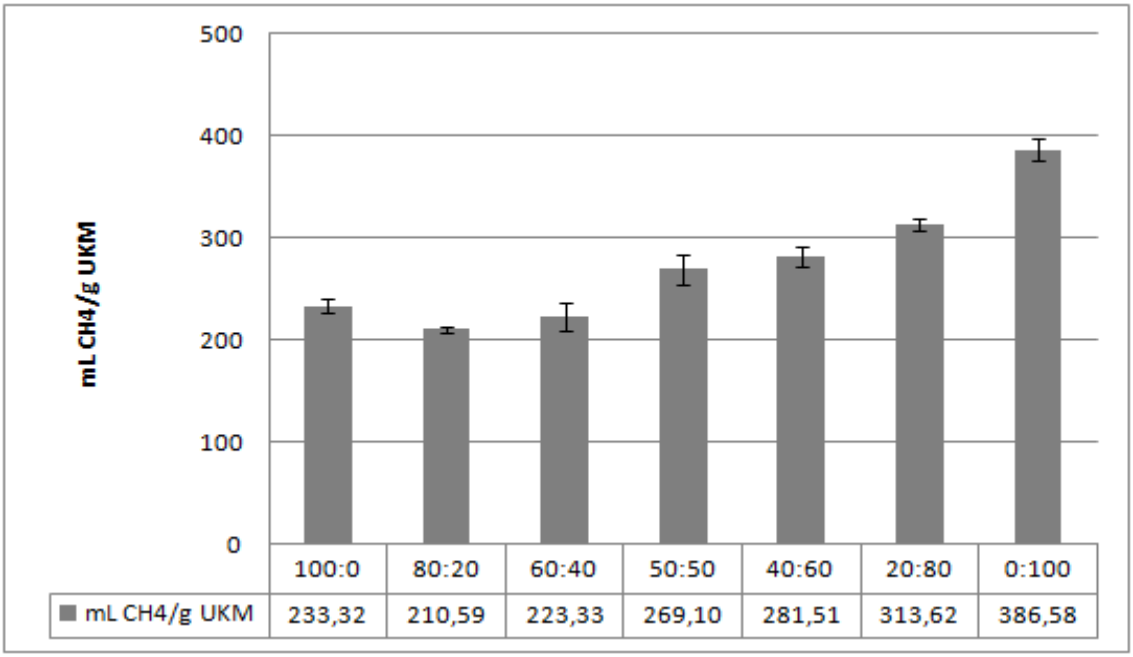
Şekil 4.7'den görüleceği üzere, BMP testinin 50. gününe kadar 1,44H ve 20:80 numunelerinin metan üretim miktarları arasında fark gözlenirken, BMP testinin 70. gününden sonra fark kapanmış ve metan üretim miktarları birbirine çok yaklaşmıştır.

En yüksek metan üretimi 369,45 $mLCH_4$/gUKM değeri ile 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 1,44 HCl konsantrasyonu, 324 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen numuneden elde edilmiştir. En düşük metan üretimi ise 216,34 $mLCH_4$/gUKM değeri ile arıtma çamuru ve 1,44H numunesinin 80:20 karışım oranından elde edilmiştir (Şekil 4.8). 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60 karışım oranlarına sahip arıtma çamuru ve 1,44H numunelerinden üretilen metan miktarları birbirine çok yakındır. Karışım oranları arasında en yüksek metan üretimi 362,10 $mLCH_4$/gUKM değeri ile 20:80 oranında karıştırılan numuneden elde edilmiştir. 20:80 oranında karıştırılan numuneden elde edilen kümülatif metan miktarı, arıtma çamurundan elde edilen metan miktarına oranla %55,2 daha fazladır.

Maksimum çKOİ, çİndŞeker ve BMP için Design Expert programı tarafından sera atıklarının 60°C reaksiyon sıcaklığı, % 0 HCl konsantrasyonu, %5 katı madde konsanstrasyonu, 500 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilmesi önerilmiştir (Perendeci 2010). Önerilen proses koşullarında sera atıkları muamele edilmiş ve muamele edilen numune OPT1 (60°C - %5 KM - %0 HCl - 500 rpm - 1 saat) olarak isimlendirilmiştir. 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 0 HCl konsantrasyonu, 500 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen OPT1 numunesi arıtma çamurları ile 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:OPT1) oranlarında karıştırılmış ve birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri BMP testi ile değerlendirilmiştir. Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi Şekil 4.9'da verilmiştir. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:OPT1) oranlarında karıştırılan numunelerin normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ise Şekil 4.10'da sunulmuştur.



Şekil 4.9. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve OPT1) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi



Şekil 4.10. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:OPT1) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve OPT1) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları

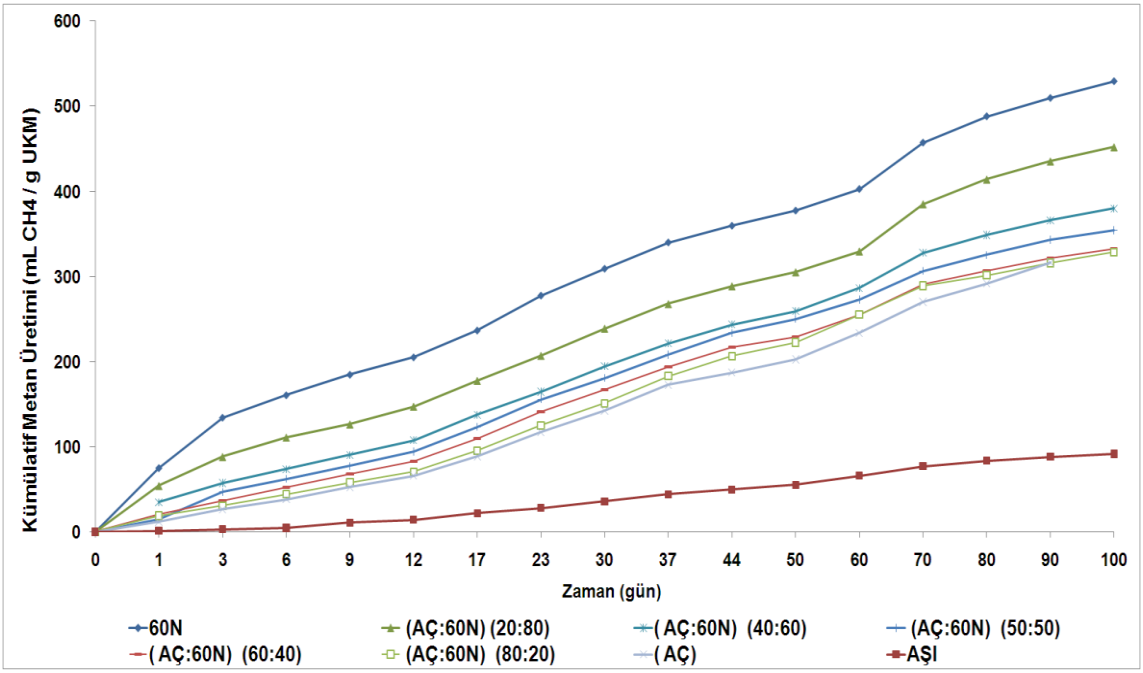
Arıtma çamuru, OPT1 numunesi ve 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 karışım oranlarına ait numunelerin metan üretimleri 60 güne kadar aynı eğilimi sergilemiştir. 60 günden sonra OPT1 numunesinde daha belirgin olmak üzere diğer numunelerde de metan üretim hızının arttığı Şekil 4.9'dan görülmektedir. Termal ön arıtım hemiselülozu çözünür hale getirmekte ve enzimlerin selüloza ulaşılabilirliğini arttırmaktır. 60.günden sonra parçalanamayan bileşiklerin parçalanmasıyla metan üretiminin arttığı düşünülmektedir. BMP testinin 60. gününe kadar arıtma çamuru ve 80:20 numunesinin metan üretim miktarları arasında fark gözlenmezken, BMP testinin 60.gününden sonra arıtma çamurunda az bir artış görülmüştür.

Şekil 4.10'dan görüleceği üzere en yüksek metan miktarı 386,58 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile OPT1 numunesinden elde edilmiştir. En düşük metan miktarı ise 210,59 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile arıtma çamuru ve OPT1 numunesinin 80:20 karışım oranından üretilmiştir. Arıtma çamuru ve termal-HCl ön arıtım uygulanmış sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliği değerlendirildiğinde; en yüksek metan üretimi 313,62 mL $CH_4/gUKM$ değeri ile arıtma çamuru ve OPT1 numunesinin 20:80 karışım oranından elde edilmiştir. Bu karışım oranından elde edilen metan miktarı arıtma çamurundan elde edilen metan miktarına oranla %34,4 daha fazladır. OPT1 numunesinin %50 ve daha fazla karışım oranlarında arıtma çamuruna eklenmesi ile üretilen metan miktarında arıtma çamuruna oranla artış olduğu tespit edilmiştir.

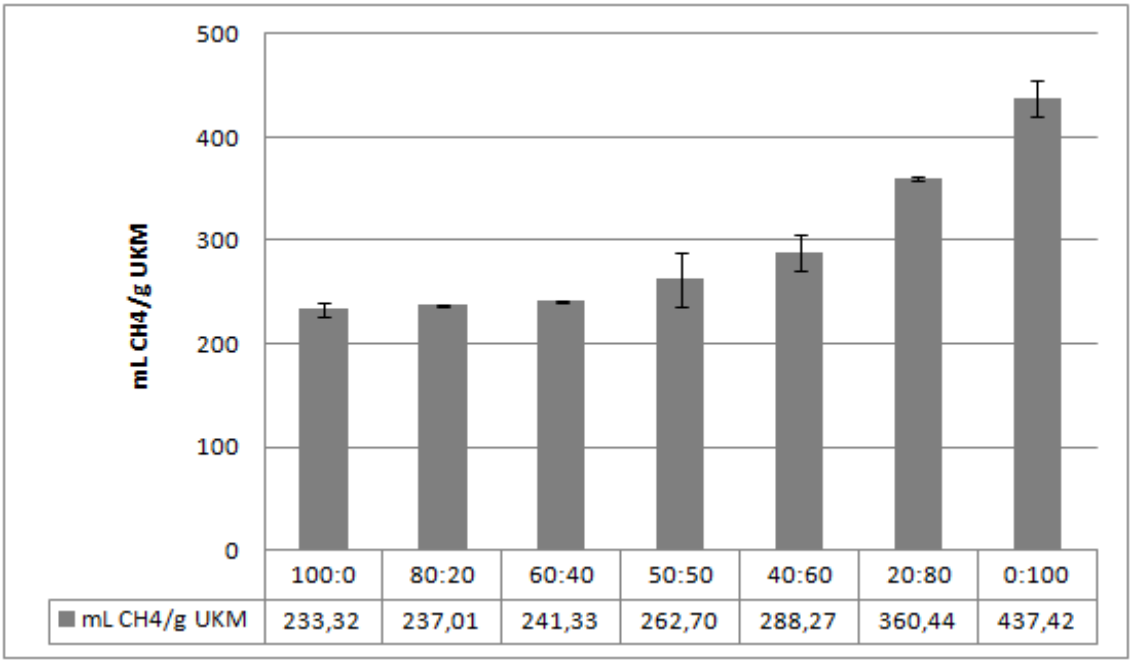
Panichnumsin vd (2010), cassava bitkisi küspesi ile domuz gübresinin UKM değerlerini temel alarak atıkları 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20 oranlarında karıştırmış ve beş farklı karışım numunesi hazırlamıştır. Cassava bitkisi küspesi ve domuz gübresinden sırasıyla 344 ve 362 $mLCH_4/gUKM$ elde edilirken, karışım oranları arasında en yüksek metan üretimi 391 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile cassava bitkisi küspesi ve domuz gübresi 20:80 karışım oranından elde edilmiştir.

4.3.3. Arıtma çamuru ve termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliği

Maksimum BMP için Design Expert programı tarafından sera atıklarının 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 0 NaOH konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilmesi önerilmiştir (Günerhan 2011). Önerilen proses koşullarında sera atıkları muamele edilmiş ve muamele edilen numune 60N (60°C - %5 KM - %0 NaOH - 0 rpm - 1 saat) olarak isimlendirilmiştir. 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 0 NaOH konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 60N numunesi arıtma çamurları ile 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:60N) oranlarında karıştırılmış ve birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri BMP testi ile değerlendirilmiştir. Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:60N) oranlarında karıştırılan numunelerin normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ise Şekil 4.12'de sunulmuştur.



Şekil 4.11. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 60N) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi



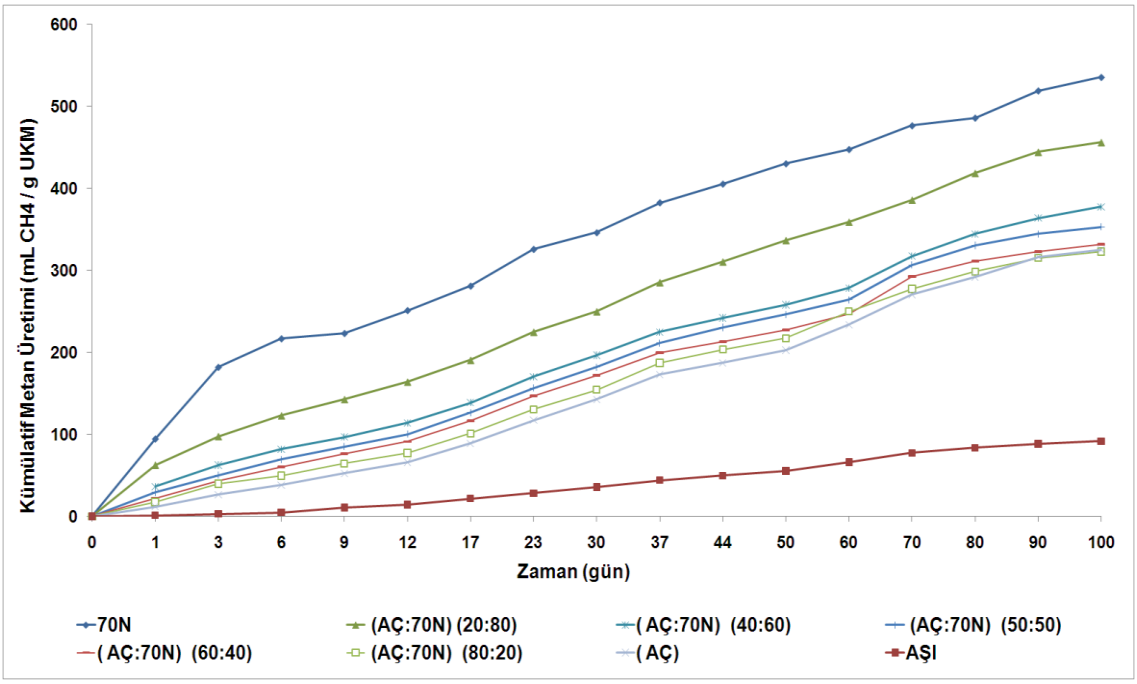
Şekil 4.12. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:60N) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 60N) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları

Şekil 4.11'den görüleceği üzere, 60N numunesi ve 50:50, 40:60, 20:80 karışım oranlarına ait numunelerin metan üretimleri 60 güne kadar aynı eğilim sergilemiştir. 60 günden sonra 60N ve 20:80 numunelerinde daha belirgin olmak üzere 50:50 ve 40:60 numunelerinde de metan üretim hızları artmıştır. Arıtma çamuru ve termal-HCl ön arıtımla muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde de gözlendiği üzere, termal-NaOH ön arıtımda sadece termal uygulamanın hemiselülozu çözünür hale getirerek enzimlerin selüloza ulaşılabilirliğini arttırdığı düşünülmektedir. Aynı şekilde, 60. günden sonra parçalanamayan bileşiklerin parçalanmasıyla metan üretiminin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, arıtma çamuru ve 80:20 (AÇ:60N) numunesi de BMP testi süresince aynı eğilimi sergilemişlerdir.

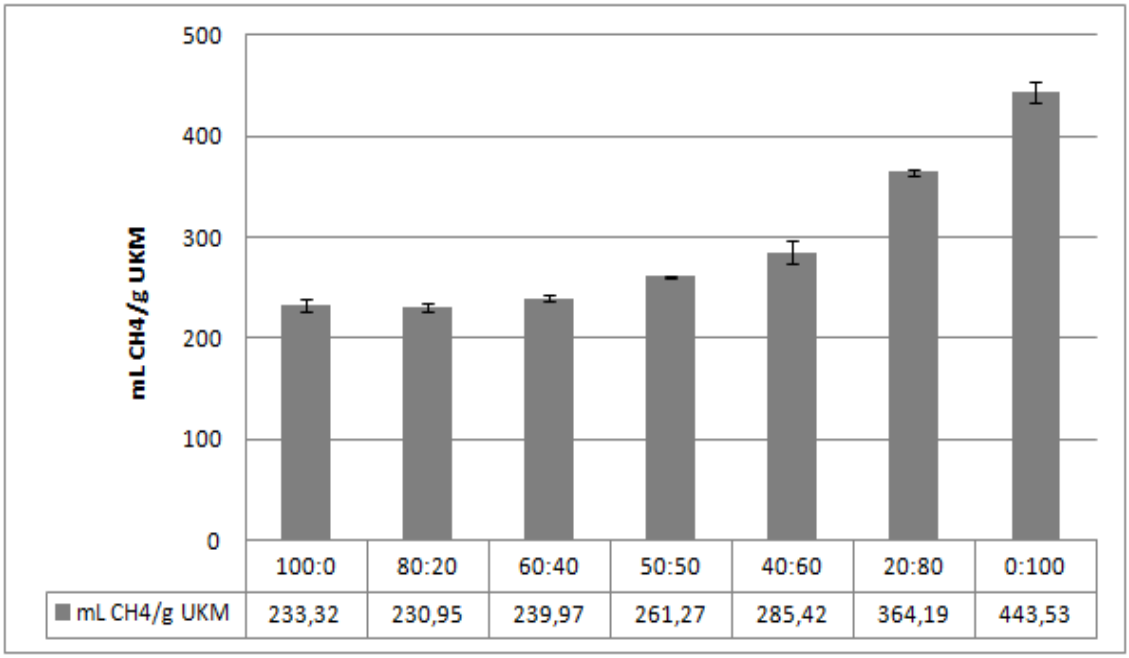
Şekil 4.12'den görüleceği üzere en yüksek metan üretimi 437,42 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile 60N numunesinden elde edilmiştir. En düşük metan üretimi ise 233,32 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile sadece arıtma çamurunun anaerobik parçalanmasından elde edilmiştir. Karışım numunelerinin metan üretim miktarları incelendiğinde; 360,44 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile en yüksek metan miktarı arıtma çamuru ve 60N numunesinin 20:80 karışım oranından üretilmiştir. Arıtma çamuruna ilave edilen 60N numunesinin

miktarı arttıkça üretilen metan miktarı da artış göstermektedir. Arıtma çamuru ve 60N numunesi 20:80 karışım oranından elde edilen metan miktarı arıtma çamurundan elde edilen metan miktarına oranla %54,5 daha fazladır. 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 0 NaOH konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen sera atıkları arıtma çamurunun anaerobik parçalanabilirliğini zenginleştirmektedir.

Maksimum çKOİ, çİndŞeker ve BMP için Design Expert programı tarafından sera atıklarının 70,98°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 0,23 NaOH konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilmesi önerilmiştir (Günerhan 2011). Önerilen proses koşullarında sera atıkları muamele edilmiş ve muamele edilen numune 70N (70,98°C - %5 KM - %0,23 NaOH - 0 rpm - 1 saat) olarak isimlendirilmiştir. 70°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 0,23 NaOH konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 70N numunesi arıtma çamurları ile 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:70N) oranlarında karıştırılmış ve birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri BMP testi ile değerlendirilmiştir. Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi Şekil 4.13'de verilmiştir. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:70N) oranlarında karıştırılan numunelerin normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ise Şekil 4.14'de sunulmuştur.



Şekil 4.13. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 70N) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi



Şekil 4.14. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:70N) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 70N) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları

Şekil 4.13'den görüleceği üzere arıtma çamuruna 70N numunesi ilave edildikçe metan üretim miktarı artmaktadır. BMP testi süresince, arıtma çamuru, 40:60, 50:50,

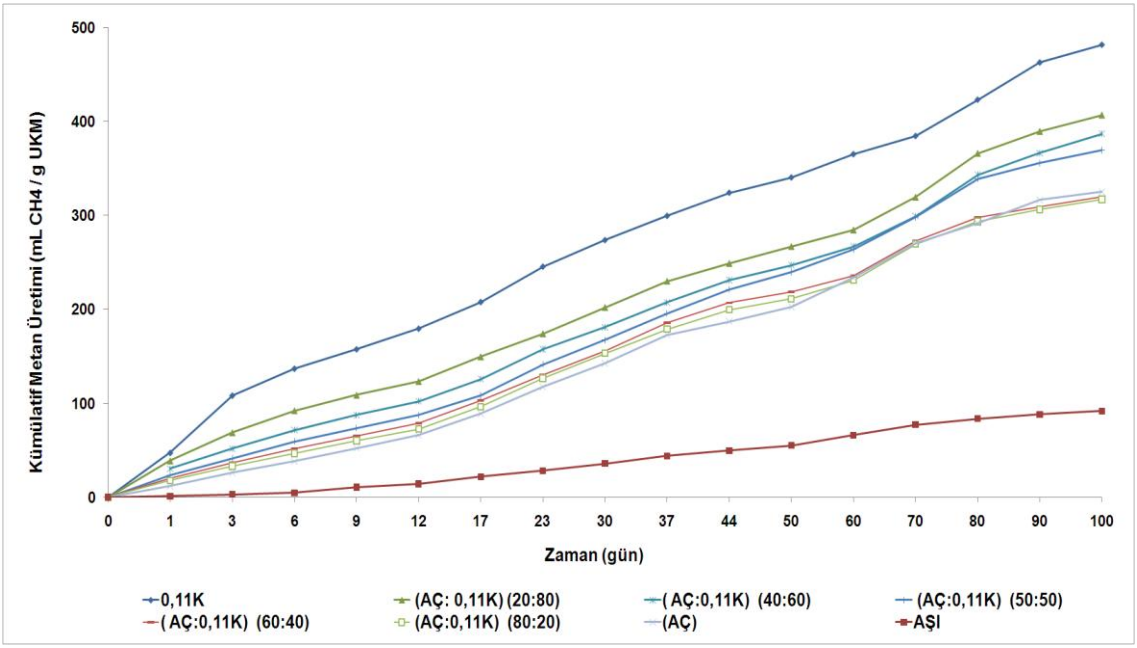
60:40 ve 80:20 karışım numuneleri metan üretimi açısından benzer artış eğilimi sergilemişlerdir.

En yüksek metan üretimi 443,53 $mLCH_4$/gUKM değeri ile 70N numunesinden elde edilirken, en düşük metan miktarı 230,95 $mLCH_4$/gUKM değeriyle arıtma çamuru ile 70N numunesinin 80:20 karışım oranından üretilmiştir. Karışım numuneleri arasında en yüksek metan üretimi ise 364,19 $mLCH_4$/gUKM değeri ile arıtma çamuru ve 70N numunesinin 20:80 karışım oranından elde edilmiştir. Arıtma çamuru ve 70N numunelerinin 20:80 karışım oranından elde edilen metan miktarı arıtma çamurundan elde edilen metan miktarından %56,1 daha fazladır.

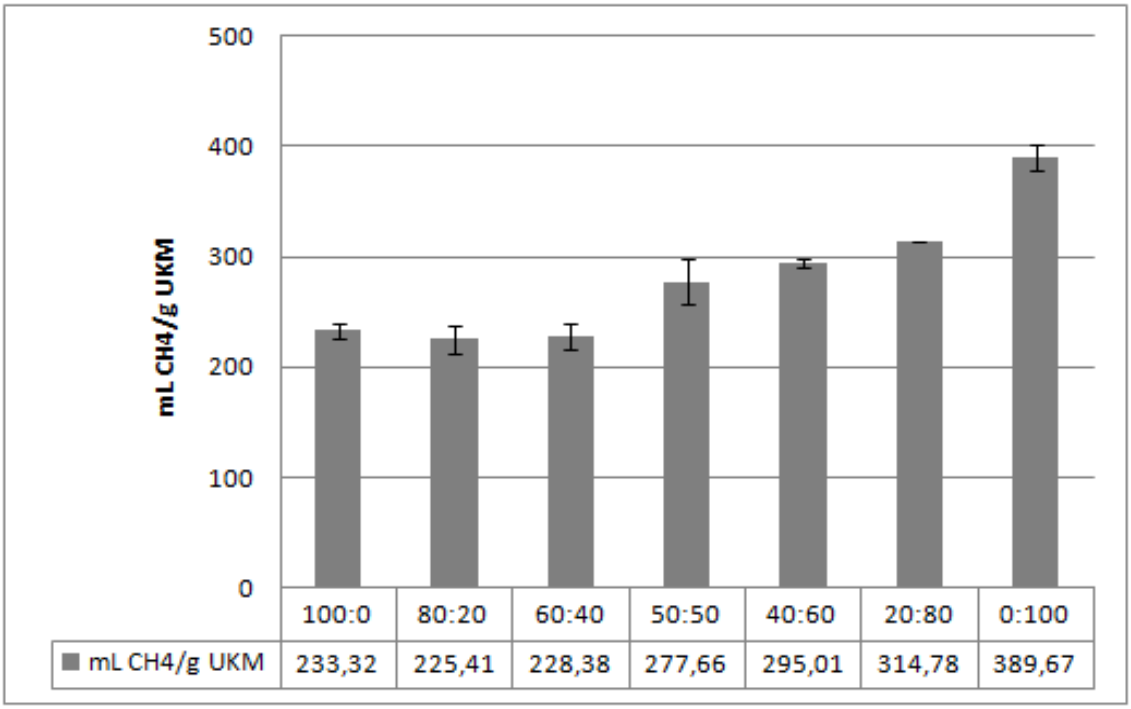
Literatürde, domates, salatalık, biber, patlıcan ve kabak sebzelerinin kök, gövde, yaprak ve meyve bölümlerinden oluşan toplam atıklara NaOH ön arıtımın uygulandığı ve evsel atıksu tesisi arıtma çamurları ile birlikte eş zamanlı olarak anaerobik parçalanabilirliğinin değerlendirildiği bir çalışma mevcut değildir. Bununla birlikte NaOH'le muamele edilmiş mısır koçanı ve kahve atıklarının diğer organik kökenli atıklarla birlikte anaerobik parçalanabilirliği incelenmiştir. Li vd (2009), NaOH ile muamele edilmiş mısır koçanı atıkları ile sığır gübresinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğini değerlendirmişlerdir. Sığır gübresi-mısır koçanı 1:3 karışım oranından 194 $mLCH_4$/gUKM değeriyle en yüksek metan üretimi elde edilmiştir. Neves vd (2006) kahve atıklarını NaOH ile muamele etmişlerdir. Ön arıtım uygulanan kahve atıkları 7 $gTKM_{kahve\ atığı}/gTKM_{çamur}$ oranı sağlanacak şekilde arıtma çamuru ile karıştırılmış ve karışım numunesinin metan potansiyelini tespit edilmiştir. NaOH ön arıtımı ve birlikte parçalanma prosesinin atıklara uygulanması sonucunda metan üretiminin 25 LCH_4/kgUKM'den 222 LCH_4/kgUKM'ye arttığı belirtilmiştir.

4.3.4 Arıtma çamuru ve termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliği

Maksimum BMP için Design Expert programı tarafından sera atıklarının 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, 0,11 gr $Ca(OH)_2$/g atık, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilmesi önerilmiştir (Perendeci vd 2011). Önerilen proses koşullarında sera atıkları muamele edilmiş ve muamele edilen numune 0,11K (60°C - %5 KM - 0,11 gr $Ca(OH)_2$/g atık - 0 rpm - 1 saat) olarak isimlendirilmiştir. 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, 0,11 gr $Ca(OH)_2$/g atık, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 0,11K numunesi arıtma çamurları ile 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:0,11K) oranlarında karıştırılmış ve birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri BMP testi ile değerlendirilmiştir. Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi Şekil 4.15'de verilmiştir. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:0,11K) oranlarında karıştırılan numunelerin normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ise Şekil 4.16'da sunulmuştur.



Şekil 4.15. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve 0,11K) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi



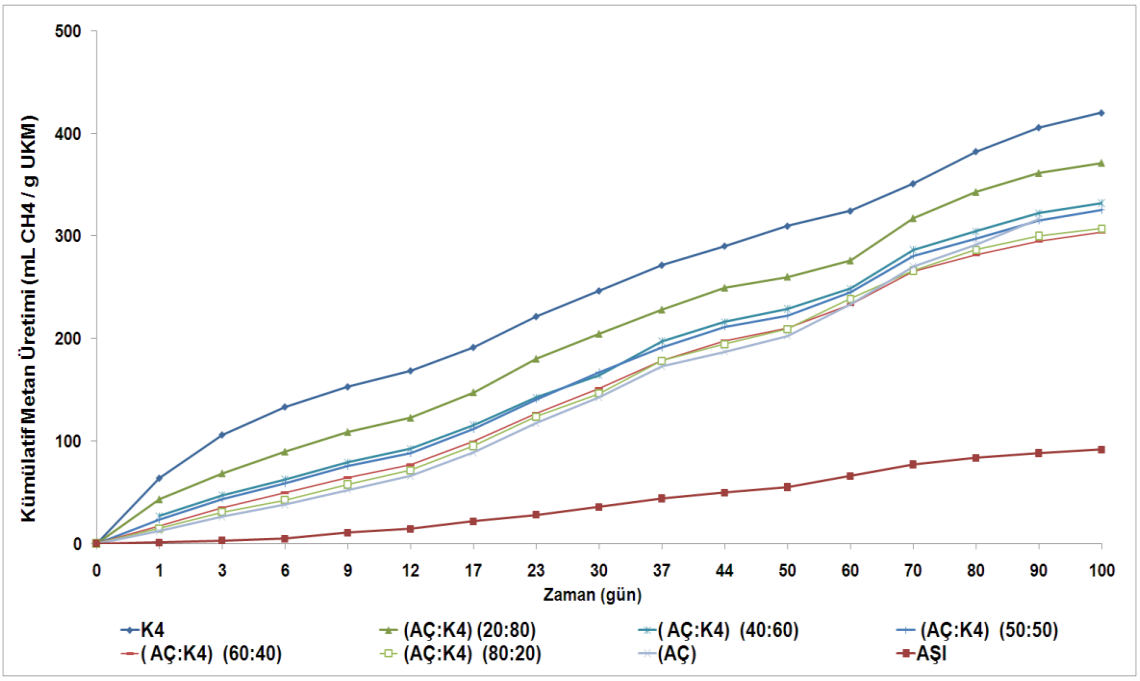
Şekil 4.16. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:0,11K) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve 0,11K) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları

Şekil 4.15'den görüleceği üzere BMP testinin 70. gününden sonra 0,11K numunesinin ve 60 günden sonra ise 20:80, 40:60, 50:50 oranlarında karıştırılan numunelerin metan üretim hızları artmıştır. BMP testi süresince arıtma çamuru ve 0,11K numunelerinin 20:80, 40:60 ve 50:50 karışım oranları metan üretimi açısından aynı eğilimi sergilemiştir.

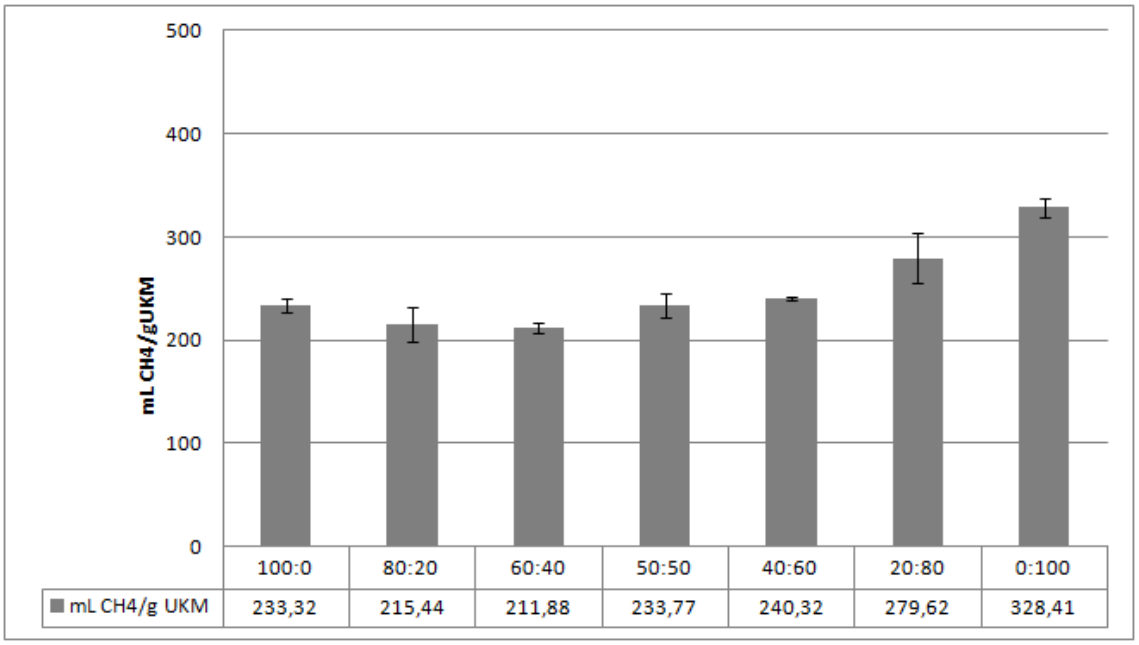
Şekil 4.16'dan görüleceği üzere en yüksek metan üretimi 389,67 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile 0,11K numunesinden elde edilmiştir. En düşük metan üretimi ise 225,41 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile arıtma çamuru ile 0,11K numunesinin 80:20 karışım oranından elde edilmiştir. Arıtma çamuru ve 0,11K numunesinin 80:20 ve 60:40 karışım oranlarından üretilen metan miktarları yaklaşık aynıdır. Bununla birlikte arıtma çamuru ile 0,11K numunesinin 50:50, 40:60, 20:80 karışım oranlarına 0,11K numunesinin ilave edilmesiyle metan üretim miktarı artmaktadır. Karışım oranları arasından en yüksek metan üretimi 314,78 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile arıtma çamuru ve 0,11K numunesinin 20:80 karışım oranından elde edilmiştir. 20:80 oranında karıştırılan numuneden elde

edilen metan üretimi arıtma çamurundan elde edilen metan üretimine göre %34,91 daha fazladır. Arıtma çamuru, BMP testinin 60. gününe kadar diğer numunelere oranla düşük metan üretimi sergilerken, BMP testinin ilerleyen günlerinde metan üretiminde artış elde edilmiştir.

Maksimum çKOİ, çİndŞeker ve BMP için Design Expert programı tarafından sera atıklarının 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, 0 gr $Ca(OH)_2$/g atık, 233 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilmesi önerilmiştir (Perendeci vd 2011). Önerilen proses koşullarında sera atıkları muamele edilmiş ve muamele edilen numune K4 (60°C - %5 KM - 0 gr $Ca(OH)_2$/g atık - 233 rpm - 1 saat) olarak isimlendirilmiştir. 60 °C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, 0 gr $Ca(OH)_2$/g atık, 233 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen K4 numunesi arıtma çamurları ile 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:K4) oranlarında karıştırılmış ve birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri BMP testi ile değerlendirilmiştir. Karışım numuneleri ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi Şekil 4.17'de verilmiştir. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:K4) oranlarında karıştırılan numunelerin normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları ise Şekil 4.18'de sunulmuştur.



Şekil 4.17. Karışım numuneleri (arıtma çamuru ve K4) ve aşıdan üretilen metan miktarının zamanla değişimi



Şekil 4.18. 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100 (AÇ:K4) oranlarında karıştırılan numunelerin (arıtma çamuru ve K4) normalize edilmiş ortalama kümülatif metan miktarları

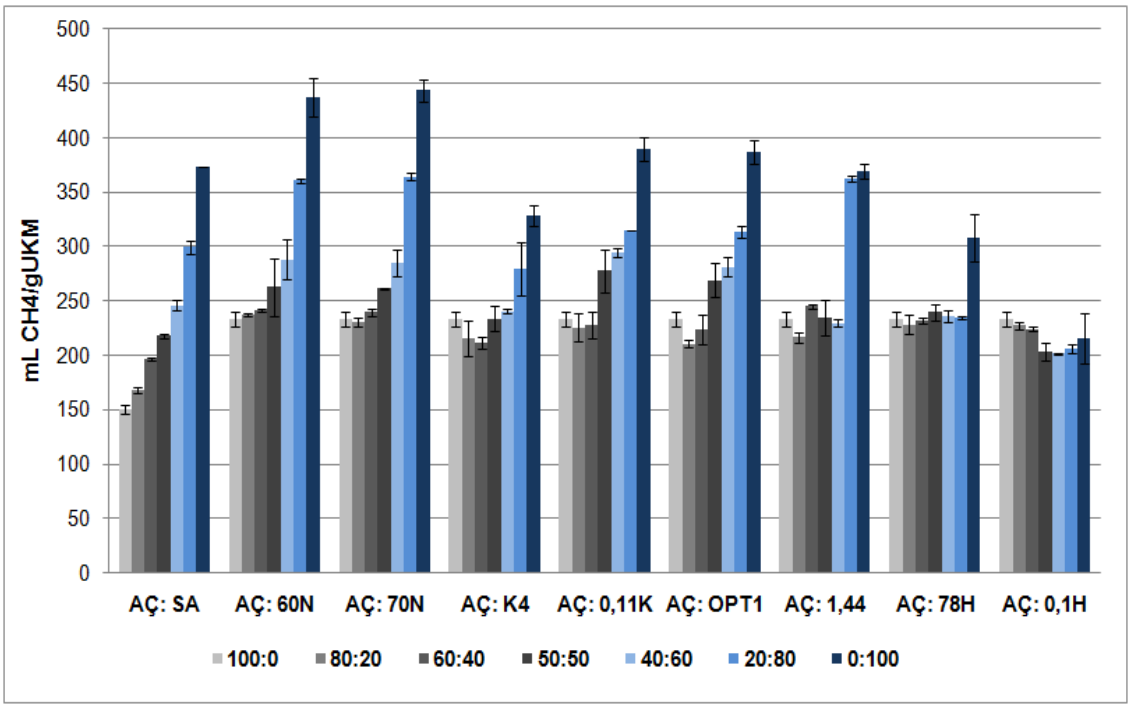
Şekil 4.17'den görüleceği arıtma çamuru ve arıtma çamuru ile K4 numunesinin 80:20, 60:40, 50:50, 40:60 oranlarında karıştırılmasıyla elde edilen numunelerin BMP

testi süresince metan üretim eğilimleri benzerlik göstermektedir. Aynı şekilde BMP testinin 60 gününden sonra arıtma çamuru ile K4 numunesinin 20:80, 40:60 ve 50:50 karışım oranlarının metan üretim hızları artmıştır.

En yüksek metan üretimi 328,41 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile K4 numunesinden elde edilirken, en düşük metan üretimi 211,88 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile arıtma çamuru ve K4 numunesinin 60:40 karışım oranından elde edilmiştir. Karışım numuneleri arasında en yüksek metan üretimi ise 279,62 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile arıtma çamuru ve K4 numunesinin 20:80 karışım oranından elde edilmiştir. 20:80 karışım numunesinden elde edilen metan miktarı arıtma çamurundan üretilen metan miktarından %19,8 daha fazladır.

Literatürde, sadece lignoselülozik kökenli atıklara $Ca(OH)_2$ ön arıtımın uygulandığı çalışmalar bulunmakla birlikte bu atıkların arıtma çamurları ile birlikte eş zamanlı olarak anaerobik parçalanabilirliğinin değerlendirildiği bir çalışma mevcut değildir.

Şekil 4.19'da ham sera atıkları ve termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal - NaOH ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamurları ile birlikte (BMP) testi sonucunda elde edilen normalize edilmiş kümülatif metan miktarlarının karşılaştırması verilmiştir. Arıtma çamuru ve ham sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirlik testlerinde; arıtma çamuruna ilave edilen sera atıkları miktarı arttıkça üretilen metan miktarının arttığı Şekil 4.19'dan görülmektedir. Şekil 4.19'dan görüleceği üzere, arıtma çamuru ve termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarından yüksek metan üretimi elde edilirken, termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıkları ve arıtma çamurundan üretilen metan miktarı düşüktür.



Şekil 4.19. Ham sera atıkları ve termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal - NaOH ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamurları ile birlikte BMP testi sonucunda elde edilen normalize edilmiş kümülatif metan miktarlarının karşılaştırması

Maksimum çKOİ, çŞeker ve BMP üretimi için ön arıtım proses yöntemi uygulanan ve arıtma çamuruna eklenen 0,1H (60°C - %2,37 KM - %0,1 H_2SO_4 - 0rpm – 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) numunesinin karışımdaki miktarının arttırılmasıyla metan üretimi düşmektedir. H_2SO_4'ün çözünür şekerleri parçalanmasıyla açığa çıkan HMF ve furfural gibi yan ürünlerin oluşumu (Taharzadeh vd 1997) veya sülfat indirgenmesiyle oluşan H_2S'in (Hendriks ve Zeeman, 2009) metan üretimini etkilemiş olabileceği düşünülmektedir. BMP optimizasyonu için arıtma çamuruna eklenen 78H (78 °C - %2,37 KM- %0 H_2SO_4 – 0 rpm - 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) numunesinin karışımdaki miktarının arttırılmasıyla metan üretiminin değişmediği gözlenmiştir. H_2SO_4 uygulanmayan 78H numunesinde gözlenen düşük metan üretiminin sıcaklık etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir Sonuç olarak, termal-H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilen ve arıtma çamuruna ilave edilen sera atıklarının arıtma çamuru metan üretimini zenginleştirmediği tespit edilmiştir.

Arıtma çamuru ile termal-HCl ön arıtım prosesi uygulanmış 1,44H (60°C - %5 KM - %1,44 HCl - 324 rpm – 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) ve OPT1 (60°C - %5 KM - %0 HCl - 500 rpm - 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri değerlendirildiğinde; arıtma çamuruna ilave edilen OPT1 (60°C - %5 KM - %0 HCl - 500 rpm - 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) numunesinin karışımdaki miktarı arttıkça üretilen metan miktarında artış olduğu, ancak arıtma çamuruna eklenen 1,44H (60°C - %5 KM - %1,44 HCl - 324 rpm – 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) numunesinden oluşturulan 80:20, 60:40, 50:50 ve 40:60 karışım oranlarından üretilen metan miktarlarlarında artış olmadığı tespit edilmiştir.

Arıtma çamuru ile termal - $Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi uygulanmış K4 (60°C - %5 KM - 0 gr $Ca(OH)_2$ /g atık- 233 rpm -1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) ve 0,11K (60 °C - %5 KM - 0,11 gr $Ca(OH)_2$ /g atık - 0 rpm - 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri değerlendirildiğinde; arıtma çamuru ve 0,11K (60°C %5 KM - 0,11 gr $Ca(OH)_2$ /g atık - 0 rpm - 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) numuneleri 50:50, 40:60 ve 20:80 karışım oranlarından yüksek metan üretimi elde edilmiştir. 0,11 gr $Ca(OH)_2$ kullanımının lignoselülozik kökenli sera atıklarının anaerobik parçalanabilirliğini arttırdığı düşünülmektedir.

Maksimum BMP üretimi için arıtma çamuruna eklenen 70N (70,98°C - %5 KM %0,23 NaOH - 0 rpm - 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) ve 60N (60°C - %5 KM-%0 NaOH - 0 rpm - 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) numune miktarı arttıkça üretilen metan miktarının da arttığı gözlenmiştir. Özellikle arıtma çamuru ile 60N ve 70N numunelerinin 50:50, 60:40 ve 20:80 karışım oranlarından elde edilen metan miktarı ham sera atıkları ve arıtma çamurunun aynı karışım oranlarından üretilen metan miktarından yüksektir. Lignoselülozik yapıya sahip bitkisel atıkların anaerobik parçalanmasının zenginleşmesi için NaOH ön arıtım yönteminin, etkin olduğu bilinmektedir (Neves 2006, He 2008). Bu çalışmada da

termal-NaOH yöntemi ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamuruna ilave edilmesiyle anaerobik parçalanabilirlik zenginleşmiştir.

Ayrıca, 60N (60°C - %5 KM -%0NaOH - 0 rpm – 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları), K4 (60°C –%5 KM - 0 gr $Ca(OH)_2$/g atık - 233rpm – 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) ve OPT1 (60°C - %5 KM- %0 HCl - 500 rpm - 1 saat reaksiyon koşullarında muamele edilen sera atıkları) numunelerinin ön arıtımları aynı sıcaklıkta, ön arıtım kimyasalı kullanılmadan, fakat farklı karıştırma hızlarında yapılmıştır. 60N, K4 ve OPT1 numunelerinden sırasıyla 437,42 328,41 ve 386,58 $mLCH_4$/gUKM metan üretilmiştir. Üretilen metan miktarları arasındaki farkın ön arıtma prosesinde uygulanan karıştırma hızından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Günerhan (2011), 100°C reaksiyon sıcaklığı, %0 NaOH konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı koşullarında 1 saat muamele edilen sera atıklarından 359,80 $mLCH_4$/gUKM üretilirken, 100°C reaksiyon sıcaklığı, %0 NaOH konsantrasyonu, 500 rpm karıştırma hızı koşullarında 1 saat muamele edilen sera atıklarından 245,71 $mLCH_4$/gUKM metan üretildiğini belirtmiştir.

4.4. Arıtma Çamuru ve Sera Atıklarının Birlikte Anaerobik Parçalanma Kinetiği

BMP test sonuçları, anaerobik parçalanabilirliği incelenen substratların toplam reaksiyon hız sabitleri ile hidroliz reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılabilmektedir. Anaerobik parçalanmada toplam reaksiyon hız sabiti, incelenen substrat için karakteristiktir ve incelenen substratın parçalanma hızı, ürün oluşum hızı ve belirlenen oranda nihai metan üretimi için gerekli süre hakkında bilgi vermektedir. Anaerobik parçalanmada hidroliz aşaması anaerobik dönüşüm prosesinin hızını sınırlayan basamaktır ve hidroliz hızının tespit edilmesi incelenen substratın nihai metan üretimi hakkında bilgi vermektedir (Angelidaki vd 2009). Bu çalışmada arıtma çamuru ve sera atıklarının metan üretim potansiyelleri hakkında bilgi BMP testi ile elde edilmiştir. Atıkların anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabitleri ve hidroliz hız sabitleri Llabres-Luengo ve Mata-Alvarez yaklaşımı (Kim vd 2003) (Eşitlik 2.4) ile hesaplanmıştır.

$$\frac{(P-M)}{P} = e^{-kt} \quad (2.4)$$

Eşitlik (2.4)'de, *P* nihai metan üretimini ve *M* ise kümülatif metan üretimini ifade etmektedir.

4.4.1. Arıtma çamuru ve ham sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği

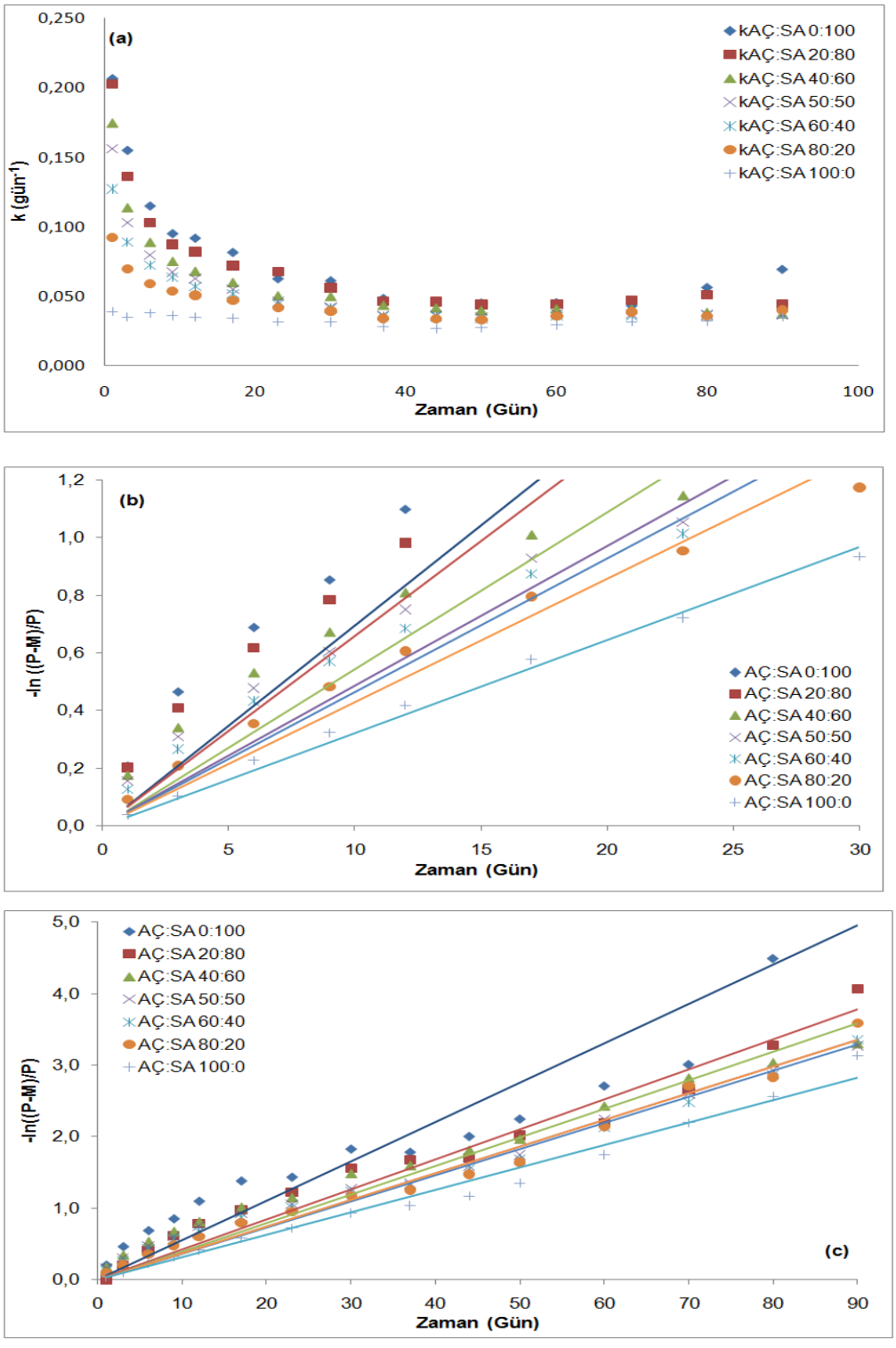
Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve ham sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.20 (a)'da ve 0-30 ile 0-90 günlerine ait anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri sırasıyla Şekil 4.20 (b) ve (c)'de verilmiştir. Şekil 4.20. (a)'dan görüleceği üzere ham sera atıkları ve arıtma çamuru ile ham sera atıkları 20:80, 40:60 ve 50:50 karışım numuneleri anaerobik parçalanma reaksiyonunda, reaksiyon hız sabiti değerleri ilk 20 gün sürecinde yüksek olup daha sonra azalma eğilimi göstermektedir. Bununla birlikte, arıtma çamuru ve arıtma çamuru ile ham sera atıkları 80:20 ve 60:40 karışım numuneleri reaksiyon hız sabitleri anaerobik parçalanma reaksiyonu süresince yaklaşık aynı değerlerde gözlenmiştir. 0-30 gün aralığında karışım numunelerinde ham sera atıkları oranının artmasıyla anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti (k_{0-30}) değerlerinin arttığı ve 0-90 gün aralığında 40:60, 50:50, 60:40 ve 80:20 karışım oranları için reaksiyon hız sabiti (k_{0-90}) değerlerinin birbirine yakın olduğu sırasıyla Şekil 4.20 (b) ve (c)'den görülmektedir.

Angelidaki vd (2009), hidroliz hız sabitinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin kullanılabileceğini ve ilk beş gün değerlerinin k_h hesaplaması için uygun olduğunu ifade etmiştir. Bu çalışmada hidroliz hız sabiti değerlerinin karşılaştırılabilmesi amacıyla BMP testi 0-3 ve 0-6 gün verileri kullanılmıştır. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve ham sera atıklarının 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri Çizelge 4.6 verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve ham sera atıklarının 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri

Karışım Oranı	$k_{hidroliz}$ k_{h0-3} (gün^{-1})	$k_{hidroliz}$ k_{h0-6} (gün^{-1})
AÇ:SA (100:0)	0,033	0,037
AÇ:SA (80:20)	0,058	0,062
AÇ:SA (60:40)	0,070	0,077
AÇ:SA (50:50)	0,076	0,086
AÇ:SA (40:60)	0,083	0,095
AÇ:SA (20:80)	0,103	0,112
AÇ:SA (0:100)	0,129	0,125

Çizelge 4.6'dan görüleceği üzere, arıtma çamuru ve ham sera atıkları hidroliz hız sabitleri (k_{h0-3}) sırasıyla 0,033 ve 0,129 gün^{-1} hesaplanmıştır. Arıtma çamuruna ilave edilen ham sera atıkları miktarı arttıkça hidroliz hız sabiti değerleri artmaktadır. Arıtma çamuru ve sera atıkları 60:40, 50:50 ve 40:60 karışım oranlarında hesaplanan k_{h0-3} değerleri birbirine yakındır. Literatürde arıtma çamuru ve ham sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma hidroliz hız sabiti değerlerinin tespit edildiği bir çalışma mevcut değildir. Bununla birlikte, Çizelge 4.7.'de bazı atıklara ait anaerobik parçalanma hidroliz hız sabiti değerleri özetlenmiştir.



Şekil 4.20. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve ham sera atıklarının anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi (a), 0-30 (b) ve 0-90 (c) gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri

Çizelge 4.7. Bazı atıkların anaerobik parçalanma hidroliz hız sabiti değerleri

Atık Materyal	Hidroliz hız sabiti k, gün^{-1}	Kaynak
Yağ	0,005-0,010	Christ vd 1999
Protein	0,015-0,075	
Karbonhidrat	0,025-0,20	
Karışık yemek atıkları	0,4	Vavilin vd 1999
Katı atık	0,012-0,042	Kalyuzhnyi vd 1999
Protein	0,08-0,177	Zeeman vd 1999
Biyoatık	0,03-0,15 (20°C) 0,24-0,47 (40°C)	Veeken ve Hamelers 1999

Çizelge 4.7'den görüleceği üzere ham sera atıkları için hesaplanan hidroliz hız sabiti (k_{h0-3}) 0,129 gün^{-1} değeri ile Veeken ve Hamelers (1999) tarafından biyoatıklar için verilen aralığa girmektedir.

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve ham sera atıklarının 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k) Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve ham sera atıklarının 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k)

Karışım Oranı	k_{0-30} (gün^{-1})	k_{30-60} (gün^{-1})	k_{60-90} (gün^{-1})	k_{0-90} (gün^{-1})
AÇ:SA (100:0)	0,032	0,028	0,032	0,031
AÇ:SA (80:20)	0,043	0,035	0,038	0,037
AÇ:SA (60:40)	0,046	0,036	0,036	0,037
AÇ:SA (50:50)	0,049	0,037	0,037	0,037
AÇ:SA (40:60)	0,054	0,041	0,038	0,040
AÇ:SA (20:80)	0,066	0,046	0,047	0,042
AÇ: SA (0:100)	0,069	0,047	0,056	0,055

Biyolojik proseslerde karmaşık reaksiyon mekanizmalarının varlığı sebebiyle biyolojik reaksiyona ait reaksiyon hız sabitinin bulunması önem taşımaktadır. Hız sabiti k'nın yüksek bir değerde olması reaksiyonun hızlı, düşük bir değerde olması ise reaksiyonun yavaş yürümesi anlamına gelmektedir. 0-30 gün aralığında 0,069 gün^{-1} değeriyle sera atıkları reaksiyon hız sabiti, arıtma çamuru ve karışım oranları reaksiyon hız sabiti değerlerinden yüksektir. Çizelge 4.8.'de verilen k_{0-30}, değerleri incelendiğinde; arıtma çamuruna ham sera atığı ilave edilmesiyle reaksiyon hız sabiti değerlerinin arttığı

görülmektedir. 0-90. gün aralığında arıtma çamuru ve sera atıklarının anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri sırasıyla 0,031 ve 0,055 $gün^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç arıtma çamurunun anaerobik parçalanma reaksiyonunun ham sera atığının anaerobik parçalanma reaksiyonuna oranla daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, anaerobik parçalanma reaksiyonunda substrat tüketimi ve ürün oluşumunun 0-30 gün aralığında, 30-60 ve 60-90 gün aralığından yüksek olduğu bilgisi k_{0-30}, k_{30-60} ve k_{60-90} hız sabiti değerlerinin karşılaştırılması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Çizelge 4.8'den; arıtma çamuru ve ham sera atıklarının 80:20, 60:40 ve 50:50 karışım oranları için k_{30-60} ve k_{60-90} değerlerinin yaklaşık aynı olduğu görülmektedir.

Literatürde arıtma çamuru ve sera atıklarının anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerlerinin tespit edildiği bir çalışma mevcut değildir. Bununla birlikte, Çizelge 4.9.'de bazı atıkların birlikte anaerobik parçalanma proseslerinden elde edilen reaksiyon hız sabiti değerleri özetlenmiştir. Ham sera atıkları anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti (k_{0-30}) değeri Gunaseelan (2004) tarafından sebze atıkları için hesaplanan reaksiyon hız sabiti değeri aralığına girmektedir. Arıtma çamuru için Kim vd (2003) ve Anhuradha vd (2007) tarafından hesaplanan reaksiyon hız sabiti değerleri ise bu çalışmada hesaplanan k_{0-30} değerlerinden yüksektir.

Çizelge 4.9. Bazı atıkların birlikte anaerobik parçalanma proseslerinden elde edilen reaksiyon hız sabiti değerleri

Atık Materyal	Reaksiyon hız sabiti k, gün^{-1}	Kaynak
Nişasta	0,24	Raposo vd 2011
Selüloz	0,21	
Jelatin	0,34	
Şeker pancarı küspesi	0,028-0,050	Alkaya ve Demirer
Şeker üretim prosesi atıksu	0,143	2011
Şeker pan. küs. – Şeker ür. pro. atıksu	0,081 – 0,135	
A (5 g sığır güb. + 5 g su sümbülü)	0,00795	Momoh ve Nwaogazie
B (4 g kağıt atık. +5 g sığır güb. + 5 g su sümbülü)	0,00434	2011
C (8 g kağıt atık +5 g sığır güb. + 5 g su sümbülü)	0,00401	
D (12 g kağıt atık +5 g sığır güb. + 5 g su sümbülü)	0,00390	
E (20 g kağıt atık +5 g sığır güb. + 5 g su sümbülü)	0,00336	
Mısır silajı	0,320	Mähnert ve Linke
Pancar silajı	0,316	2009
Çavdar silajı	0,041	
Sığır gübresi	0,047	
Arıtma çamuru (AÇ)	0,180	Anhuradha vd 2007
Sebze atıkları (SA)	1,7	
SA: AÇ (75:25)	1,686	
Meyve atıkları	0,016-0,122	Gunaseelan 2004
Sebze atıkları	0,053-0,125	
Yemek atıkları (YA); Arıtma çamuru (AÇ)		Kim vd 2003
YA:AÇ 0:100	0,15	
YA:AÇ 20:80	0,18	
YA:AÇ 50:50	0,22	
YA:AÇ 80:20	0,15	
Napier çimi	0,05-0,16	Chynoweth vd 1993
Su sümbülü	0,09-0,11	
Söğüt	0,01-0,04	

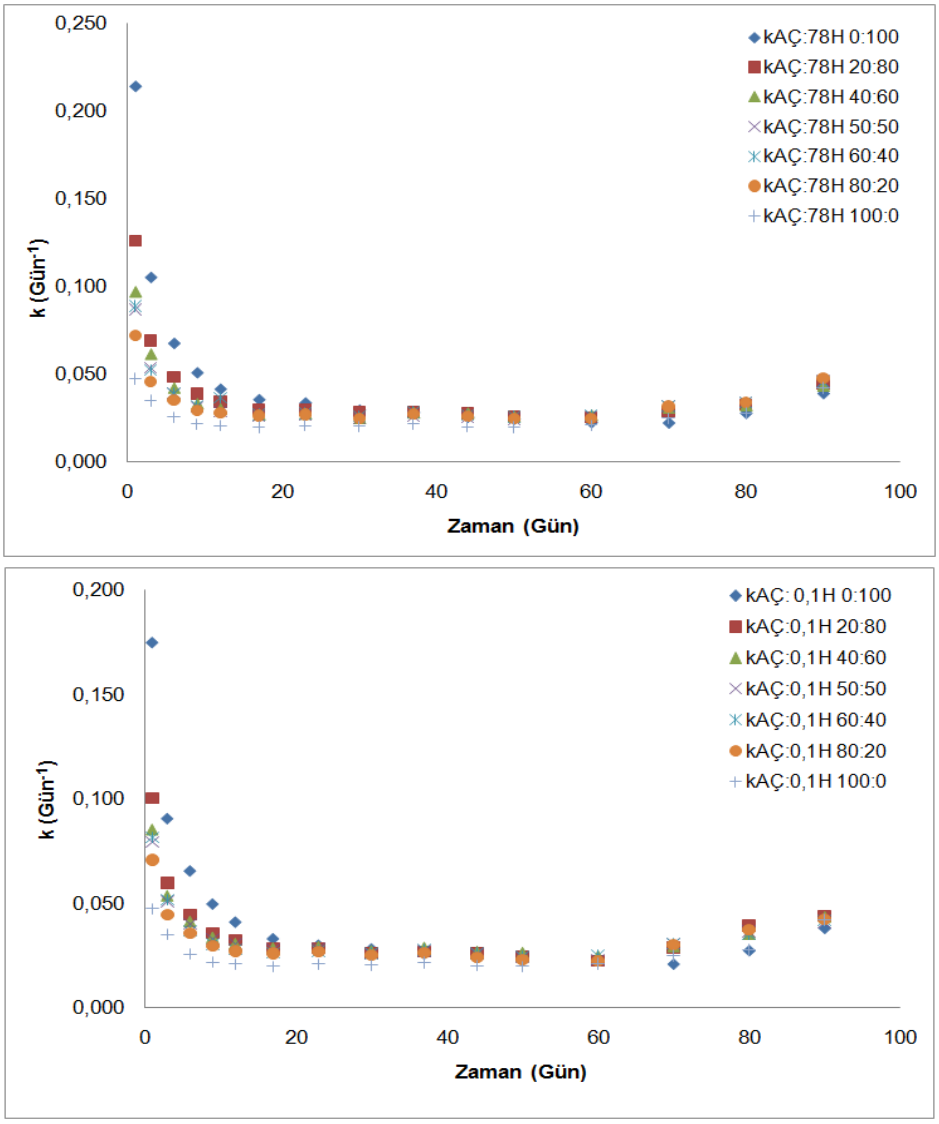
4.4.2. Arıtma çamuru ve termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 78H ve 0,1H numunelerinin anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4.21 (a) ve (b)'de verilmiştir. Termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (78H ve 0,1H) ve karışım numunelerinin reaksiyon hız sabiti değerleri, ham sera atıkları ve karışım numuneleri reaksiyon hız sabiti değerlerinden düşüktür (Şekil 4.20a ve 4.21a, b). Şekil 4.21. (a)'dan görüleceği üzere termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (78H) ve arıtma çamuru ile 78H numunesi 20:80 ve 40:60 karışım numunelerinin reaksiyon hız sabiti değerleri anaerobik parçalanma reaksiyonunun ilk 9 gün sürecinde yüksek olup daha sonra azalma eğilimi göstermektedir. 9. günden 90 güne kadar bütün numunelerin reaksiyon hız sabiti değerleri birbirine yakın seviyededir. Aynı şekilde, termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (0,1H) ve arıtma çamuru ile 0,1H numunesi 20:80 karışım oranı reaksiyon hız sabiti değerleri anaerobik parçalanma reaksiyonunun ilk 9 gününde yüksek ve 9. günden 90 güne kadar bütün numunelerin reaksiyon hız sabiti değerleri birbirine çok yakındır (Şekil 4.21b). Düşük reaksiyon hızlarının muhtemel nedeninin ön arıtımda kullanılan H_2SO_4 konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının inhibitör maddeleri açığa çıkarmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (78H ve 0,1H numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri EK V'de verilmiştir.

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (78H ve 0,1H) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. 78H ve 0,1H numuneleri hidroliz hız sabiti değerleri, arıtma çamuru hidroliz hız sabiti değerinden yüksektir. Arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (78H ve 0,1H) karışım

numuneleri hidroliz hız sabiti değerleri, arıtma çamuru ve ham sera atıkları karışım numuneleri hidroliz hız sabiti değerlerinden düşüktür. Arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (0,1H) karışım numunelerinin hidroliz hız sabiti değerleri, arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (78H) karışım numuneleri hidroliz hız sabiti değerlerine yakındır. Ayrıca, arıtma çamuruna termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (78H ve 0,1H) ilave edilmesiyle hidroliz hız sabiti değerinin arttığı Çizelge 4.10'dan görülmektedir.



Şekil 4.21. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 78H numunesi (a) ve 0,1H numunesi (b) anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.10. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (78H ve 0,1H) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri

Karışım Oranı	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-3} (gün^{-1})**	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-6} (gün^{-1})**
AÇ:78H (100:0)	0,029	0,028
AÇ:78H (80:20)	0,033	0,038
AÇ:78H (60:40)	0,035	0,043
AÇ:78H (50:50)	0,038	0,044
AÇ:78H (40:60)	0,044	0,047
AÇ:78H (20:80)	0,041	0,055
AÇ:78H (0:100)	0,051	0,078
Karışım Oranı	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-3} (gün^{-1})**	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-6} (gün^{-1})**
AÇ:0,1H (100:0)	0,029	0,028
AÇ:0,1H (80:20)	0,032	0,038
AÇ:0,1H (60:40)	0,037	0,041
AÇ:0,1H (50:50)	0,037	0,043
AÇ:0,1H (40:60)	0,038	0,045
AÇ:0,1H (20:80)	0,040	0,049
AÇ:0,1H (0:100)	0,049	0,073

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (78H ve 0,1H) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabit değerleri (k) Çizelge 4.11'de verilmiştir. Çizelge 4.11'den görüleceği üzere, arıtma çamuru ve 78H numunesi k_{0-30} ve k_{30-60} reaksiyon hız sabit değerleri, k_{60-90} reaksiyon hız sabiti değerlerinden düşüktür. Bu sonuç 0-30 ve 30-60 günleri aralığında substrat tüketimi ve ürün oluşum reaksiyonunun yavaş olduğunu göstermektedir. Arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,1H) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri, arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (78H) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri ile yaklaşık aynı seviyedir. Gözlenen düşük reaksiyon hızları, termal-H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilen sera atıklarının arıtma çamuru ile birlikte anaerobik parçalanabilirliğine uygun olmadığını ortaya çıkarmaktadır.

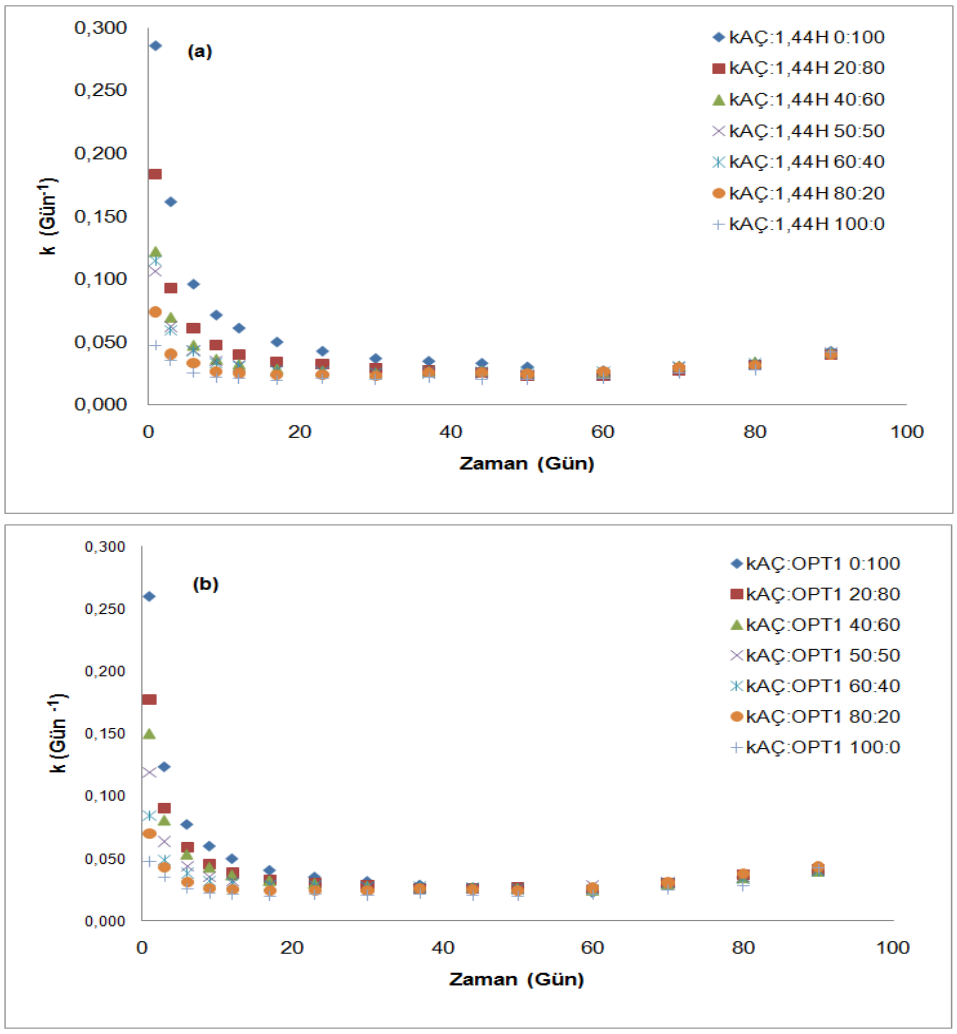
Çizelge 4.11. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (78H ve 0,1H) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k)

Karışım Oranı	**k_{0-30} (gün^{-1})**	**k_{30-60} (gün^{-1})**	**k_{60-90} (gün^{-1})**	**k_{0-90} (gün^{-1})**
AÇ:78H (100:0)	0,021	0,021	0,031	0,029
AÇ:78H (80:20)	0,027	0,026	0,037	0,034
AÇ:78H (60:40)	0,028	0,027	0,037	0,034
AÇ:78H (50:50)	0,027	0,026	0,037	0,034
AÇ:78H (40:60)	0,027	0,027	0,035	0,033
AÇ:78H (20:80)	0,031	0,027	0,035	0,025
AÇ:78H (0:100)	0,034	0,025	0,030	0,029
Karışım Oranı	**k_{0-30} (gün-^{1})**	**k_{30-60} (gün^{-1})**	**k_{60-90} (gün^{-1})**	**k_{0-90} (gün^{-1})**
AÇ:0,1H (100:0)	0,021	0,021	0,031	0,029
AÇ:0,1H (80:20)	0,027	0,024	0,035	0,033
AÇ:0,1H (60:40)	0,027	0,026	0,035	0,033
AÇ:0,1H (50:50)	0,028	0,025	0,035	0,033
AÇ:0,1H (40:60)	0,029	0,026	0,035	0,033
AÇ:0,1H (20:80)	0,029	0,025	0,036	0,026
AÇ:0,1H (0:100)	0,032	0,025	0,029	0,029

4.4.3. Arıtma çamuru ve termal-HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 1,44H ve OPT1 numunelerinin anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4.22 (a) ve (b)'de verilmiştir. Termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (1,44H ve OPT1) ve karışım numunelerinin reaksiyon hız sabiti değerleri, ham sera atıkları ve karışım numuneleri reaksiyon hız sabiti değerlerinden ilk 2 gün yüksek ve anaerobik parçalanmanın devam eden günlerinde ise düşüktür (Şekil 4.20a ve Şekil 4.22a,b). Anaerobik birlikte parçalanmanın 30.gününden sonra termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (1,44H ve OPT1) ve karışım numunelerinin reaksiyon hız sabiti değerleri birbirine çok yakın bulunmuştur. Termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (OPT1) ve karışım numunelerinin reaksiyon hız sabiti değerleri, termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (1,44H) ve karışım numunelerinin reaksiyon hız sabiti değerlerinden düşüktür. 1,44H ve OPT1 numuneleri reaksiyon sıcaklıkları aynı olmakla birlikte sera atıklarının %1,44 HCl ile muamele edilmesi

sonucunda 1,44H numunesinde lignoselülozik yapının açılmasıyla metan üretimi reaksiyon hız sabitinin artmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.22. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 1,44H numunesi (a) ve OPT1 numunesi (b) anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi

Arıtma çamuru ve termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (1,44H ve OPT1 numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri EK VI'de verilmiştir.

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (1,44H ve OPT1) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Arıtma çamuru ve termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (1,44H ve OPT1) karışım numunelerinin hidroliz hız sabiti değerleri, arıtma çamuru ve ham sera atıkları karışım numuneleri hidroliz hız sabiti değerlerinden düşüktür. Arıtma çamuru ve termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (1,44H ve OPT1) karışım numunelerinin hidroliz hız sabiti değerleri arıtma çamuruna termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının ilave edilmesiyle artmaktadır.

Çizelge 4.12. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (1,44H ve OPT1) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri

Karışım Oranı	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-3} (gün^{-1})**	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-6} (gün^{-1})**
AÇ:1,44H (100:0)	0,029	0,028
AÇ:1,44H (80:20)	0,024	0,035
AÇ:1,44H (60:40)	0,032	0,048
AÇ:1,44H (50:50)	0,040	0,049
AÇ:1,44H (40:60)	0,043	0,053
AÇ:1,44H (20:80)	0,048	0,070
AÇ:1,44H (0:100)	0,100	0,113
Karışım Oranı	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-3} (gün^{-1})**	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-6} (gün^{-1})**
AÇ:OPT1 (100:0)	0,029	0,028
AÇ:OPT1 (80:20)	0,029	0,034
AÇ:OPT1 (60:40)	0,031	0,041
AÇ:OPT1 (50:50)	0,036	0,049
AÇ:OPT1 (40:60)	0,046	0,061
AÇ:OPT1 (20:80)	0,047	0,068
AÇ:OPT1 (0:100)	0,056	0,091

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (1,44H ve OPT1) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabit değerleri (k) Çizelge 4.12'de verilmiştir. Çizelge 4.13'den görüleceği üzere arıtma çamuru ve termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (1,44H) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri, arıtma çamuru ve ham sera atıklarının aynı zaman dilimlerindeki anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerlerinden düşüktür. 0-30 gün aralığında arıtma çamuruna termal – HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera

atıkları (OPT1) ilave edilmesiyle de reaksiyon hız sabiti değerleri artmıştır. 60-90 gün aralığında parçalanması zor olan hemiselülozik yapının parçalanması nedeniyle reaksiyon hız sabiti değerlerinin artmış olabileceği düşünülmektedir.

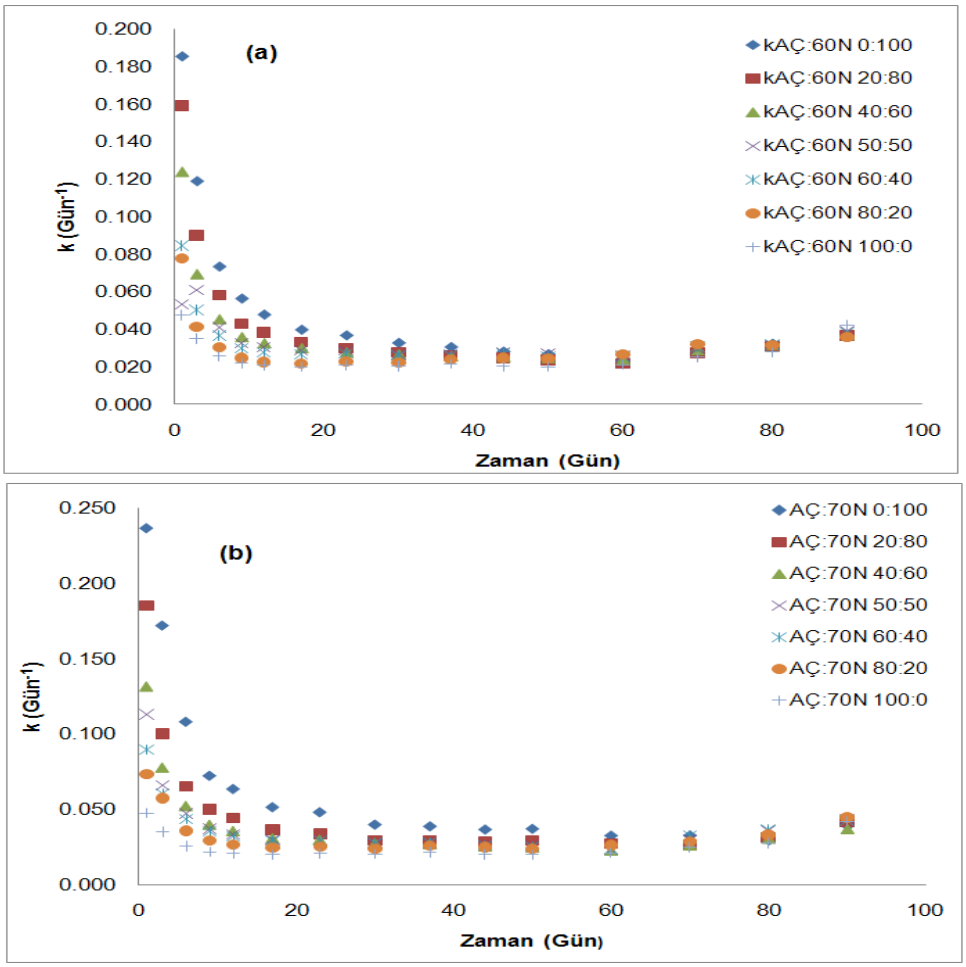
Çizelge 4.13. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (1,44H ve OPT1) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k)

Karışım Oranı	**k_{0-30} (gün^{-1})**	**k_{30-60} (gün^{-1})**	**k_{60-90} (gün^{-1})**	**k_{0-90} (gün^{-1})**
AÇ:1,44H (100:0)	0,021	0,021	0,031	0,029
AÇ:1,44H (80:20)	0,024	0,026	0,034	0,031
AÇ:1,44H (60:40)	0,027	0,026	0,034	0,032
AÇ:1,44H (50:50)	0,027	0,024	0,034	0,032
AÇ:1,44H (40:60)	0,028	0,026	0,035	0,033
AÇ:1,44H (20:80)	0,033	0,025	0,032	0,031
AÇ:1,44H (0:100)	0,046	0,031	0,034	0,035
Karışım Oranı	**k_{0-30} (gün^{-1})**	**k_{30-60} (gün^{-1})**	**k_{60-90} (gün^{-1})**	**k_{0-90} (gün^{-1})**
AÇ:OPT1 (100:0)	0,021	0,021	0,031	0,029
AÇ:OPT1 (80:20)	0,025	0,025	0,037	0,034
AÇ:OPT1 (60:40)	0,029	0,027	0,034	0,032
AÇ:OPT1 (50:50)	0,029	0,027	0,035	0,033
AÇ:OPT1 (40:60)	0,031	0,026	0,033	0,032
AÇ:OPT1 (20:80)	0,032	0,026	0,035	0,026
AÇ:OPT1 (0:100)	0,038	0,026	0,034	0,033

4.4.4. Arıtma çamuru ve termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 60N ve 70N numunelerinin anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4.23 (a) ve (b)'de verilmiştir. Termal – NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (60N) ve karışım numunelerinin reaksiyon hız sabiti değerleri, ham sera atıkları ve karışım numuneleri reaksiyon hız sabiti değerlerinden düşüktür (Şekil 4.20a, 4.23a,b). Termal – NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (70N) reaksiyon hız sabiti değerleri, termal – NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (60N) reaksiyon hız sabiti değerlerinden yüksektir. Yüksek reaksiyon hız sabiti değerleri üretilen metan miktarının fazla olmasını açıklamaktadır. 70N ve 60N numuneleri reaksiyon sıcaklıkları aynı olmakla birlikte sera atıklarının %0,23 NaOH ile muamele edilmesi sonucunda 70N

numunesinde lignoselülozik yapının açılmasıyla metan üretimi reaksiyon hız sabiti değerinin artmış olabileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, 60N ve 70N numuneleri ile arıtma çamuru karışım numunelerinde arıtma çamuru miktarının artması ile karışım numuneleri reaksiyon hız sabiti değerlerinin yaklaşık aynı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.23. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 60N numunesi (a) ve 70N numunesi (b) anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi

Arıtma çamuru ve termal – NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (60N ve 70N numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri EK VII'de verilmiştir.

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (60N ve 70N) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti

değerleri Çizelge 4.14'de verilmiştir. Arıtma çamuru ve termal – NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (70N) karışım numunelerinin hidroliz hız sabiti değerleri, arıtma çamuru ve termal – NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (60N) karışım numuneleri hidroliz hız sabiti değerlerinden yüksektir.

Çizelge 4.14. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (60N ve70N) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri

Karışım Oranı	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-3} (gün^{-1})**	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-6} (gün^{-1})**
AÇ:60N (100:0)	0,029	0,028
AÇ:60N (80:20)	0,023	0,034
AÇ:60N (60:40)	0,033	0,040
AÇ:60N (50:50)	0,065	0,045
AÇ:60N (40:60)	0,042	0,052
AÇ:60N (20:80)	0,055	0,067
AÇ:60N (0:100)	0,086	0,085
Karışım Oranı	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-3} (gün^{-1})**	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-6} (gün^{-1})**
AÇ:70N (100:0)	0,029	0,028
AÇ:70N (80:20)	0,050	0,041
AÇ:70N (60:40)	0,046	0,050
AÇ:70N (50:50)	0,043	0,052
AÇ:70N (40:60)	0,051	0,059
AÇ:70N (20:80)	0,058	0,075
AÇ:70N (0:100)	0,140	0,124

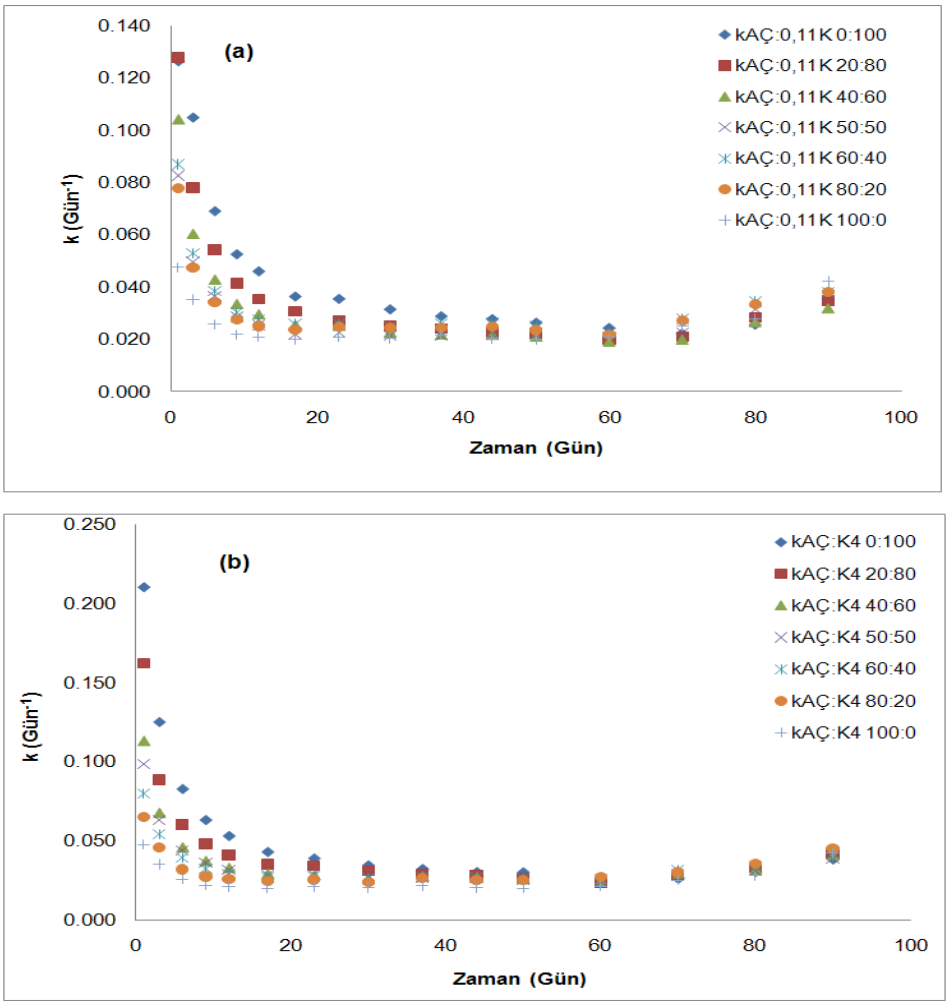
Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –NOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (60N ve 70N) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabit değerleri (k) Çizelge 4.14'de verilmiştir. Çizelge 4.14'den görüleceği üzere, arıtma çamuru ve termal – NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (60N ve 70N) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri, arıtma çamuru ve ham sera atıklarının aynı zaman dilimlerindeki anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerlerinden düşüktür. Arıtma çamuru ve termal –NOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (60N ve 70N) karışım numuneleri hidroliz hız sabiti değerleri arıtma çamuruna termal – NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının ilave edilmesiyle artmaktadır.

Çizelge 4.15. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (60N ve 70N) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k)

Karışım Oranı	k_{0-30} (gün^{-1})	k_{30-60} (gün^{-1})	k_{60-90} (gün^{-1})	k_{0-90} (gün^{-1})
AÇ:60N (100:0)	0,021	0,021	0,031	0,029
AÇ:60N (80:20)	0,023	0,025	0,032	0,030
AÇ:60N (60:40)	0,027	0,026	0,033	0,031
AÇ:60N (50:50)	0,029	0,027	0,033	0,032
AÇ:60N (40:60)	0,029	0,025	0,032	0,030
AÇ:60N (20:80)	0,031	0,024	0,031	0,030
AÇ:60N (0:100)	0,038	0,027	0,032	0,032
Karışım Oranı	**k_{0-30} (gün^{-1})**	**k_{30-60} (gün^{-1})**	**k_{60-90} (gün^{-1})**	**k_{0-90} (gün^{-1})**
AÇ:70N (100:0)	0,021	0,021	0,031	0,029
AÇ:70N (80:20)	0,025	0,025	0,035	0,033
AÇ:70N (60:40)	0,030	0,025	0,036	0,034
AÇ:70N (50:50)	0,030	0,026	0,035	0,033
AÇ:70N (40:60)	0,031	0,025	0,031	0,030
AÇ:70N (20:80)	0,035	0,029	0,036	0,033
AÇ:70N (0:100)	0,049	0,036	0,034	0,036

4.4.5. Arıtma çamuru ve termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 0,11K ve K4 numunelerinin anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4.24 (a) ve (b)'de verilmiştir. Termal –$Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (0,11K ve K4) ve karışım numunelerinin reaksiyon hız sabiti değerleri, ham sera atıkları ve karışım numuneleri reaksiyon hız sabiti değerlerinden düşüktür (Şekil 4.20a ve 4.24a,b). Bununla birlikte, termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (K4) reaksiyon hız sabiti değerleri, termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (0,11K) reaksiyon hız sabiti değerlerinden yüksektir. 0,11K ve K4 numuneleri reaksiyon sıcaklıkları aynı olmakla birlikte sera atıklarının 0,11 gr/g atık $Ca(OH)_2$ ile muamele edilmesi sonucunda reaksiyon hız sabiti değerleri düşük olmasına rağmen 0,11K numunesinde lignoselülozik yapının açılmasıyla metan üretiminin artmış olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, 0,11K ve K4 numuneleri ile arıtma çamuru karışım numunelerinde arıtma çamuru miktarının artması ile karışım numuneleri reaksiyon hız sabiti değerlerinin yaklaşık aynı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.24. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal–$Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları 0,11K numunesi (a) ve K4 numunesi (b) anaerobik parçalanma süresince reaksiyon hız sabiti değerlerinin zamanla değişimi

Arıtma çamuru ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,11K ve K4 numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri EK VIII'de verilmiştir.

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,11K ve K4) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Arıtma çamuru ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (K4) karışım numuneleri 0-3 ve 0-6 gün hidroliz hız sabiti değerleri, arıtma çamuru ile ham sera atıkları karışım numuneleri ve arıtma

çamuru ile termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları (0,11K) karışım numuneleri 0-3 ve 0-6 gün hidroliz hız sabiti değerlerinden düşüktür. Arıtma çamuru ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları karışım numunelerinin hidroliz hız sabiti değerlerinin, arıtma çamuruna termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,11K ve K4) ilave edilmesiyle arttığı Çizelge 4.16'dan görülmektedir.

Çizelge 4.16. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –$Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,11K ve K4) 0-3 ve 0-6 gün aralıklarında hidroliz hız (k_h) sabiti değerleri

Karışım Oranı	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-3} (gün^{-1})**	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-6} (gün^{-1})**
AÇ:0,11K (100:0)	0,029	0,028
AÇ:0,11K (80:20)	0,032	0,038
AÇ:0,11K (60:40)	0,036	0,043
AÇ:0,11K (50:50)	0,033	0,040
AÇ:0,11K (40:60)	0,038	0,048
AÇ:0,11K (20:80)	0,053	0,061
AÇ:0,11K (0:100)	0,094	0,077
Karışım Oranı	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-3} (gün^{-1})**	**$k_{hidroliz}$ k_{h0-6} (gün^{-1})**
AÇ:K4 (100:0)	0,029	0,028
AÇ:K4 (80:20)	0,036	0,035
AÇ:K4 (60:40)	0,041	0,043
AÇ:K4 (50:50)	0,046	0,049
AÇ:K4 (40:60)	0,045	0,052
AÇ:K4 (20:80)	0,052	0,068
AÇ:K4 (0:100)	0,082	0,094

Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,11K ve K4) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k) Çizelge 4.17'de sunulmuştur. Çizelge 4.17'den görüleceği üzere 0-30 gün aralığında arıtma çamuruna termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,11K ve K4) ilave edilmesiyle reaksiyon hız sabiti değerleri artmıştır. Arıtma çamuru ve termal – Na(OH) ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları karışım numunelerinde gözlendiği gibi arıtma çamuru ve termal–$Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıkları karışım

numunelerinin de 30-60 gün aralığında reaksiyon hız sabiti değerleri 60-90 gün aralığındaki reaksiyon hız sabiti değerlerinden düşüktür.

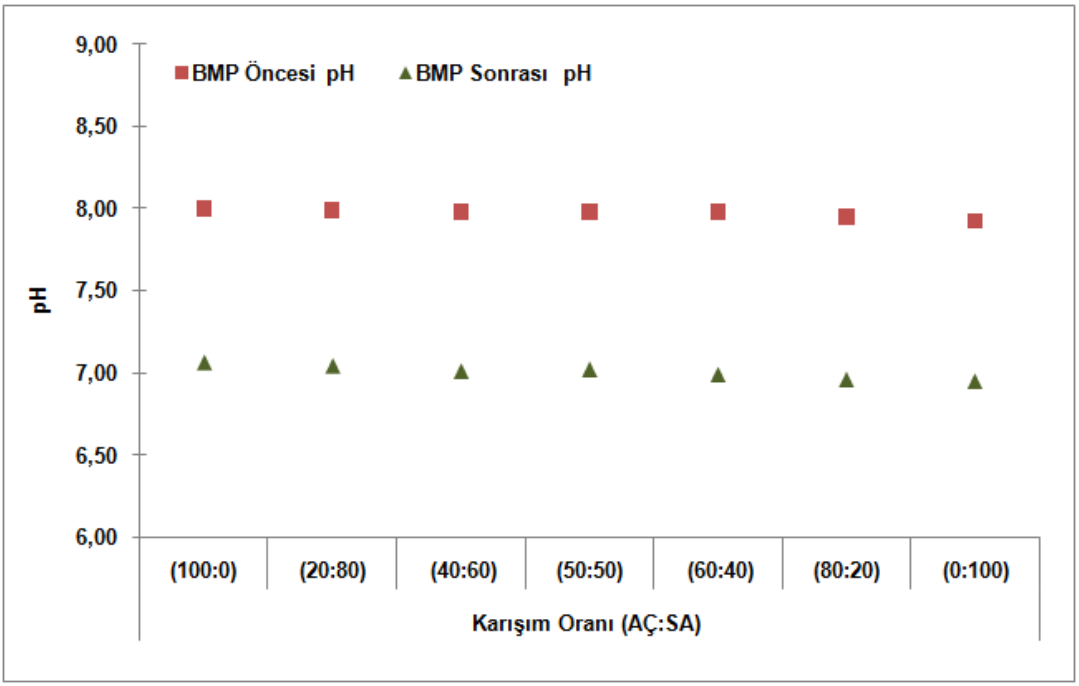
Çizelge 4.17. Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,11K ve K4) 0-30, 30-60, 60-90 ve 0-90 gün aralıklarında anaerobik parçalanma reaksiyon hız sabiti değerleri (k)

Karışım Oranı	**k_{0-30} (gün^{-1})**	**k_{30-60} (gün^{-1})**	**k_{60-90} (gün^{-1})**	**k_{0-90} (gün^{-1})**
AÇ:0,11K (100:0)	0,021	0,021	0,031	0,029
AÇ:0,11K (80:20)	0,025	0,024	0,032	0,030
AÇ:0,11K (60:40)	0,026	0,025	0,033	0,031
AÇ:0,11K (50:50)	0,023	0,021	0,030	0,028
AÇ:0,11K (40:60)	0,025	0,021	0,026	0,025
AÇ:0,11K (20:80)	0,029	0,022	0,028	0,027
AÇ:0,11K (0:100)	0,036	0,027	0,028	0,029
Karışım Oranı	**k_{0-30} (gün^{-1})**	**k_{30-60} (gün^{-1})**	**k_{60-90} (gün^{-1})**	**k_{0-90} (gün^{-1})**
AÇ:K4 (100:0)	0,021	0,021	0,031	0,029
AÇ:K4 (80:20)	0,025	0,026	0,036	0,034
AÇ:K4 (60:40)	0,028	0,026	0,035	0,033
AÇ:K4 (50:50)	0,029	0,026	0,032	0,031
AÇ:K4 (40:60)	0,028	0,025	0,033	0,032
AÇ:K4 (20:80)	0,035	0,026	0,033	0,032
AÇ:K4 (0:100)	0,041	0,029	0,031	0,032

4.5. Birlikte Anaerobik Parçalanma Giderim Verimleri

4.5.1. Arıtma çamuru ve ham sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma giderim verimleri

Arıtma çamuru, ham sera atıkları ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri Şekil 4.25'de verilmiştir. BMP testi öncesi ölçülen pH değerleri 7,92 ile 8,00, BMP testi sonrası ölçülen pH değerleri ise 6,95 ile 7,06 aralığında değişim göstermiştir. Li vd (2009) mutfak atıkları ile sığır gübresinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğini değerlendirdikleri BMP testinde, giriş pH değerlerinin 7,20-8,60 ve çıkış pH değerlerinin ise 6,2-7,4 aralığında değiştiğini belirtmişlerdir. Ölçülen pH değerleri anaerobik proses için uygun aralıktadır.



Şekil 4.25. Arıtma çamuru, ham sera atıkları ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri

Arıtma çamuru, ham sera atıkları ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimlerine ait sonuçlar Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Arıtma çamuru, ham sera atıkları ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri

Karışım Oranı	**UKM Giderimi (%)**	**tKOİ Giderimi (%)**	**CH_4 Üretimi ($mLCH_4/gUKM$)**
AÇ:SA (100:0)	8,3	85,5	149,95
AÇ:SA (80:20)	12,2	83,6	167,71
AÇ:SA (60:40)	10,1	85,4	196,61
AÇ:SA (50:50)	8,4	76,4	217,79
AÇ:SA (40:60)	7,4	76,8	246,19
AÇ:SA (20:80)	11,1	60,4	299,40
AÇ:SA (0:100)	19,7	72,9	373,45

En yüksek tKOİ giderim verimi (%85,5) ve en düşük UKM giderim verimi (%8,3) arıtma çamuru numunesinden elde edilmiştir. Arıtma çamuru metan üretim verimi ise 149,95 $mLCH_4/gUKM$ olarak hesaplanmıştır. 373,45 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile en yüksek kümülatif metan üretimi ve %19,7 değeriyle en yüksek UKM giderim verimi sera atıklarından elde edilmiştir. Arıtma çamurlarının yüksek tKOİ giderim verimleri ile anaerobik parçalanabilirliğinin yüksek ve metan üretim potansiyelinin düşük olduğu, bununla birlikte sera atıklarının anaerobik parçalanabilirliğinin düşük fakat metan üretim potansiyelinin yüksek olduğu tespit edilmiştir.

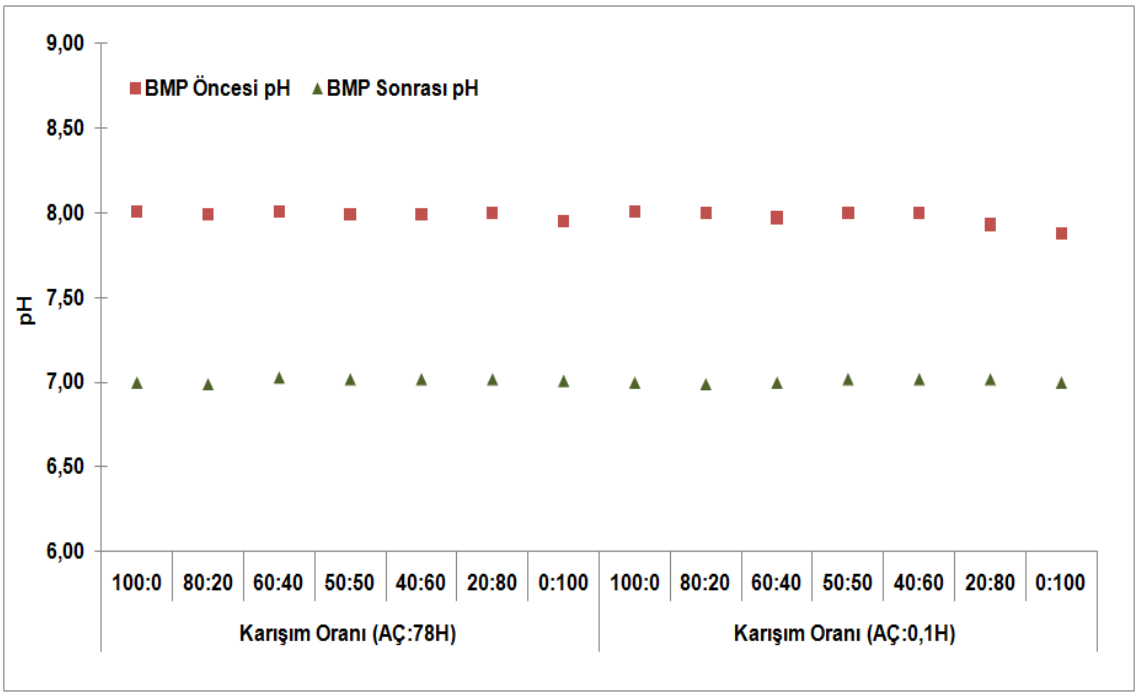
Arıtma çamuruna eklenen ham sera atığı numunesinin karışımdaki miktarının arttırılmasıyla UKM giderimin veriminin arttığı, tKOİ giderim veriminin ise azaldığı belirlenmiştir. Ma vd (2011), mutfak atıklarına termal-asit ve basınç ön arıtımı yöntemi uygulayarak termofilik koşullarda atıkların biyogaz üretimini ve tKOİ giderim verimlerini değerlendirmiştir. Termal-asit ön arıtım yöntemi uygulanan mutfak atığından en yüksek KOİ (26,0 mg/L) giderimi ve 0,30 $L/gKOİ_{giderilen}$ biyogaz üretimi elde edilirken, basınç ön arıtım yöntemi uygulanan mutfak atığından daha düşük (16,9 mg/L) KOİ giderimi ve 0,52 $L/gKOİ_{giderilen}$ biyogaz üretimi elde edilmiştir. Ma vd (2011) sonuçlarına benzer şekilde, arıtma çamuru ve ham sera atıklarının birlikte

anaerobik parçalanabilirliğinde düşük tKOİ giderim verimi sağlanan numunelerden yüksek metan üretim verimleri elde edilmiştir.

Arıtma çamuru ve ham sera atıklarının tKOİ ile UKM giderim verimleri ve metan üretim verimi bu atıkların birlikte anaerobik parçalanabilirlikleri ve kullanılabilirlikleri açısından değerlendirildiğinde optimum karışım oranlarının 50:50, 40:60 ve 20:80 olduğu tespit edilmiştir.

4.5.2. Arıtma çamuru ve termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma giderim verimleri

Arıtma çamuru, 78°C reaksiyon sıcaklığı, %2,37 katı madde miktarı, % 0 H_2SO_4 konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 78H numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testi öncesinde ölçülen ortalama pH değerleri 7,88-8,01 ve BMP testi sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri ise 6,99-7,02 aralığında değişim göstermiştir. Arıtma çamuru, 60°C reaksiyon sıcaklığı, %2,37 katı madde konsantrasyonu, % 0,1 H_2SO_4 konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 0,1H numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testi öncesi ve sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri ise sırasıyla 7,88-8,01 ve 6,99-7,02 aralığında değişim göstermiştir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26. Arıtma çamuru, termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilmiş sera atıkları (0,1H ve 78H) ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ortalama pH değerleri

Arıtma çamuru, 78H (78°C - %2,37 KM - %0 H_2SO_4 - 0 rpm - 1 saat) numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimlerine ait sonuçlar Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Arıtma çamuru, 78H numunesi ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri

Karışım Oranı	**UKM Giderimi (%)**	**tKOİ Giderimi (%)**	**CH_4 Üretimi ($mLCH_4/gUKM$)**
AÇ:78H (100:0)	29,4	53,7	233,32
AÇ:78H (80:20)	22,1	56,3	228,01
AÇ:78H (60:40)	24,9	58,5	231,98
AÇ:78H (50:50)	23,5	67,9	239,60
AÇ:78H (40:60)	23,8	68,0	236,10
AÇ:78H (20:80)	27,6	65,1	234,52
AÇ:78H (0:100)	38,7	77,6	307,85

En yüksek UKM ve tKOİ giderim verimleri sırasıyla %38,7 ve %77,6 değerleriyle 78H numunesinden elde edilmiştir. Arıtma çamuru ve 78H numunesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde, arıtma çamuruna 78H numunesinin ilave edilmesiyle tKOİ giderim veriminin arttığı, buna karşın UKM giderim veriminde önemli faklılıkların olmadığı gözlenmiştir. Arıtma çamuru ve 78H numunelerinin tKOİ ve UKM giderim verimleri ile metan üretim verimi ve bu atıkların birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde optimum karışım oranları 50:50, 40:60 ve 20:80 olarak tespit edilmiştir.

Arıtma çamuru, 0,1H (60°C - %2,37 KM - %0,1 H_2SO_4 - 0 rpm - 1 saat) numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimlerine ait sonuçlar Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Arıtma çamuru, 0,1H numunesi ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri

Karışım Oranı	**UKM Giderimi (%)**	**tKOİ Giderimi (%)**	**CH_4 Üretimi ($mLCH_4/gUKM$)**
AÇ:0,1H (100:0)	29,4	53,7	233,32
AÇ:0,1H (80:20)	20,0	57,5	227,26
AÇ:0,1H (60:40)	24,6	56,3	224,26
AÇ:0,1H (50:50)	22,7	58,4	203,52
AÇ:0,1H (40:60)	24,1	57,8	201,75
AÇ:0,1H (20:80)	29,2	57,3	205,86
AÇ:0,1H (0:100)	44,6	48,8	215,25

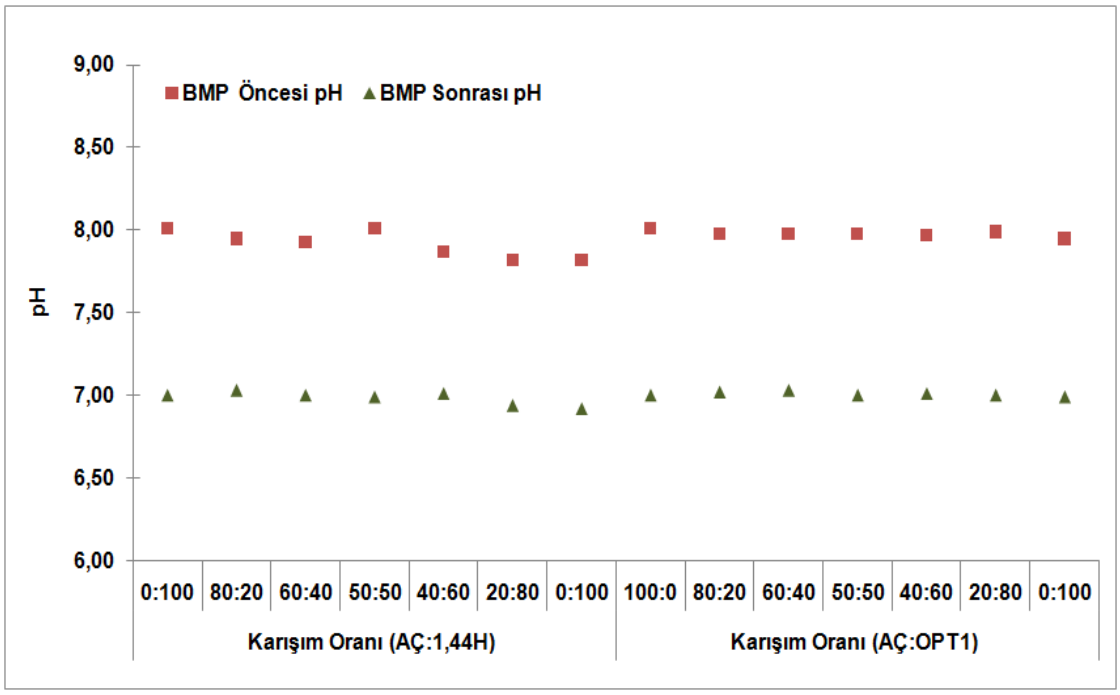
Arıtma çamuru ve 0,1H numunesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde en yüksek metan üretimi 233,32 $mLCH_4/gUKM$ değeri ile %29,4 UKM giderim verimi ve %53,7 tKOİ giderim verimi sağlanan arıtma çamurundan elde edilmiştir. Arıtma çamuruna 0,1H numunesinin ilave edilmesiyle tKOİ giderim veriminde önemli farklılıklar görülmemiştir. 0,1H numunesinin karışımdaki oranının artmasıyla UKM giderim veriminde azalmalar olduğu ve bu azalmanın metan üretimine yansıdığı gözlenmiştir. Ashekuzzaman ve Poulsen (2011) tavuk idrarı, koyun gübresi, yemek atığı

ve yaprak atıklarından oluşan atık karışımını, ağırlıkça %20, 30, 35, 40 ve 45 oranlarında sığır gübresine ilave ederek biyogaz potansiyelini değerlendirmiştir. Sığır gübresine, atık karışım numunesinin ilave edilmesiyle UKM giderim veriminin azalmasıyla biyogaz üretiminin de azaldığı belirtilmiştir. Arıtma çamuru ve 0,1H numunelerinin; tKOİ ve UKM giderim verimi, metan üretim verimi ve bu atıkların birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde optimum karışım oranları 80:20 ve 60:40 olarak tespit edilmiştir.

Ma vd (2011) mutfak atıklarına ön arıtım yöntemi uygulayarak, termofilik şartlarda atıkların biyogaz üretimini ve KOİ giderim verimlerini değerlendirmiştir. Dondurup-ısıtma yöntemi ile ön arıtım uygulanmış mutfak atıklarından 13,1 g/L KOİ giderim verimi ile 520 mLbiyogaz/g$KOİ_{giderilen}$ biyogaz üretimi elde edilirken, asit ön arıtım uygulanmış mutfak atıklarından 14,1 g/L KOİ giderim verimi ve 160 mL biyogaz/g$KOİ_{giderilen}$ üretim değeri ile daha düşük biyogaz üretimi elde etmiştir. Ma vd (2011), KOİ giderim verimlerinin yakın ancak metan üretimleri arasında farklılıklar olduğunu belirtmişlerdir.

4.5.3. Arıtma çamuru ve termal-HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma giderim verimleri

Arıtma çamuru, 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 1,44 HCl konsantrasyonu, 324 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 1,44H numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testi öncesinde ölçülen ortalama pH değerleri 7,93-8,01, BMP testi sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri ise 6,92-7,03 aralığında değişim göstermiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. Arıtma çamuru, termal-HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilmiş sera atıkları (1,44H ve OPT1) ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ortalama pH değerleri

Arıtma çamuru, 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde konsantrasyonu, % 0 HCl konsantrasyonu, 500 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen OPT1 numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testi öncesi ve sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri sırasıyla 7,95-8,01 ve 6,99-7,03 aralığında değişim göstermiştir (Şekil 4.27).

Arıtma çamuru, 1,44H (60°C - %5 KM - %1,44 HCl - 324 rpm - 1 saat) numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimlerine ait sonuçlar Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Arıtma çamuru, 1,44H numunesi ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri

Karışım Oranı	**UKM Giderimi (%)**	**tKOİ Giderimi (%)**	**CH_4 Üretimi ($mLCH_4/gUKM$)**
AÇ:1,44H (100:0)	29,3	53,7	233,32
AÇ:1,44H (80:20)	22,6	68,8	216,34
AÇ:1,44H (60:40)	16,7	66,0	245,03
AÇ:1,44H (50:50)	30,2	75,8	234,51
AÇ:1,44H (40:60)	21,3	72,8	229,90
AÇ:1,44H (20:80)	28,0	70,7	362,10
AÇ:1.44H (0:100)	32,7	59,0	369,45

En yüksek UKM (%32,7) giderim verimi sağlanan 1,44H numunesinden 369,45 $mLCH_4/gUKM$ değeriyle en yüksek metan üretim verimi elde edilmiştir. Arıtma çamuru ve 1,44H numunesi 80:20 karışım oranından en düşük metan üretim verimi ile %22,6 UKM ve %68,8 tKOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Arıtma çamuruna 1,44H numunesinin eklenmesiyle 50:50 karışım oranına kadar tKOİ giderim veriminde artış elde edilirken, 1,44H numunesinin karışımdaki oranının artmasıyla tKOİ giderim veriminde azalma görülmüştür. Arıtma çamuru ve 1,44H numunelerinin tKOİve UKM giderim verimleri ile metan üretim verimi ve bu atıkların birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde optimum karışım oranları 50:50, 40:60 ve 20:80 olarak tespit edilmiştir.

Arıtma çamuru, OPT1 (60°C - %5 KM - %0 HCl - 500 rpm - 1 saat) numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimlerine ait sonuçlar Çizelge 4.22'de verilmiştir.

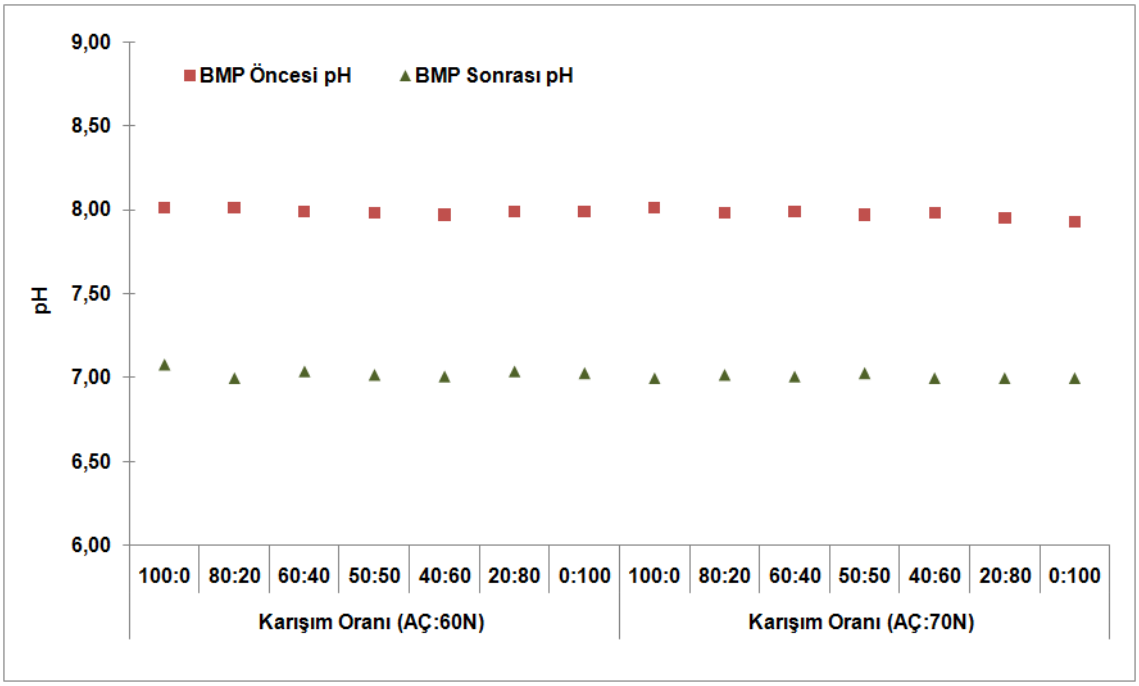
Çizelge 4.22. Arıtma çamuru, OPT1 ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri

Karışım Oranı	**UKM Giderimi (%)**	**tKOİ Giderimi (%)**	**CH_4 Üretimi (mL CH_4/gUKM)**
AÇ:OPT1 (100:0)	29,3	53,7	233,32
AÇ:OPT1 (80:20)	34,6	51,4	210,59
AÇ:OPT1 (60:40)	39,7	54,6	223,33
AÇ:OPT1 (50:50)	33,8	64,0	269,10
AÇ:OPT1 (40:60)	31,9	63,5	281,51
AÇ:OPT1 (20:80)	44,0	62,8	313,62
AÇ:OPT1 (0:100)	49,0	71,8	386,58

Arıtma çamuru ve OPT1 numunesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde; en yüksek metan üretim verimi 386,58 mLCH_4/gUKM değeriyle OPT1 numunesinden elde edilmiştir. OPT1 numunesi UKM ve tKOİ giderim verimleri ise sırasıyla %49,0 ve %71,8 olarak hesaplanmıştır. En düşük metan üretim verimi 210,59 mLCH_4/gUKM değeriyle en düşük tKOİ (%51,4) giderim verimi hesaplanan 80:20 karışım numunesinden elde edilmiştir. Arıtma çamuruna OPT1 numunesinin ilave edilmesiyle UKM ve tKOİ giderim veriminin arttığı ve artışın metan üretimine yansıdığı Çizelge 4.30'dan görülmektedir. Arıtma çamuru ve OPT1 numunelerinin tKOİ veUKM giderim verimleri ile metan üretim verimi ve bu atıkların birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde optimum karışım oranları, 50:50, 40:60 ve 20:80 olarak tespit edilmiştir.

4.5.4. Arıtma çamuru ve termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma giderim verimleri

Arıtma çamuru, 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 0 NaOH konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 60N numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testi öncesi ve sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri sırasıyla 7,98-8,01, ve 6,98-7,04 aralığında değişim göstermiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.28. Arıtma çamuru, termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilmiş sera atıkları (60N ve 70N) ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ortalama pH değerleri

Arıtma çamuru, 70,98°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, % 0,23 NaOH konsantrasyonu, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele 70N numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testi öncesinde ölçülen ortalama pH değerleri 7,93-8,01, BMP testi sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri ise 7,00-7,03 aralığında değişim göstermiştir (Şekil 4.28).

Arıtma çamuru, 60N (60°C - %5 KM - %0 NaOH - 0 rpm - 1 saat) numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimlerine ait sonuçlar Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Arıtma çamuru, 60N ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri

Karışım Oranı	**UKM Giderimi (%)**	**tKOİ Giderimi (%)**	**CH_4 Üretimi ($mLCH_4/gUKM$)**
AÇ:60N (100:0)	29,3	53,7	233,32
AÇ:60N (80:20)	23,4	58,0	237,01
AÇ:60N (60:40)	36,2	59,3	241,33
AÇ:60N (50:50)	41,4	61,6	262,70
AÇ:60N (40:60)	37,2	56,0	288,27
AÇ:60N (20:80)	40,4	57,6	360,44
AÇ:60N (0:100)	49,8	63,7	437,42

Arıtma çamuru ve 60N numunesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde; en yüksek UKM (%49,8) ve tKOİ (%63,7) giderim verimleri ile en yüksek metan üretim verimi (437,42 $mLCH_4/gUKM$) 60N numunesinden elde edilmiştir. En düşük UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimi ise sırasıyla %29,3, %53,7 ve 233,32 $mLCH_4/gUKM$ değerleriyle arıtma çamurundan elde edilmiştir. Arıtma çamuruna 60N numunesinin ilave edilmesiyle UKM ve tKOİ giderim verimlerinin arttığı ve artışın metan üretimine yansıdığı gözlenmiştir. Arıtma çamuru ve 60N numunelerinin tKOİ ve UKM giderim verimleri ile metan üretim verimi ve bu atıkların birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde optimum karışım oranları 40:60 ve 20:80 olarak tespit edilmiştir.

Neves vd (2006), kahve atıklarına NaOH ön arıtımı uygulamışlardır. Ön arıtım uygulanan kahve atıklarını 7 $gTKM_{kahve\ atığı}/gTKM_{çamur}$ oranı sağlanacak şekilde arıtma çamuru ile karıştırarak, karışım numunesinin metan potansiyeli ile UKM giderim verimini tespit etmişlerdir. NaOH ön arıtımı ve birlikte parçalanma prosesinin atıklara uygulanması sonucunda UKM giderim veriminin %40'dan %84'e, metan üretiminin ise 25 $LCH_4/kgUKM$'den 222 L CH_4/kg UKM'ye arttığını belirtmişlerdir. Benzer şekilde bu çalışmada da NaOH ön arıtımı uygulanan sera atıkları ve arıtma çamuru karışım numunelerinin BMP değerleri artmıştır.

Arıtma çamuru, 70N (70,98°C - %5 KM - %0,23 NaOH - 0 rpm - 1 saat) numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimlerine ait sonuçlar Çizelge 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.24. Arıtma çamuru, 70N ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri

Karışım Oranı	**UKM Giderimi (%)**	**tKOİ Giderimi (%)**	**CH_4 Üretimi ($mLCH_4/gUKM$)**
AÇ:70N (100:0)	29,3	53,7	233,32
AÇ:70N (80:20)	26,9	56,0	230,95
AÇ:70N (60:40)	27,9	58,7	239,97
AÇ:70N (50:50)	32,2	67,7	261,27
AÇ:70N (40:60)	36,6	69,2	285,42
AÇ:70N (20:80)	40,7	74,5	364,19
AÇ:70N (0:100)	47,8	87,9	443,53

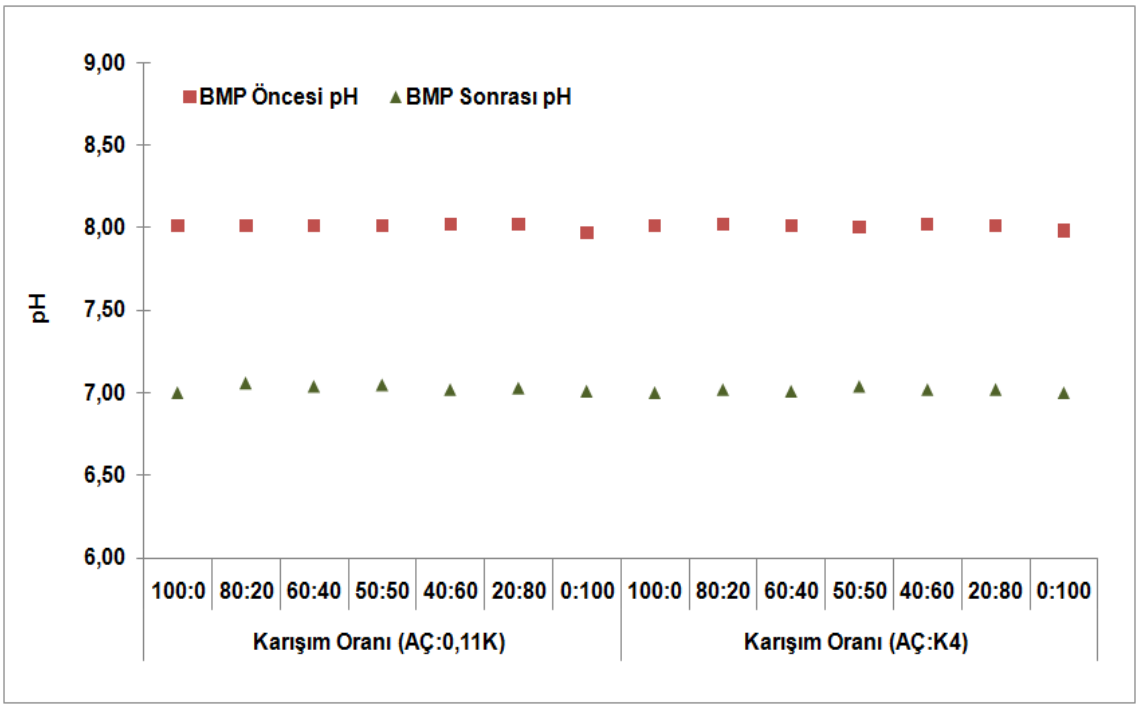
Arıtma çamuru ve 70N (70,98°C - %5 KM - %0,23 NaOH - 0 rpm - 1 saat) numunesi birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde; en yüksek UKM ve tKOİ giderim verimleri sırasıyla %47,8 ve %87,9 değerleriyle 70N numunesinden elde edilmiştir. Aynı numunenin metan üretim verimi 443,53 $mLCH_4/gUKM$ tespit edilmiştir. En düşük metan üretim verimi 233,32 $mLCH_4/gUKM$ ve en düşük tKOİ giderim verimi %53,7 değeriyle arıtma çamurundan elde edilmiştir. Arıtma çamuru ve 60N karışım numunelerine benzer şekilde, arıtma çamuruna 70N numunesinin ilave edilmesiyle UKM ve tKOİ giderim verimlerinin arttığı ve bu artışın metan üretimine yansıdığı gözlenmiştir. Arıtma çamuru ve 70N numunelerinin tKOİ ve UKM giderim verimleri ile metan üretim verimi ve bu atıkların birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde optimum karışım oranları 40:60 ve 20:80 olarak tespit edilmiştir.

Panichnumsin vd (2010), cassava bitkisi küspesi ile domuz gübresini 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 ve 80:20 oranlarında karıştırmış ve karışım numunelerinin metan potansiyelleri ile tKOİ ve UKM giderim verimlerini değerlendirmiştir. Domuz

gübresine cassava bitkisinin eklenmesiyle tKOİ ve UKM giderim veriminin arttığı görülmüştür. En yüksek metan üretimi 306 $mLCH_4$/gUKM değeriyle %61 UKM ve %57 tKOİ giderim verimi sağlanan 60:40 oranından elde edilmiştir. Çalışmalarında UKM ve tKOİ giderim verimlerinin sırasıyla %46-64 ve %50-57 aralığında değiştiğini belirtmişlerdir.

4.5.5. Arıtma çamuru ve termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma giderim verimleri

Arıtma çamuru, 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, 0,11 gr $Ca(OH)_2$/g atık, 0 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele edilen 0,11K numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testi öncesinde ölçülen ortalama pH değerleri 7,97-8,01, BMP testi sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri ise 7,00-7,07 aralığında değişim göstermiştir (Şekil 4.33). Şekil 4.33'den de görüleceği üzere, arıtma çamuru, 60°C reaksiyon sıcaklığı, %5 katı madde miktarı, 0 gr $Ca(OH)_2$/g atık, 233 rpm karıştırma hızı ve 1 saat reaksiyon süresi ön arıtım proses koşullarında muamele K4 numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirlik BMP testi öncesi ve sonrasında ölçülen ortalama pH değerleri ise sırasıyla 7,98-8,01, ve 7,00-7,04 aralığında tespit edilmiştir.



Şekil 4.29. Arıtma çamuru, termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilmiş sera atıkları (0,11K ve K4) ve karışım numunelerinin BMP testi öncesi ve sonrasında ortalama pH değerleri

Arıtma çamuru, 0,11K (60°C - %5 KM - 0,11 gr $Ca(OH)_2$/g atık - 0 rpm - 1 saat) numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimlerine ait sonuçlar Çizelge 4.33'de verilmiştir. Çizelge 4.25'den de görüleceği üzere, yüksek UKM (%35,5) ve tKOİ (%73,7) giderim verimleri ile en yüksek metan üretim verimi 389,67mLCH_4/gUKM değeriyle 0,11K numunesinden elde edilmiştir. En düşük metan üretimi (225,41 mLCH_4/gUKM) ile %66,0 tKOİ ve %25,0 UKM giderim verimleri ise 80:20 karışım numunesinden elde edilmiştir. Arıtma çamuru ve 0,11K numunesi 80:20, 60:40, 50:50 ve 40:60 karışım numunelerinden elde edilen UKM ve tKOİ giderim verimlerinde önemli farklılıklar gözlenmemiştir.

Çizelge 4.25. Arıtma çamuru, 0,11K ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri

Karışım Oranı	**UKM Giderimi (%)**	**tKOİ Giderimi (%)**	**CH_4 Üretimi ($mLCH_4/gUKM$)**
AÇ:0,11K (100:0)	29,3	53,7	233,32
AÇ:0,11K (80:20)	25,0	66,0	225,41
AÇ:0,11K (60:40)	21,0	62,5	228,38
AÇ:0,11K (50:50)	23,8	67,4	277,66
AÇ:0,11K (40:60)	29,7	68,5	295,01
AÇ:0,11K (20:80)	34,1	58,7	314,78
AÇ:0.11K (0:100)	35,5	73,7	389,67

Arıtma çamuru, K4 (60°C - %5 KM - 0 gr $Ca(OH)_2$/g atık - 233 rpm - 1 saat) numunesi ve karışım numunelerinin birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimlerine ait sonuçlar Çizelge 4.26'da verilmiştir.

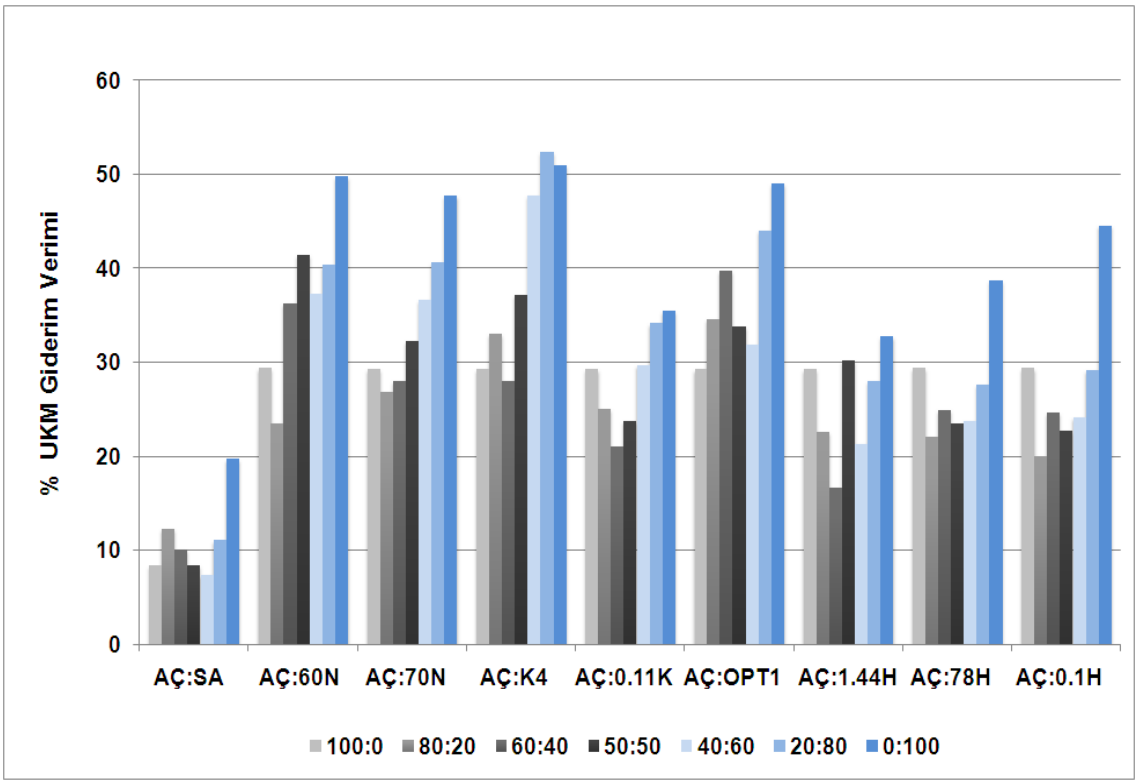
Çizelge 4.26. Arıtma çamuru, K4 ve karışım numuneleri birlikte anaerobik parçalanma UKM ve tKOİ giderim verimleri ile metan üretim verimleri

Karışım Oranı	**UKM Giderimi (%)**	**tKOİ Giderimi (%)**	**CH_4 Üretimi ($mLCH_4/gUKM$)**
AÇ:K4 (100:0)	29,3	53,7	233,32
AÇ:K4 (80:20)	33,0	67,8	215,44
AÇ:K4 (60:40)	28,0	58,9	211,88
AÇ:K4 (50:50)	37,2	64,7	233,77
AÇ:K4 (40:60)	47,8	63,5	240,32
AÇ:K4(20:80)	52,4	75,2	279,62
AÇ:K4 (0:100)	51,0	73,6	328,41

Arıtma çamuru ve K4 numunesi birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde en yüksek UKM (%52,4) ve tKOİ (%75,2) giderim verimleri sağlanan 20:80 karışım numunesinden 279,62 $mLCH_4$/gUKM metan üretimi elde edilmiştir. Arıtma çamuruna

K4 numunesinin ilave edilmesiyle UKM ve tKOİ giderim verimlerinin arttığı ve artışın metan üretimine yansıdığı tespit edilmiştir.

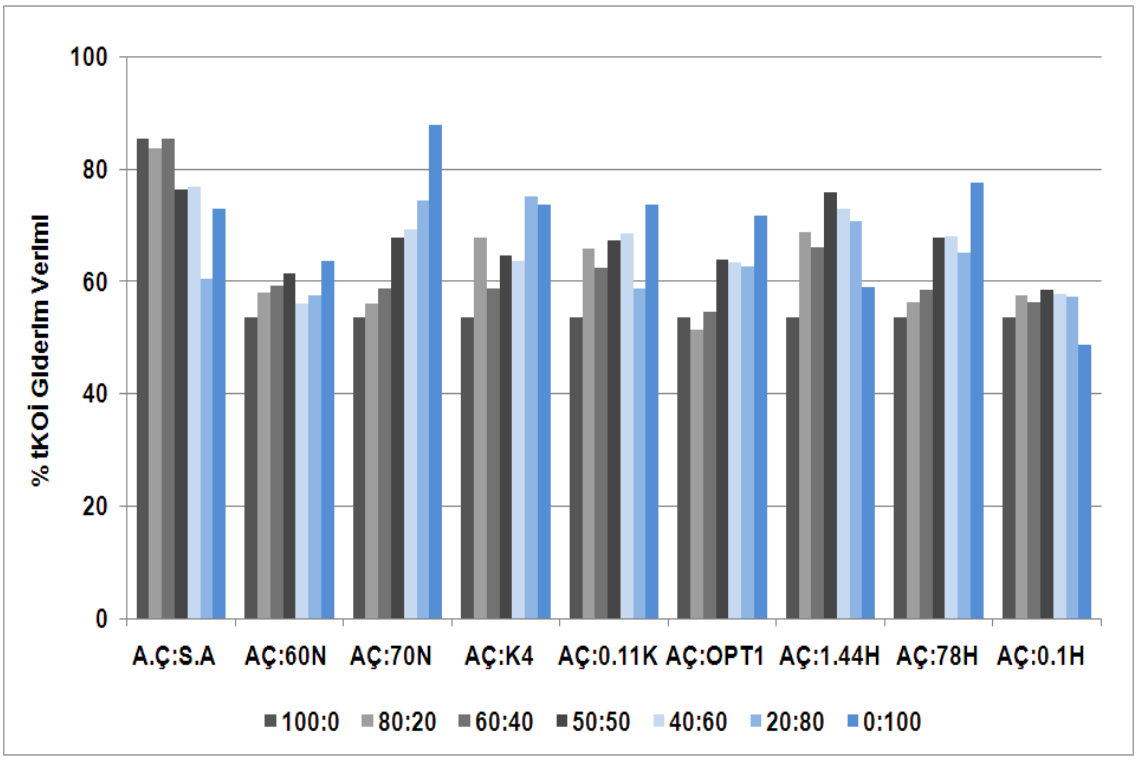
Şekil 4.30'da ham sera atıkları ile termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal - NaOH ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamurları ile birlikte anaerobik parçalanma sonrasında hesaplanan UKM giderim verimlerinin karşılaştırması verilmiştir.



Şekil 4.30. Ham sera atıkları ile termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal - NaOH ve termal - $Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamurları ile birlikte anaerobik parçalanma sonrasında hesaplanan UKM giderim verimlerinin karşılaştırması

Termokimyasal ön arıtım prosesleri arasında en yüksek UKM giderim verimleri arıtma çamuru ile K4, 70N ve 60N numunelerinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinden elde edilmiştir. En düşük UKM giderim verimleri ise arıtma çamuru ve ham sera atığı karışım numunelerinden sağlanmıştır. Arıtma çamuru ile 1,44H, 78H, 0,1H ve 0,11K numuneleri karışım oranlarına ait UKM giderim verimleri ise aynı seviyededir.

Ham sera atıkları ile termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal - NaOH ve termal – $Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamurları ile birlikte anaerobik parçalanma sonrasında hesaplanan tKOİ giderim verimlerinin karşılaştırması Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31. Ham sera atıkları ile termal – H_2SO_4, termal – HCl, termal - NaOH ve termal - $Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamurları ile birlikte anaerobik parçalanma sonrasında hesaplanan tKOİ giderim verimlerinin karşılaştırması

Şekil 4.31'den görüleceği üzere, arıtma çamuruna ham sera atıklarının ilave edilmesiyle tKOİ giderim veriminin azaldığı, 70N, K4 ve 78H numunelerinin eklenmesi ile tKOİ giderim veriminin arttığı ve 60N ve 0,1H numunelerinin eklenmesiyle ise tKOİ giderim veriminde önemli farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR

Literatürde, sera atıklarına optimum termokimyasal (termal-H_2SO_4, termal-HCl, termal-NaOH ve termal-$Ca(OH)_2$) ön arıtım prosesinin uygulandığı ve ön arıtım prosesi sonrasında sera atıklarının arıtma çamurları ile birleştirilerek biyokimyasal metan potansiyelinin tespit edildiği, atıkların birlikte parçalanma reaksiyon hız sabitlerinin karşılaştırıldığı ve metan üretimiyle ilişkili olarak atık giderim verimlerinin değerlendirildiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Arıtma çamurları ve termokimyasal ön arıtım uygulanmış sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin değerlendirilerek BMP potansiyelinin belirlendiği bu çalışma literatürde ilk olması nedeniyle önemli referans noktasıdır. Ayrıca, Antalya için önemli çevresel sorunlara neden olan iki farklı atığın birlikte anaerobik parçalanma prosesi ile değerlendirilmesinin bir alternatif seçenek olabileceği ve atıkların biyogaz üretimi yoluyla değerlendirilmesinde bilimsel ve teknik verileri sunması açısından önem taşımaktadır.

Bu tez kapsamında; Antalya bölgesinde seralarda miktar açısından en çok yetiştiriciliği yapılan beş temel ürünün (domates, salatalık, patlıcan, yeşil biber ve kabak) kök, gövde, yaprak ve meyvesini içeren lignoselülozik kökenli sera atıkları karışım numunesi ile bölgedeki atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Toplam %40,85 selüloz ile hemiselüloz ve %34,16 karbon içeriği ile sera atıkları karışım numunesinin biyogaz üretimi açısından uygun lignoselülozik biyokütle kaynağı olduğu tespit edilmiştir. Hurma AAT'si arıtma çamurları ise %43,43 karbon içeriği ile anaerobik parçalanma ve biyogaz üretimi için önemli bir kaynaktır. Ayrıca, sera atıkları ve arıtma çamurunun elementel kompozisyonda oksijen (%O_2) miktarının ölçülmesi ve Simons ve Buswell eşitliği yardımıyla teorik metan potansiyellerinin tespit edilmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir.

Lignoselülozik kökenli sera atıklarının anaerobik parçalanabilirliğini arttırmak amacıyla atıklara anaerobik parçalanma öncesi termal-H_2SO_4, termal-HCl, termal-NaOH ve termal -$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesleri uygulanmıştır. Optimum ön arıtım

proses koşulları Ender Us (2010) ve Ümmihan Günerhan (2011) yüksek lisans tezleri ile 107Y145 numaralı TUBİTAK (2010) projesinden alınmış ve atıklar optimum ön arıtım proses koşullarında muamele edilmiştir. Arıtma çamurlarının anaerobik parçalanabilirliğini geliştirmek için arıtma çamurlarına termokimyasal ön arıtımla muamele edilen sera atıkları ağırlıkça %20, 40, 50, 60, 80 ve 100 oranlarında ilave edilmiş ve metan üretim potansiyelleri standart BMP testi ile değerlendirilmiştir.

Arıtma çamuru ve ham sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanabilirliği değerlendirildiğinde; arıtma çamuruna eklenen ham sera atığının, karışım numunesindeki miktarının arttırılmasıyla tKOİ giderim veriminin azaldığı, UKM giderim verimi ve metan üretiminin ise arttığı belirlenmiştir. Karışım numuneleri arasında en yüksek kümülatif metan üretimi (299,40 $mLCH_4/gUKM$), %11,1 UKM ile %60,4 tKOİ giderim verimleri ve 0,042 $gün^{-1}$ reaksiyon hız sabiti değeriyle 20:80 karışım oranından elde edilmiştir.

Termal – H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen 78H ve 0,1H numuneleri arıtma çamuru ile birleştirilerek metan potansiyelleri tespit edilmiştir. Arıtma çamuru ve 78H numunesi tKOİ ve UKM giderim verimleri ile metan üretim verimi ve bu atıkların birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde optimum karışım oranları 50:50, 40:60 ve 20:80 olarak tespit edilmiştir. Arıtma çamuru ve 0,1H numunelerinin; tKOİ ve UKM giderim verimleri, metan üretim verimi ve bu atıkların birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde ise optimum karışım oranları 80:20 ve 60:40 olarak bulunmuştur. Arıtma çamuruna termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen numunelerin (78H ve 0.1H) ilave edilmesiyle atıkların reaksiyon hız sabitleri ile UKM giderim verimlerinin azaldığı ve bu azalmaların metan üretimine yansıdığı tespit edilmiştir. Metan üretimindeki azalmaların muhtemel nedeninin ise uygulanan ön arıtımda kullanılan asit konsantrasyonu ve sıcaklık etkisinden dolayı HMF ve furfural gibi yan ürünlerin inhibisyon etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. BMP testi süresince termal-H_2SO_4 ön arıtımla ile muamele edilen sera atıklarının (78H ve 0.1H) arıtma çamurunun anaerobik parçalanabilirliğini zenginleştirmediği sonucuna ulaşılmıştır.

Termal-HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilen,1,44H ve OPT1 olarak adlandırılan sera atıkları arıtma çamuru ile birleştirilerek metan üretim potansiyelleri değerlendirilmiştir. Arıtma çamuru ve 1,44H numunesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde en yüksek kümülatif metan üretimi (362,10 $mLCH_4/gUKM$), %28,0 UKM ile %70,7 tKOİ giderim verimleri sağlanan 20:80 karışım numunesinden elde edilmiştir. Toplam reaksiyon hız sabiti 0,031 $gün^{-1}$ bulunmuştur. Arıtma çamuru ve OPT1 numunesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde ise en yüksek kümülatif metan üretimi (313,62 $mLCH_4/gUKM$), %44,0 UKM ile %62,8 tKOİ giderim verimleri sağlanan 20:80 karışım numunesinden elde edilmiştir. Reaksiyon hız sabiti 0,026 $gün^{-1}$ hesaplanmıştır. Arıtma çamuruna 1.44H ve OPT1 numunelerinin eklenmesi ile oluşturulan 20:80 karışım numunelerinden üretilen metan miktarları, sadece arıtma çamurundan üretilen metan miktarından sırasıyla %55,19 ve %34,42 daha fazladır.

Termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen 60N ve 70N numuneleri arıtma çamuru ile birleştirilerek metan üretim potansiyelleri tespit edilmiştir. Arıtma çamuru ve 60N numunesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde en yüksek kümülatif metan üretimi (360,44 $mLCH_4/gUKM$), %40,4 UKM ile %57,6 tKOİ giderim verimleri sağlanan 20:80 karışım numunesinden elde edilmiştir. Reaksiyon hız sabiti 0,030 $gün^{-1}$ hesaplanmıştır. Arıtma çamuru ve 70N numunesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde ise en yüksek kümülatif metan üretimi (364,19 $mLCH_4/gUKM$), %40,7 UKM ile %74,5 tKOİ giderim verimleri sağlanan 20:80 karışım numunesinden elde edilmiştir. Toplam reaksiyon hız sabiti değeri ise 0,033 $gün^{-1}$ bulunmuştur. Arıtma çamuru ve 70N numunesi tKOİ ve UKM giderim verimleri ile metan üretim verimi ve bu atıkların birlikte kullanılabilirlikleri değerlendirildiğinde optimum karışım oranları 40:60 ve 20:80 olarak tespit edilmiştir. Arıtma çamuru ile termal-HCl ön arıtım prosesi uygulanan karışım numunelerinden elde edilen sonuçlara benzer şekilde arıtma çamuruna termal-NaOH ön arıtım uygulanmış numunelerin (60N ve 70N) eklenmesiyle reaksiyon hız sabiti değerlerinde önemli farklılık olmadığı, ancak UKM ile tKOİ giderim verimlerinin arttığı ve bu artışın ise metan üretimine yansıdığı gözlenmiştir. Arıtma çamuruna 60N ve 70N numunelerinin eklenmesi ile oluşturulan 20:80 karışım numunelerinden üretilen metan miktarları, arıtma çamurundan üretilen metan miktarından sırasıyla %54,5 ve %56,1 daha fazladır.

Termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilen 0,11K ve K4 olarak adlandırılan sera atıkları arıtma çamuru ile birleştirilerek metan potansiyelleri değerlendirilmiştir. Arıtma çamuru ve 0,11K numunesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde en yüksek kümülatif metan üretimi (314,78 $mLCH_4/gUKM$), %34,1 UKM ile %58,7 tKOİ giderim verimleri sağlanan 20:80 karışım numunesinden elde edilmiştir. Reaksiyon hız sabiti 0,027 $gün^{-1}$ hesaplanmıştır. Arıtma çamuru ve K4 numunesinin birlikte anaerobik parçalanabilirliğinde ise en yüksek metan üretimi (279,62 $mLCH_4/gUKM$), %52,4 UKM ile %75,2 tKOİ giderim verimleri sağlanan ve toplam reaksiyon hız sabiti 0,032 $gün^{-1}$ olan 20:80 karışım numunesinden elde edilmiştir. Arıtma çamuruna termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi uygulanan 0,11K ve K4 numunelerinin eklenmesiyle reaksiyon hız sabiti değerlerinin yaklaşık aynı olduğu ancak UKM ile tKOİ giderim verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. Arıtma çamuruna 0,11K ve K4 numunelerinin eklenmesi ile oluşturulan 20:80 karışım numunelerinden üretilen metan miktarları arıtma çamurundan üretilen metan miktarından sırasıyla %34,9 ve %19,8 daha fazladır.

Bu çalışmada termal-NaOH, termal-$Ca(OH)_2$, termal-HCl yöntemi ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamuruna ilave edilmesiyle anaerobik parçalanabilirliğin arttığı, ancak termal-H_2SO_4 yöntemi ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamuru ile birlikte anaerobik parçalanabilirliğinin zenginleşmediği sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının arıtma çamuruna ilave edilmesiyle metan üretiminin diğer termokimyasal ön arıtım (H_2SO_4, HCl ve $Ca(OH)_2$ proseslerinden daha verimli olduğu tespit edilmiştir.

Antalya gibi tarımsal faaliyetlerin ve deniz turizmin sürdürüldüğü bölgelerde sera atıkları ve arıtma çamurları çevresel açıdan problem yaratan atıklardır. Oluşan sera atıklarının ve arıtma çamurlarının uygun şekilde bertaraf edilmesi için anaerobik parçalanma ile biyogaz üretimi uygun alternatif bir proses olarak görülmektedir. Termo-kimyasal ön arıtım prosesleri ile anaerobik parçalanmada kullanılacak olan etkin substrat miktarının arttırıldığı ve ön arıtım uygulanmış sera atıkları ile arıtma

çamurlarının birlikte değerlendirilmesiyle de sürdürülebilir atık yönetiminin uygulanabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

ACAROĞLU, M. ve ÜLTANIR, M. Ö. 2000. Türkiye'de Biyokütle (Biomass) Enerji Potansiyeli ve Değerlendirilmesi İçin Öneriler, *Türkiye 8. Enerji Kongresi*, WEC-TNC, Ankara-ODTÜ activity assays. *Water Research*, 22(3): 365-372

AÇA (Avrupa Çevre Ajansı), 2009. Temalar. İklim Değişikliği. *İklim Değişikliği Hakkında*. 22 Temmuz. http://www.eea.europa.eu/tr/themes/climate/about-climate-change

IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes.2002. Scientific and Techical Report No:13. 77 pp.

AHRENS, T. and WEILAND, P. 2006. Electricity production from agriculture wastes through volarization of biogas. In LENS, P., HAMELERS B., HOITINK H. and BIDLINGMAIER W. (Edits) Resource recovery and reuse in organic solid waste management, IWA publishing, 395-410, London.

ALATRISTE, M and FELIPE, S. 2006. Anaerobic codigestion of municipal, farm, and industrial organic wastes: a survey of recent literature. *Water Environ. Res*., 78: 607–636.

AL-JARRAH, O. and ABU-QDAIS H. 2006. Municipal Solid Waste Landfill Siting Using Intelligent System, *Waste Management*, Volume: 26, Issue: 3, pp:299.

ALKAYA, E. 2008. Biorefining of Sugar Beet Processing Wastes by Anaerobic Biotechnology: Waste Stabilization and Bioproduct Formation. Yüksek Lisans Tezi, Middle East Technical University. Ankara, 114 s.

ALKAYA, E. and DEMIRER, G.N. 2011. Anaerobic mesophilic co-digestion of sugar-beet processing wastewater and beet-pulp in batch reactors. *Renewable Enery*, 36: 971-975.

ALVAREZ, R. and LIDEN, G., 2008. Anaerobic co-digestion of aquatic flora and quinoa with manures from Bolivian Altiplano. *Waste Management*, 28: 1933-1940.

ANASTASOV, A. 2009. Biodiesel-Basic Characteristics, Technology and Perspectives, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 23(2): 755-759.

ANGELIDAKI I., ALVES M., BOLZONELLA D., BORZACCONI L., CAMPOS J.L., GUWY A.J., KALYUZHNYI S., JENICEL P., VAN LIER J.B. 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays, *Water Science & Technology*,59.5, 927-934

ANGELIDAKI, I. and AHRING, B.K. 1997. Co-digestion of oil mill wastewaters together with manure, household waste or sewage sludge. *Biodegradation*, 8: 221-226.

ANGELIDAKI I. and SANDERS W. (2004) Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. Reviews in. *Environmental Science and Bio/Technology*.3:117-129.

ANGELIDAKI, I., ELLEGAARD, L. and AHRING, B.K. 2003. Codigestion of manure and organic waste in centralized biogas plants. *Appl. Biocem. Biotech.,* 109: 95-105.

ANGIN, İ, 2008. Arıtma Çamurlarının Fiziksel ve Kimyasal Toprak Düzenleyicisi Olarak Kullanımı. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, ss 97.

ANHURADHA, S., VIJAYAGOPAL, V., RADHA, P. and RAMANUJAM, R. 2007. Kinetic studies and anaerobic co-digestion of vegetable market waste and sewage sludge. *Clean-Soil, Air, Water,* 35: 197-199.

ANTONY J. 2003. Design of Experiments for Engineers and Scientists, Elsevier Science and Technology Books, 1th Ed., England.

APHA/AWWA/WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., APHA, Washington, D.C.

ASHEKUZZAMAN, S.M. and POULSEN, T.G. 2010. Optimizing feed composition for improved methane yield during anaerobic digestion of cow manure based waste mixtures. *Bioresource Technology,* 102(3): 2213-2218.

ASLAN N., CİFCİ F. and YAN D. 2008. Optimization of process parameters for producing graphite concentrate using response surface methodology. *Separation and Purification Tech.,* 59: 9 – 16.

ASTALS, S., ARISO, M., GALI A. and MATA-ALVAREZ J. 2011. Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study. *Journal of Environmental Management*, 92(4):1091-1096.

ASTM, D5865-10. Standard test method for gross calorific value of coal and coke.

ASTM, E1196-92. 1992. Standard Test Method for Determining the Anaerobic Biodegradation Potential of Organic Chemicals. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.

AYDIN, S., 2004. Atıksu Arıtma Tesisi Çamurlarının Değişik Amaçlarla Kullanımının Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, ss 112.

AYVAZ, Z., 2000. Atıksu Arıtma Çamurlarının Degerlendirilmesi", *ÇEVKOR dergisi*, 9 (35): 3-12.

BABEL, S., SAE-TANG, J. and PECHARAPLY, A., 2009. Anaerobic codigestion of sewage and brewery sludge for biogas production and land application. *Int. J. Environ. Sci. Tech.,* 6(1): 131-140.

BAILEY J.E. ve OLLIS D.F. (1986). Biochemical Engineering Fundamentals, International edition, Mc Graw Hill Inc.

BOBLETER, O. 1994. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Prog. Polym. Sci.* 19: 797–841

BRAUN, R. and WELLINGER, A. 2005. Potantial of Co-Digestion. Task 37-Energy from biogas and landfill gas. IEA Task Group T 37.

BUFFIERE, P., LOISEL, D., BERNET, N. and DELGENES, J.P. 2006. Towards new indicator for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Wat. Sci.&Tech*., 53(8): 233-241.

CALLAGHAN, F.J., WASE, D.A., THAYANITHY, K. and FORSTER, C.F. 2002. Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass and Bioenergy*, 27: 71–77.

CARUCCI, G., CARRASCO, F., TRIFONI, K., MAJONE, M. and BECCARI, M. 2005. Anaerobic digestion of food industry wastes: effect of co-digestion on methane yield. *Journal of Environmental Engineering.* 131: 1037-1045.

CHEN, W. 2005. The Optimal Ratio for the Co-digestion of Sewage Sludge and Kitchen Waste with Biochemical Methane Potential Test,"4th International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid waste, Copenhagen, Denmark, 8, 30: 389-393.

CHEN, Y., CHENG, J.J. and CREAMER, K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99: 4044–4064.

CHRIST, O., FAULSTICH, M. and WILDERER, P. 1999. Mathematical modelling of the hydrolysis of anaerobic processes. In: MATA-ALVAREZ, J., TILCHE, A., CECCHI, F (Eds.), Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 2: pp. 5-8.

CHYNOWETH D.P., TURICK C.E., OWENS J.M., JERGER D.E. and PECK M.W. 1993. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*. Vol:5: 95-111.

CORTI, A. and LOMBARDI, L. 2007 Anaerobic co-digestion of source selected organic waste and sewage sludge. In: Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium, 1 - 5 October S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy.

DELGENES, J.P., PENAUD, V. and MOLETTA, R. 2002. Pretreatments for the enhancement of anaerobic digestion of solid wastes Chapter 8. In: Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes. IWA Publishing, pp. 201–228

DELMER, D.P. and AMOR, Y. 1995. Cellulose biosynthesis. *The Plant Cell*, 7(7): 987-1000.

DEMİRBAS, A., 2008. Importance of biomass energy sources for Turkey. *Energy Policy*, 36: 834-842.

DEMİRER, G.N., DURAN, M., GÜVEN, E., UĞURLU, O., ERGÜDER, T.H. TEZEL, U., ŞEN, S., KORKUSUZ, E.A. ve VAROLAN, N. 2001. Organik Atıklardan Anaerobik Yöntemlerle Biyogaz Eldesi: Türkiye'de Uygulanabilirlik. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 18–20, Ocak, İzmir, 99–105.

DEUBLEIN, D. and STEINHAUSER, A. 2008. Biogas from Waste and Renewable Resources. Wiley-Vch Verlag GmbH&Co. KGaA Publications, Germany, 443 ss.

DIRKSE, E.H.M., 2007. Biogas Uprgading using the DMT TSPWS Technology, report page 2-12 DMT environmental Tech.

DREYWOOD, R. 1946. Qualitative test for carbohydrate material. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 18: 199.

DUBROVSKIS, V. PLUME I., KOTELENECS V. and ZABAROVSKIS E. 2010. Anaerobic digestion of sewage sludge. 9th International Scientific Conference Engineering for rural development Proceedings, Volume (9) May 27-28.

EEA (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY), 1998. Sludge treatment and disposal: management approaches and experiences; Environmental Issues Series. http://www.binary.eea.eu.int:800/s/sludge.pdf

ELANGO, D., PULIKESI, M., BASKARALINGAM, P., RAMAMURTHI, V. and SIVANESAN, S. 2007. Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage. *J. of Haz. Mat.*, 141(1): 301–304.

ELEAZER, W.E., ODLE, W.S., WANG, Y.-S. and BARLAZ, M.A. 1997. Biodegradability of municipal solid waste components in laboratory scale landfills. *Environmental Science & Technology*, 31: 911–917.

EL-MASHAD, H. M. and ZHANG, R. 2007. Co-digestion of food waste and dairy manure for biogas production. *Transaction of the asabe.* 50: 1815-1821.

EPDK (Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu). 2009. Mevzuat, Kurul Kararları. Petrol Piyasası. Petrol Piyasası Kurul Kararları. http://www.epdk.gov.tr/mevzuat/kurul/petrol.htm

EPDK (Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu).2010. Doğal Gaz Piyasası 2010 Yılı Sektör Raporu.

http://www.epdk.gov.tr/documents/10157/05760215-4a5d-4e4d-b2d6-f6dae20d4066

ETKB (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı).2010.

http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=enerji&bn=215&hn=12&nm=384&id=384

FAOUN (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 2005. Biogas www.fao.org/sd/EGdirect/EGre0022.htm.

FAULON, J., G. A. CARLSON and HATCHER, P.G. 1994. A three-dimensional model for lignocellulose from gymnospermous wood. Organic Geochemistry, 21:1169-1179.

FENGEL, D. and WEGENER, G. 1984. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. De Gruyter Public, Berlin.

FERNÀNDEZ, A. SÀNCHEZ, A. and FONT, X. 2005. Anaerobic co-digestion of asimulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin. *Biochemical Engineering Journal*, 26: 22–28.

FILIBELI, A. 1998. Arıtma Çamuru Tanımı ve Çamur Kaynakları", Arıtma Çamurlarının islenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, 1 – 25.

FOUNTOULAKIS, M.S., PETOUSI, I. and MANIOS, T. 2010. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. *Waste Management*, 30: 1849-1853.

GARROTE, G., DOMINGUEZ, H. and PARAJO, J.C. 1999. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Roh Werkst*. 57: 191–202.

GAUDY, A.F. and GAUDY E.T. 1980. Microbiology for enviromental scientists and engineers, McGraw-Hill, Newyork.

GAVALA, H.N., SKIADAS, I., NIKOLAOS, V., BOZINIS, A. ve LYBERATOS, G. 1996. Anaerobic codigestion of agricultural industries wastewaters. *Water Sci. Technol*. 34: 67–75.

GOMEZ, X., CUETOS, M. J., CARA, J., MORAN, A. and GARCIA, A. I. 2006. Anaerobic codigestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes. Condition for mixing and evaluation of the organic loading rate. *Renewable Energy.* 31: 2017-2024.

GRADY, C.P.L., DAIGGER, G.T. and LIM, H.C. 1999. Biological wastewater treatment, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, USA.

GUJER, W. and ZEHNDER, A.J.B. 1983. Conversion process in anaerobic wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech*., 15: 127-167.

GUNASEELAN V.N. 2004. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid Waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 26: 389-399.

GUNASEELAN, V. N. 2007. Regression models of ultimate methane yields of fruits and vegetable Solid wastes, sorghum and napiergrass on chemical composition. *Bioresource Technology* 98:1270–1277.

GUSTAVSSON, M. 2000. Biogas Technology-Solution in search of its problem. Göteborg University, Göteberg.

GÜNERHAN, Ü. 2011. Birleştirilmiş alkali ve termal ön arıtım yöntemlerinin lignoselülozik atıkların anaerobik parçalanabilirliği üzerine etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 151 ss..

GÜRBÜZ, A. 2009. Enerji piyasası içerisinde yenilenebilir enerji kaynaklarının yeri ve önemi. 5. Uluslararası ileri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), 13-15 Mayıs, Karabük, Türkiye

GÜVEN, G. 2004. Peyniraltı Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 128 ss.

HAM, R.K., 1993. Overview and implications of US sanitary landfill practice. *Air and Waste.* 43, 178–190.

HANSEN, T.L., SCHMIDT, J.E., ANGELIDAKI, I., MARCA, E., JANSEN, J.C., MOSBÆK, H. AND CHRISTENSEN, T.H. 2004. Method for determination of methane potentials of solid organic waste. *Waste Management,* 24: 393–400.

HARADA, H., UEMURA, S. and MONOMOI, K. 1994. Interactions between sulphate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulphate. *Water Res.*32: 355–367.

HATUNOĞLU, E.E. 2010. Biyoyakıt Politikalarının Tarım Sektörüne Etkileri. Uzmanlık Tezi, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara, ss:185.

HE, Y., PANG, Y., LIU, Y., LI, X. and WANG, K. 2008. Physicochemical characterization of rice straw pretreated with sodium hydroxide in the solid state for enhancing biogas production. *Energy&Fuels,* 22: 2775-2781.

HEINRICHS, D.M., POGGI-VARALDO, H.M., and OLIESKEWICZ, J.A. 1990. Effects of ammonia on anaerobic digestion of simple organic substrates. *J. Environmental Engineering*, 116: 698-710.

HENDRIKS, A.T.W.M. and ZEEMAN, G. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Biosource Technology*, 100: 10-18.

HENZE, M. and HARREMOES, P. 1983. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors, A literature review. *Water Science and Technology,* 15: 1-10.

HEO N.H., PARK S.C., LEE J.S.and KANG H. 2003. Solubilization of waste activated sludge by alkaline pretreatment and biochemical methane potential (BMP) tests for anaerobic co-digestion of municipal organic waste. *Water Science and Technology*, 48 (8): 211–219.

JEON, E-J, BAE, S-J, LEE, D-H., SEO, D-C., CHUN, S-K, LEE, N. H., AND KIM J. Y. 2007. Methane generation potential and biodegradability of MSW components.

Proceedings Sardinia 2007, Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy.

JIN, P., BHATTACHARYA, S.K., WILLIAMA, C.J. and ZHANG, H. 1998. Effects of sulfide addition on copper inhibition in methanogenic systems. *Water Res*, 32: 977–988.

JORGENSEN, H. KRISTENSEN, J. B. and FELBY, C. 2007. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: Challenges and opportunities. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 1: 119–134.

KACPRZAK, A., KRZYSTEK, L. and LEDAKOWICZ, S. 2010. Co-digestion of agricultural and industrial wastes. *Chemical Papers*, 127-131.

KALYUZHNYI, S., VEEKEN, A., HAMELERS, B., 1999. Two-particle model of anaerobic solid state fermentation. In: Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (Eds.), Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 1. Grafiques 92: 15-18 June, pp. 332-339.

KAMM B. and KAMM M. 2004. Princible of biorefineries. Appl. *Microbiol Biotechnol*., 64: 137-145.

KAPARAJU, P., SERRANO, M., THOMSEN, A.B., KONGJAN, P. and ANGELIDAKI, I. 2009. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 100: 2562-2568.

KARAOSMANOGLU, F. 2006. Biyoyakıt Teknolojisi ve İTÜ araştırmaları, *İTÜ Enerji Çalıstayı ve Sergisi,* İstanbul.

KAYHANIAN, M. 1999. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: An overview and practical solutions. *Environ. Technol*., 20: 355–365.

KHANAL, S.K. 2008. Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications. A John Wiley & Sons, Ltd. Publications, USA, 299 pp.

KIM, H.W., HAN, S.K. and SHIN, H.S. 2003. The optimisation of food waste addition as a co-substrate in anaerobic digestion of sewage sludge. *Waste Manage. Res*., 21: 515-526.

KIRK-OTHMER, R.E. 2001, Encyclopaedia of Chemical Technology. 4th Edition**,** Wiley.

KOLAR, L., KUZEL, S. PETERKA, J. and STINDL, P. Agrochemical value of organic matter of fermenter wastes in biogas production V. Plant soil environ., 54, 2008 (8): 321–328

KOMATSU T., KUDO K., INOUE Y. and HIMENO S., 2007. Anaerobic codigestion of sewage sludge and rice straw. Conference, Proceedings on Moving Forward

Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy, New Brunswick, 24-27 Jun. .

KORENAGA, T., TKAHASI, T., MERIWAKE, T. and SANUKI, S. 1990. Water quality monitoring system using a flow-through sensing device, Instrumentation, control and automation of water and wastewater treatment and transport system. *Advances in water pollution control* 10, Ed. Briggs R., Pergamon Press, London, 625-631.

KUMAR, P., BARRETT, D.M., DELWICHE, M.J. and STROEVE, P. 2009. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (8): 3713-3729.

LAHOZ, C.G., GIMENEZ BF., HERRUZO, F.G., MARATO, JM.R., ALONSO, CV. 2007.Biomethanization of mixture of fruits and vegetables solid wastes and sludge from a municipal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42:481-487.

LEE H. and BAE S., 2009. Combustion kinetics of sewage sludge and combustible wastes. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 11:203–207.

LENIHAN, P., OROZCO, A., O'NEILL, E., AHMAD, M.N.M., ROONEY, D.W. and WALKER, G.M. 2009. Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering Journal*, 156: 395-403.

LI X., LI L., ZHENG M., FU G. and SAIFULLAH LAR, J. 2009. Anaerobic co-digestion of cattle manure with corn stover pretreated by sodium hydroxide for efficient biogas production. *Energy Fuels*, 23:4635- 4639.

LI, R., CHEN, S., LI, X., LAR, J.S., HE, Y. and ZHU, B. 2009. Anaerobic Codigestion of Kitchen Waste with Cattle Manure for Biogas Production. *Energy&Fuels*, 23: 2225-2228.

LIFE 03 TCY/TR/000061. Exploitation of agricultural residues in Turkey. University of Çukurova. Faculty of Agriculture, Department of Agricultural Machinery 687 pp.

LIU, T. and SUNG, S. 2002. Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens. *Water Sci. Technol*., 45: 113–120.

LLABRES-LUENGO, P. and MATA- ALVAREZ, J. 1987. Kinetic study of the anaerobic digestion of straw-pig manure mixture. *Biomass.* 14: 129-142.

LOWRY, O. H., ROSEBROUGH, N. J., FAU, A. L. and RANDALL, R. J. 1951. Protein measurement with the Folin reagent. *Journal of Biological Chemistry*, 193: 265-275.

MA J, DUONG TH, SMİTS M, VERSTRAETE W, CARBALLA M. 2011. Enhanced biomethanation of kitchen waste by different pre-treatments. Bioresource Technology, 102:592-599

MACIAS-CORRAL, M., SAMANI, Z., HANSON, A., SMITH, G., FUNK, P., YU, H. and LONGWORTH, J. 2008. Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure. *Bioresour. Technol.* 99(17): 8288-82993.

MAGBANUA, B.S., ADAMS, T.T. and JOHNSTON, P. 2001. Anaerobic codigestion of hog and poultry waste. *Biosource Technology*, 76: 165-168.

MÄHNER P.T.and LINKE B. 2009. Kinetic study of biogas production from energy crops and animal waste slurry: Effect of organic loading rate and reactor size *Environmental Technology* Vol. 30: 93–99

MAK 401. 2008. Makina Laboratuvarı, Deney 3: Kalorimetre. *TOBB ETÜ Makine Mühendisliği,* 1-4.

MARTIN-GONZALEZ, L, COLTURATO, L.F, FONT, X. and VICENT, T. 2010. Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with FOG waste from a sewage treatment plant: recovering a wasted methane potential and enhancing the biogas yield. *Waste Management*. 30(10):1854-1859.

MATA-ALVAREZ, J. and LLABRES S.M.P. 2000. Anaerobic co-digestion of solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*. 74: 3-16.

MATA-ALVAREZ, J. 2003. Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste, IWA Publishing, Londan, UK.

MCCARTY, P.L. and MCKINNEY, R. 1961. Salt toxicity in anaerobic digestion. *J. Water Pollut. Control Fed*., 33: 399–415.

MEREDITH, W.D. 1990. Recent innovations in instrumentation for sewage treatment plant monitoring and control, instrumentation, control and automation of water and wastewater treatment and transport system *Advances in water pollution control 10*,Ed. Briggs R., Pergamon Press, London, 699-703.

MEYNELL, P.J. 1976. Methane planning a digester, prism pres, Dorcester. London.

MILIEU REPORT, 2010. Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land Final Report Part III: Project Interim Reports.

MILLER, G.L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* **31**: 426–428.

MISI, S. and FOSTER, C. 2001. Batch co-digestion of multicomponent agro-wastes. *Biores. Tech*., 80: 5–8.

MOMOH, O.L.Y and NWAOGAZIE, L.I. 2011. The effect of waste paper on the kinetics of biogas yield from the co-digestion of cow dung and water hyacinth. *Biomass and Energy.* 35 (3): 1-7.

MOROHOSHI, N. 1991. Chemical characterization of wood and its components in wood and cellulosic chemistry, Hon, D.N.S. and Shiraishi, N.(eds) Marcel Dekker, Inc., New York, 331-392.

MOTTET, A., FRANCOIS, E., LATRILLE E., STEYER J.P., DELERIS S., VEDRENNE F. and CARRERE H. 2010. Estimating anaerobic biodegradability indicators for waste activated sludge. *Chemical Engineering Journal*, 160: 488-496.

MSHANDETE A., KIVAISI A.K., RUBINDAMAYUGI ST. and MATTIASSON B. 2004. Anaerobic batch co-digestion of sisal pulp and fish wastes. *Biores. Tech*., 95: 19-24.

NEVES L., RIBEIRO R., OLIVEIRA R. and ALVES M.M. 2006. Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge. *Waste Management*, 26: 176–181.

NEVES, L., OLIVEIRA, R. and ALVES, M.M. 2009. Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat. *Bioresource Technology*, 100: 1957-1962.

NOUREDDINI, H. and BYUN, J. 2010. Dilute-acid pretreatment of distillers grains and corn fiber. *Bioresource Technology*, 101: 1060-1067.

O'CONNOR, R. P., WOODLEY, R., KOLSTAD, J. J., KEAN, R., GLASSNER, D. A., MASTEL, B., RITZENTHALER, J. M., JOHN, H., WARWICK, J., HETTENHAUS, J. R. and BROOKS, R. K. 2007. Process for fraction-ating lignocellulosic biomass into liquid and solid products, assignee U. S. A. Nature-works LLC, patent number WO 2007120210. of lignocellulosic materials. *Holz Roh Werkst*. 57: 191–202.

OLSEN S.R. and SOMMERS E.L. 1982. Phosphorus availability indices. Phosphorus soluble in sodium bicarbonate methods of soils analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Editors: A.L. Page. R.H. Miller. D.R. Keeney, 404-430.

OWEN, W.F., STUCKEY, D.C., HEALY, J.B., YOUNG, L.Y. and MCCARTY, P.L. 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, 13: 485–492.

OWENS J.M. and CHYNOWETH D.P. 1993. Biochemical methane potential of municipal solid waste components. *Water Science & Technology*, 27: 1–14.

ÖZTÜRK, E., 2007. Peyniraltı suyunun anaerobik arıtma çamuru reaktöründe arıtımında en uygun koşulların belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 113 ss.

ÖZTÜRK, İ. 1999. Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları. İTÜ İnşaat Fakültesi, 320ss.

ÖZTÜRK, İ. 2007. Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları. Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 479 ss.

ÖZTÜRK, M., 2005. Hayvan Gübresinden Biyogaz Üretimi. Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara, 53s.

PAKARINEN O.M., TÄHTI H.P.and RINTALA J.A. 2009. One- stage H_2 and CH_4 and two-stage H_2+CH_4 production from grass silage and from solid and liquid fractions of NaOH pre-treated grass silage. *Biomass and Bioenergy*, 33: 1419-1427.

PALMOWSKI, L. and MULLER, J. 1999. Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. In: II International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste. Barcelona 15–17 June, pp. 137–144.

PANICHNUMSIN, P., NOPHARATANA, A., AHRING, B. and CHAIPRASERT, P. 2010. Production of methane by co-digestion of cassava pulp with various concentrations of pig manure. *Biomass and Energy*. 34: 1117-1124.

PARKIN, G. F. ve OWEN, W. F. 1986. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *J. Environ. Eng*., 112: 867–920.

PAVAN, P. BOLZONELLA, D. FATONE, F. ve MATA-ALVAREZ, J. 2005. Thermophilic anaerobic co-digestion of agro-waste and waste activated sludge: Influence of the organic loading rate. In: Proceedings of the Fourth ISAD-SW, 29 August–1 September, Copenhagen.

PERENDECİ, A. 1997. Şeker Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 107 s.

PERENDECİ, A., YILMAZ, V., GÜNERHAN, Ü., US, E.,DUMLU, L., CARRERE, H., PATUREAU, D., BARRET, M., DELGENES, N., BAŞKAYA, H.S., TOPAÇ, F.O. ve UÇAROĞLU, S. 2010. Sera Atıkları ile Evsel Arıtma Çamurlarından Biyogaz Eldesi ve Sera Atıklarına Uygulanan Ön Arıtım Alternatiflerinin Sistem Verimliliği Üzerindeki Etkilerinin Değerlendirilmesi. TÜBİTAK Proje Final Raporu, No:107Y145, Antalya.

POGGI-VARALDO, H.M., VALDES L., ESPARZA-GARCIA, F. and FERNANDEZ-VILLAGOMEZ, G. 1997. Solid substrate anaerobic co-digestion of paper mill sludge, biosolids, and municipal solid waste. *Water Sci. Technol.* 35: 197–204.

RAO M.S., SINGH S.P., SINGH A.K., SODHA M.S. 2000 Bioenergy conversion studies of the organic fraction of MSW: assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage. *Applied Energy*, 66: 75-87.

RAPOSO F., FERNANDEZ-CEGRI V., DE LA RUBIA, M.A., BORJA R., BELINE F., CAVINATO C., DEMIRER G., FERNANDEZ B., FDZ-POLANCO M., FRIGON J.C., GANESH R., KAPARAJU P., KOUBOVA J., MENDEZ R., MENIN G., PEENE A., SCHERER P., TORRIJOS M., UELLENDAHL H.,

WIERINCK I. and WILDE DE V. 2011. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*,DOI 10.1002/jctb.2622

RAPOSO, F., BANKS, C.J., SIEGERT, I., HEAVEN S. and BORJA, R. 2006. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochemistry*, 41: 1444–1450.

RAVEN, P.H., R.F. EVERT and EICHHORN, S.E. 1992. Biology of plants (6th edition). W.H. Freeman and com-pany/Worth Publishers, New York, pp 791.

Resmi Gazete 20814, 14.03.1991, Katı Atıklar Kontrol Yönetmeliği Resmi Gazete http://atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/atikyonetimi/AnaSayfa/solmenu/Mevzuat.aspx?sflang=tr

Resmi Gazete 27533, 26.03.2010, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik http://atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/atikyonetimi/AnaSayfa/solmenu/Mevzuat.aspx?sflang=tr

RIANO, B., MOLINUEVO, B. and GARCIA-GONZALEZ, M.C. 2011. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. *BioresourceTechnology*,102: 4131-4136.

RITTMANN B.E. and McCARTY P.L. 2001. Environmental Biotechnology: Principles and Applications. McGraw-Hill Book Co., Newyork, 570pp.

RIZK, M.C., BERGAMASCO, R. and TAVARES, C.R.G. 2007. Anaerobic codigestion of fruit and vegetable waste and sewage sludge. *Int. J. Chem. React. Eng*., 5: 1–10.

SAEV M., KOUMANOVA B. and SIMEONOV I.V. 2009. Anaerobic co-digestion of wasted tomatoes and cattle dung for biogas production. J. *of the Univ. of Chemical Technology and Metallurgy*, 44, 1: 55-60.

SANCHEZ, E., BORJA, R., WEILAND, P., TRAVIESO, L., AND MARTIN, A. 2000. Effect of temperature and pH on the kinetics of methane production, organic nitrogen and phosphorus removal in the batch anaerobic digestion process of cattle manure. *Bioprocess Eng.* 22: 247–252.

SOSNOWSKI, P., WIECZOREK, A. and LEDAKOWICZ, S. 2003. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Ad. in Environ. Res*., 7: 609-616.

SOTO, M., MENDEZ, R. and LEMA, J.M. 1993. Methanogenic and nonmethanogenic activity tests: Theoretical basis and experimental setup. *Water Research*., 27: 1361–1376.

SPEECE, R.E. 1988. A survey of municipal anaerobic sludge digesters and diagnostic activity assays. *Water Research*, 22(3): 365-372.

SPEECE, R.E. 1996. Anaerobic Biyotechnology For Industrial Wastewaters, Archae Press, USA, 75pp.

STEFFEN, R., SZOLAR, O. and BRAUN, R. 1998. Feedstocks for anaerobic digestion, Institute for Agrobiotechnology Tulln. University of Agricultural Sciences Vienna.

SUN, Y. and CHENG, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83: 1-11.

ŞEREF, A. ve BAYCAN, F. 2002. Antalya ili Kumluca ilçesi sera atıklarının kompost yöntemi ile işlenerek ekonomiye kazandırılması amacı ile teknik inceleme (Rapor). TC. Çevre Bakanlığı, Çevre Kirliliğini Önleme ve Kontrol Genel Müdürlüğü Atık Yönetimi Daire Bşk.

TAHARZADEH, M.J., EKLUND, R., GUSTAFSSON, L., NIKLASSON, C. and LIDEN, G. 1997. Characterization and fermentation of dilute acid hydrolyzates from wood, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:4659-4665.

TAHERZADEH, M.J. and KARIMI, K. 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9: 1621-1651.

TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F.L. and STENSEL, H.D. 2003. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, Edited by Metcalf and Eddy. New York.

THERMO WOOD HANDBOOK. 2003. Helsinki, Finland, Finnish Thermowood Association. http://www.thermowood.fi/data.php/200312/795460200312311156_tw_handbook.pdf

TÜİK, 2005. Türkiye İstatistik Kurumu. İmalat sanayi atık istatistikleri, 2004, Haber Bülteni

TÜİK, 2008. Türkiye İstatistik Kurumu http://www.tuik.gov.tr/cevredagitimapp/belediyeatiksu.zul

TÜRKER, M. 2008. Anaerobik Biyoteknoloji ve Biyoenerji Üretimi, ÇEVKOR, 10, İzmir, 255 ss.

UMETSU, K., YAMAZAKI, S., KISHIMOTO, T., TAKAHASHI, J., SHIBATA, Y., ZHANG, C., MISAKI, T., HAMAMOTO, O., IHARA, I. and KOMIYAMA, M., 2006. Anaerobic co-digestion of dairy manure and sugar beets. *International Congress Series 1293*, 307–310.

US, E. 2010. Sera atıklarına uygulanan kimyasal ön arıtım yöntemlerinin anaerobik arıtılabilirlik üzerine etkilerinin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 169 ss.

VAN SOEST, P.J. 1963. Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. A rapid method for the determination of fibre and lignin. *Journal of the Association of Analytical Chemists,* 46 (5): 829–835.

VARTAK, D.R., ENGLER, C.R., MCFARLAND, M.J. and RICKE, S.C. 1997. Attached-film media performance in psychrophilic anaerobic treatment of dairy cattle wastewater. *Bioresource Technology*, 62: 79-84.

VAVILIN, V.A., RYTOV, S.V., LOKSHINA, L.YA., RINTALA, J.A., 1999. Description of hydrolysis and acetoclastic methanogenensis as the rate-limiting steps during anaerobic conversion of solid waste into methane. In: Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (Eds.), Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 2. Grafiques 92: 15-18 June, pp. 1±4.

VEEKEN, A.H.M., HAMELERS, B.V.M., 1999a. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresource Technol*. 69 (3): 249-254.

WANG H., WANG H., LU W. and ZHAO, Y. 2009. Digestibility improvement of sorted waste with alkaline hydrothermal pretreatment. *Tsinghua Science and Technology*, 14: 378-382.

WANG, G., GAVALA, H.N., SKIADAS, I.V. and AHRING, B.K. 2009. Wet explosion of wheat straw and codigestion with swine manure: effect on the methane productivity. *Waste Manag.* 29(11): 2830-2835.

WANG, Q., MA, H., XU, W., GONG, L., ZHANG, W. and ZOU, D. 2008. Ethanol production from kitchen garbage using response surface methodology. *Biochemical Engineering Journal*, 39: 604-610.

WHANG J., WAN W. 2009. Experimental design methods for fermentative hydrogen production: a review. International Journal of Hydrogen Energy, 34: 235-244.

YEN, H.W. and BRUNE, D.E. 2007. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane, *Biores. Tech.*, 98:130-134.

YILDIZ O., ATEŞ M., VOLKAN E. and MUHAMMETOGLU A. 2007. Proposed techniques for the treatment and disposal of sewage sludge in Antalya City-Turkey. Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks and Opportunities, IWA, 28-30 March, Antalya.

YILMAZ, A.H. ve ATALAY, F.S., 2004. Çeşitli Organik Katı Atıkların Anaerobik Fermantasyonu ve Modelleme Çalışmaları, V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 26-28 Mayıs, İstanbul, 619-626.

YOUSIF, A.M. and ABDALLA, M.A., 2009. Variations in nitrogen mineralization from different manures in semi-arid tropics of Sudan with reference to salt-affected soils. *Int. J. Agric. Biol*., 11: 515–520.

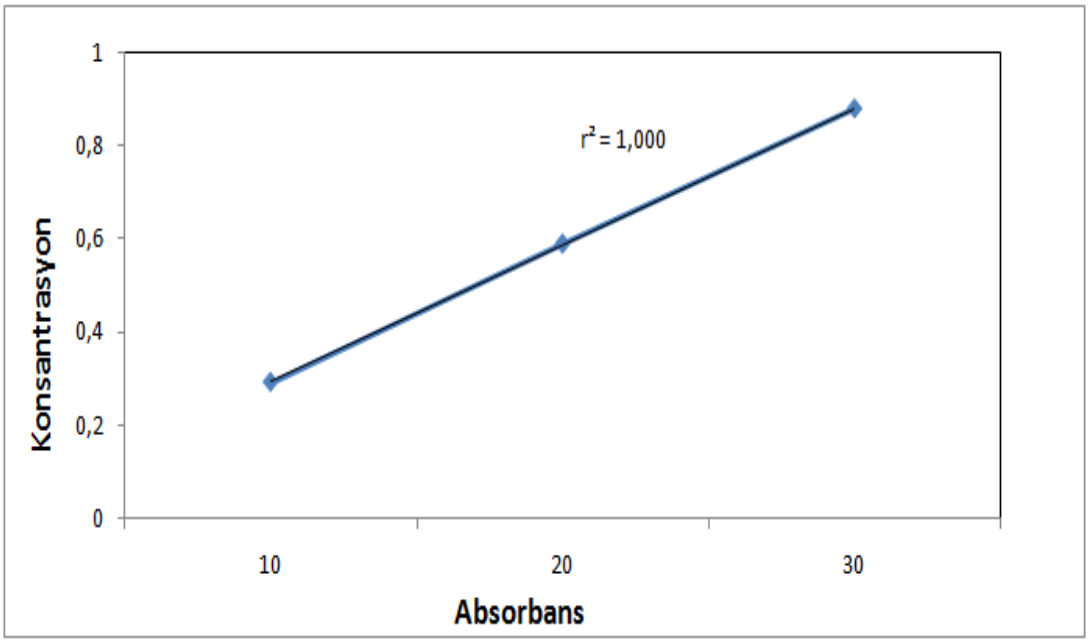
ZEEMAN, G., PALENZUELA, A.R., SANDERS, W., MIRON, Y., LETTINGA, G. 1999. Anaerobic hydrolysis and acidification of lipids, proteins and carbohydrates under methanogenic and acidogenic conditions. In: Mata-Alvarez, J., Tilche, A., Cecchi, F. (Eds.), Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, vol. 2. Grafiques 92: 15-18 June, pp. 21-24.

ZHENG M., LI X., LI L., YANG X. and HE Y. 2009. Enhancing anaerobic biogasification of corn stover through wet state NaOH pretreatment. *Bioresource Technology*, 100: 5140-5145.

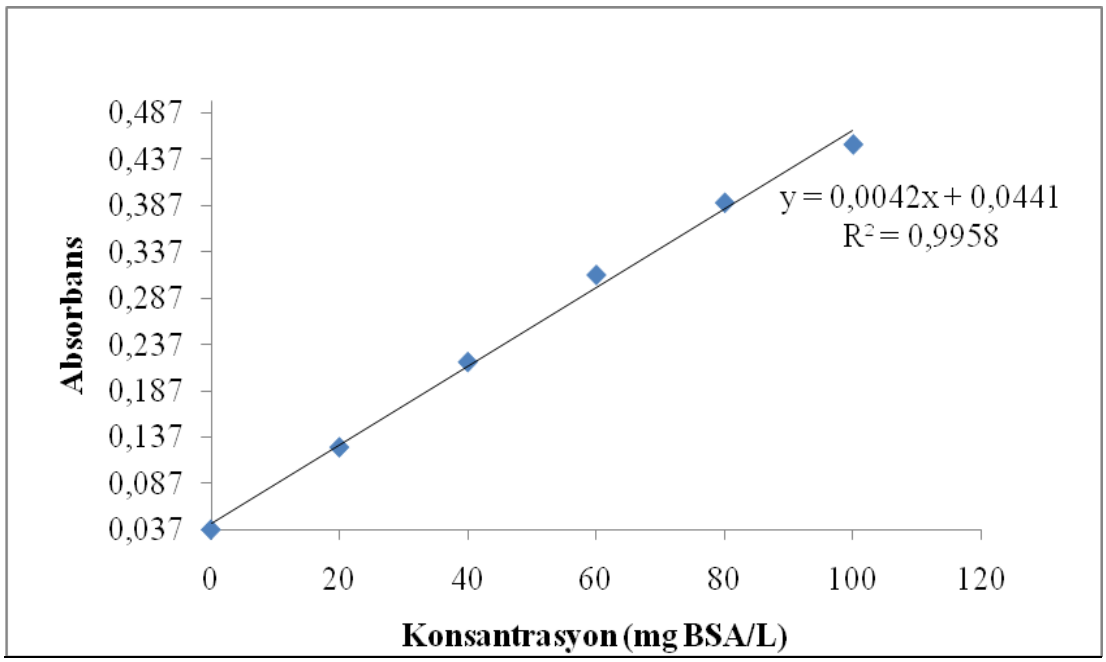
ZHU, Z., HSUEH M.K. and HE, Q., 2011. Enhancing biomethanation of municipal waste sludge with Grease trap waste as a co-substrate. *Renewable Energy.* 36: 1802-1807. http://www.jes.org.jo/BioGas/pdfs/s/english.pdf

7. EKLER

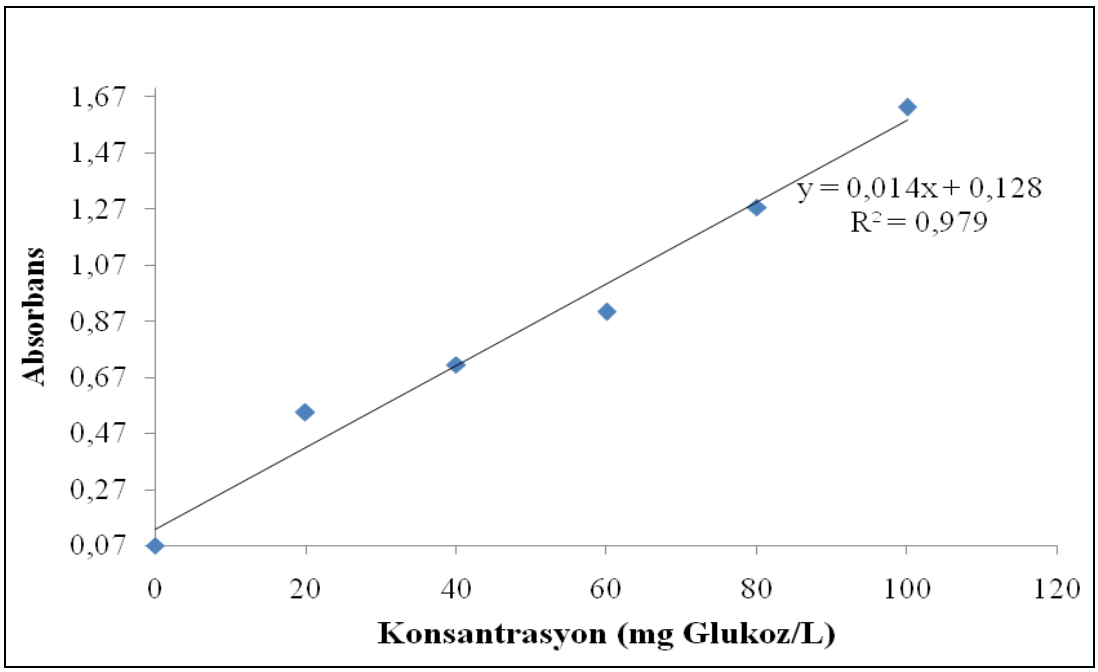
EK-I. Fosfor analizi için kullanılan standart kalibrasyon eğrisi



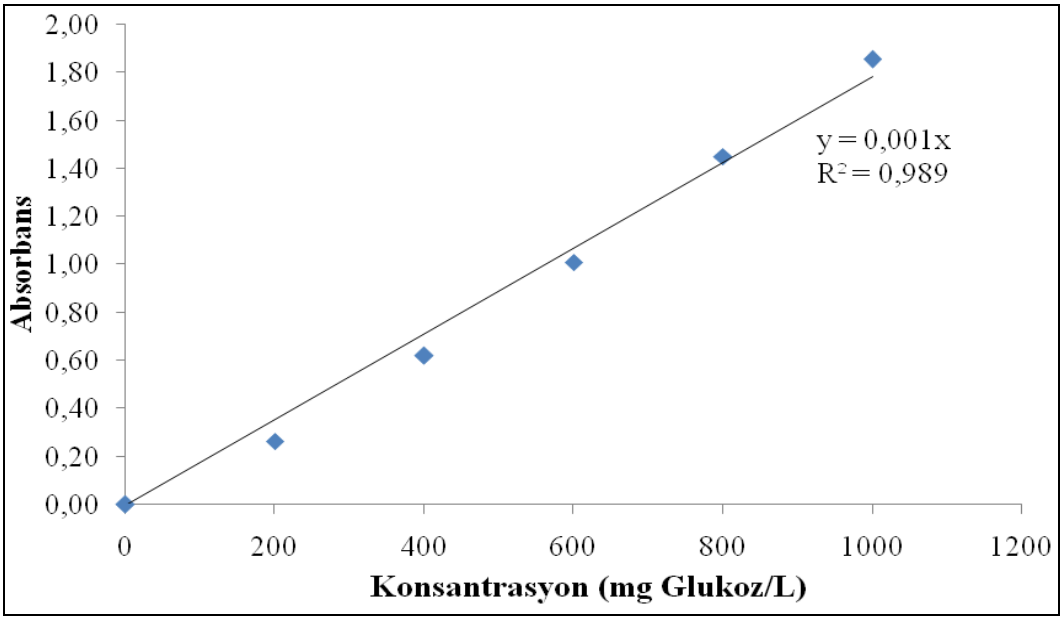
EK-II. Protein analizi için kullanılan standart kalibrasyon eğrisi



EK-III. Şeker analizi için kullanılan standart kalibrasyon eğrisi

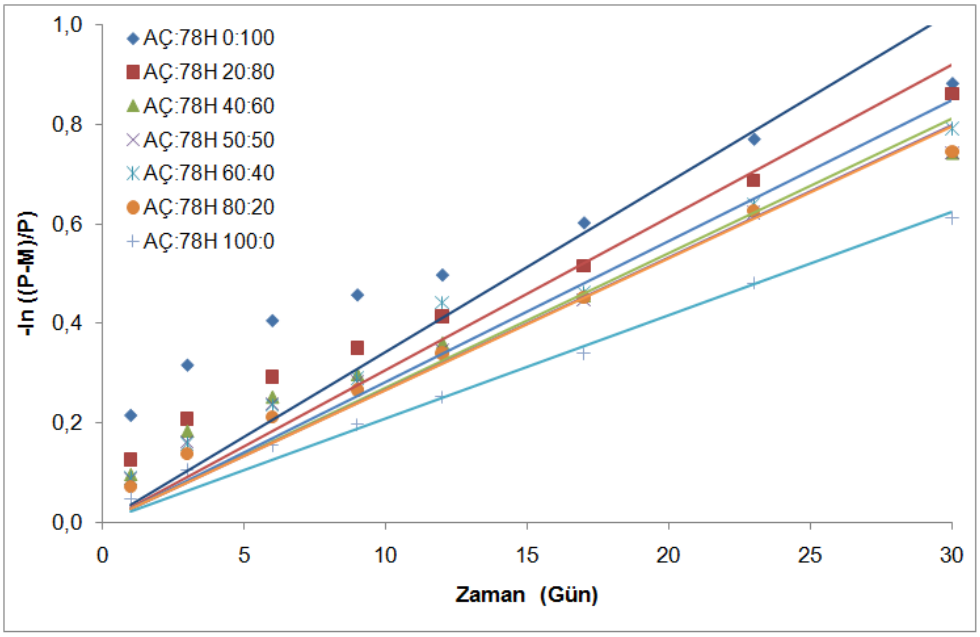


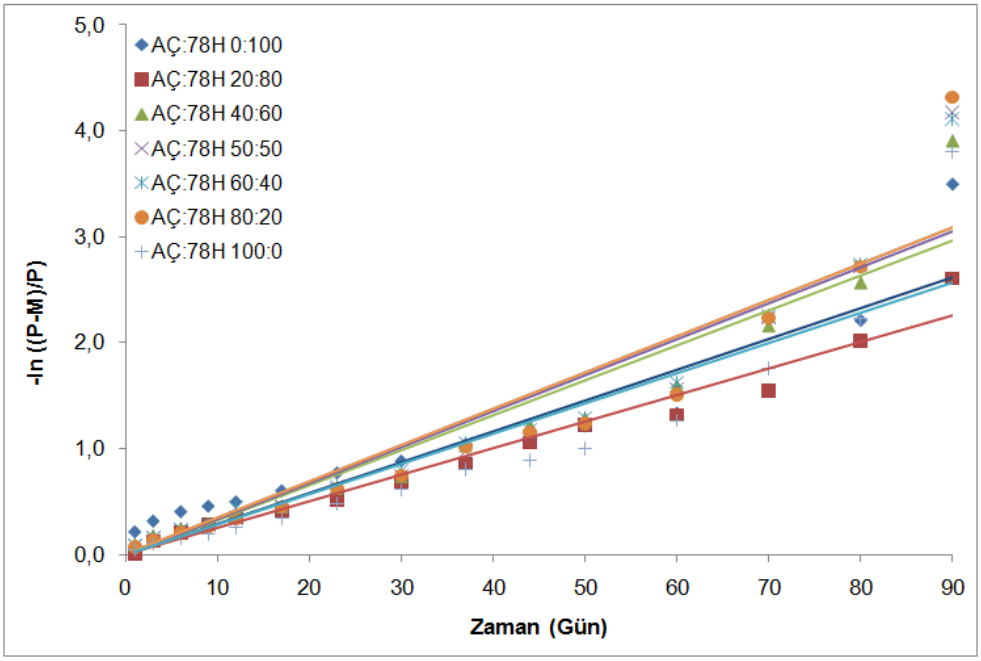
EK-IV. çİndirgen şeker analizi için hazırlanan standart glikoz kalibrasyon eğrisi



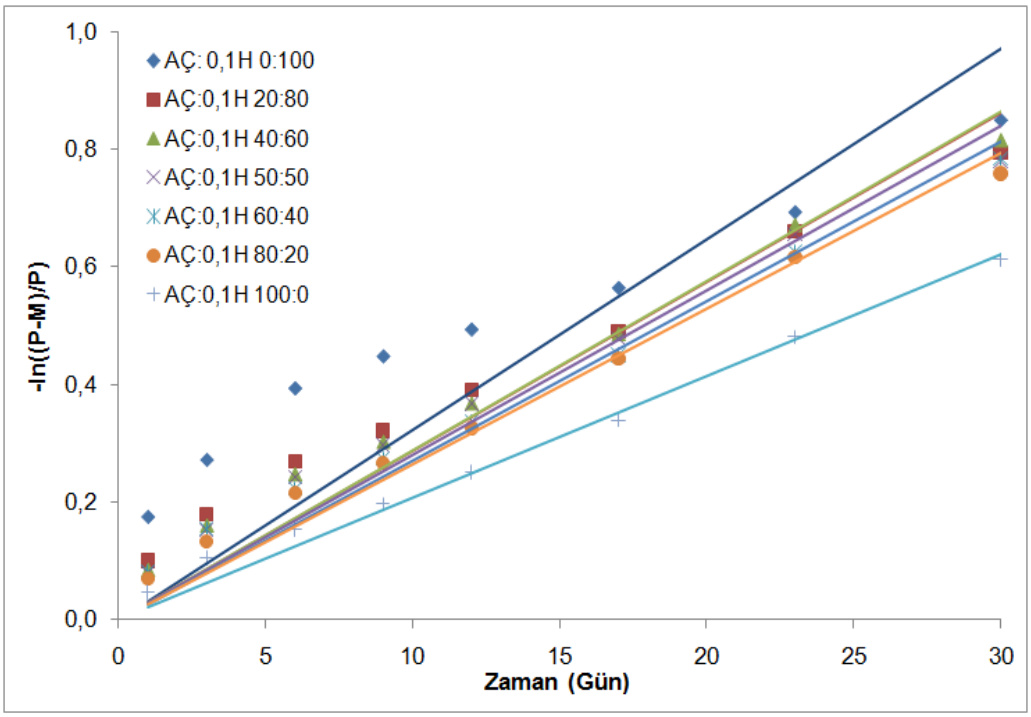
EK-V. Arıtma çamuru ve termal-H_2SO_4 ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği

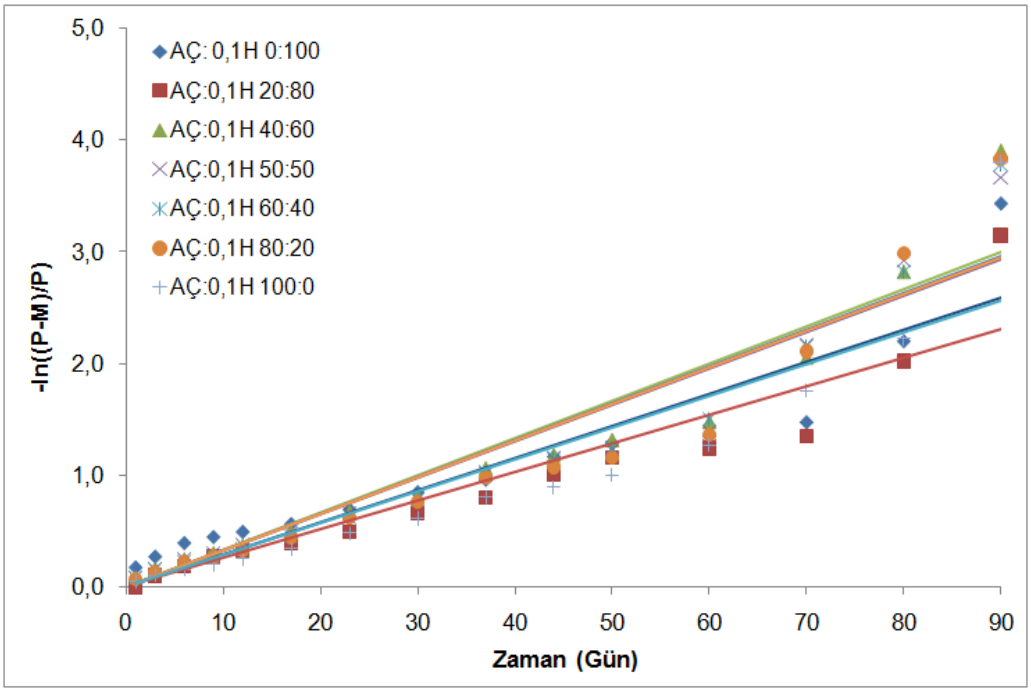
Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (78H numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri





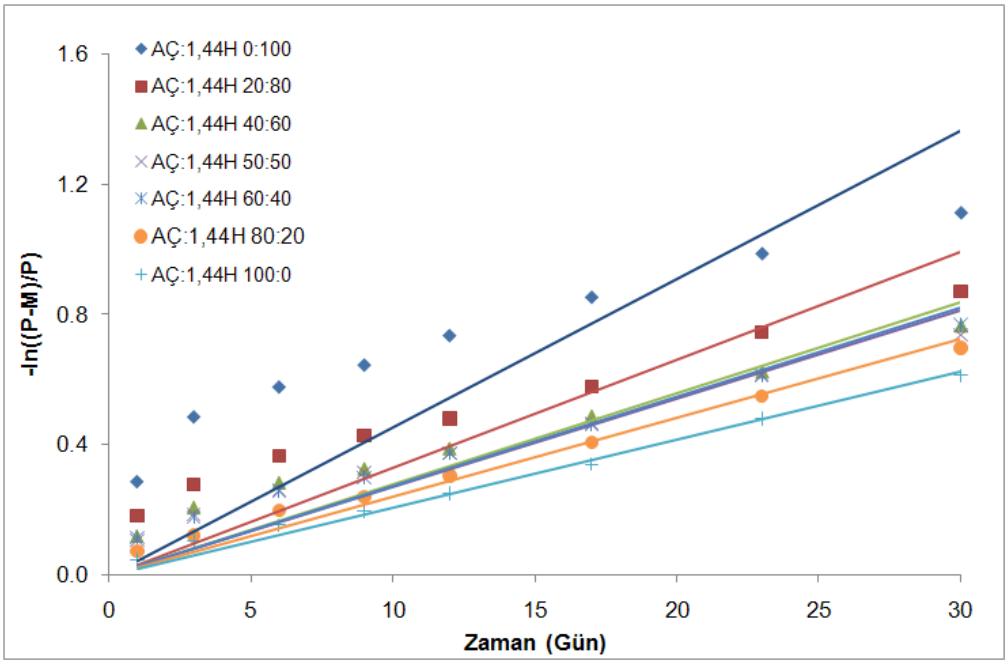
Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal – H_2SO_4 ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,1H numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri

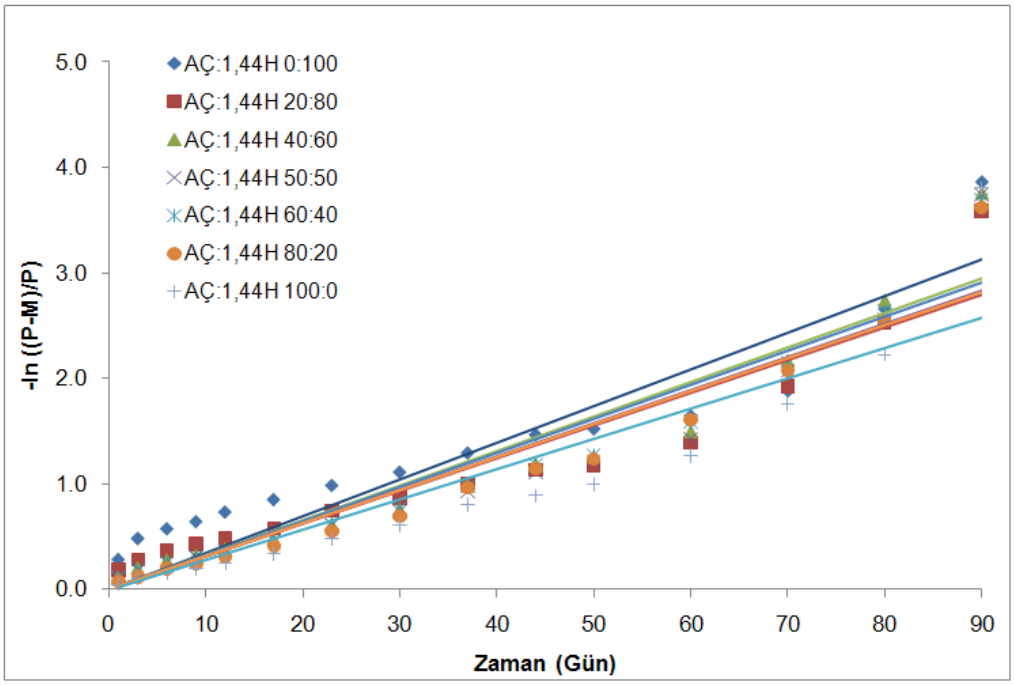




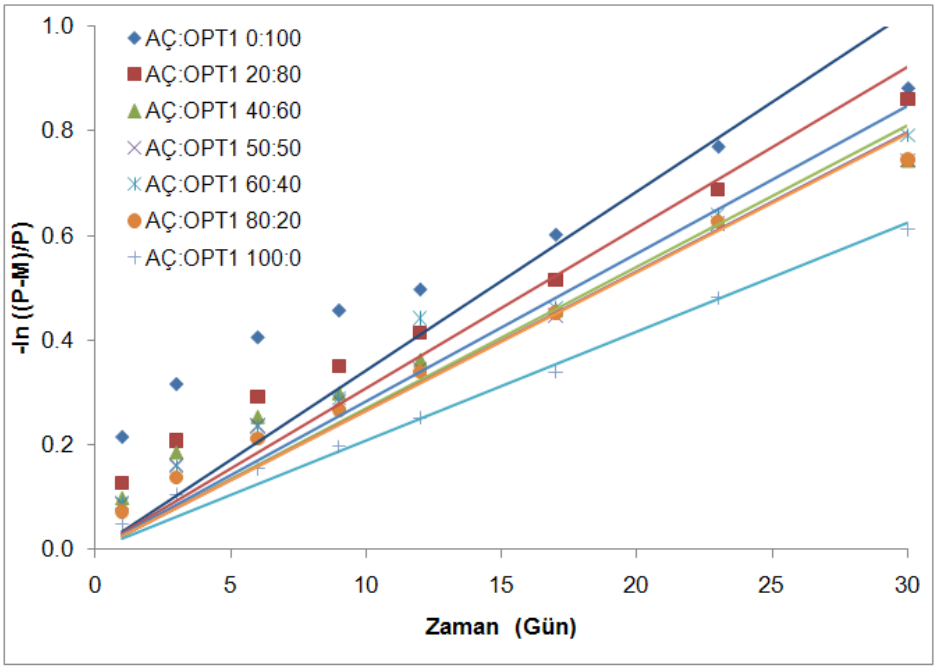
EK-VI. Arıtma çamuru ve termal-HCl ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği

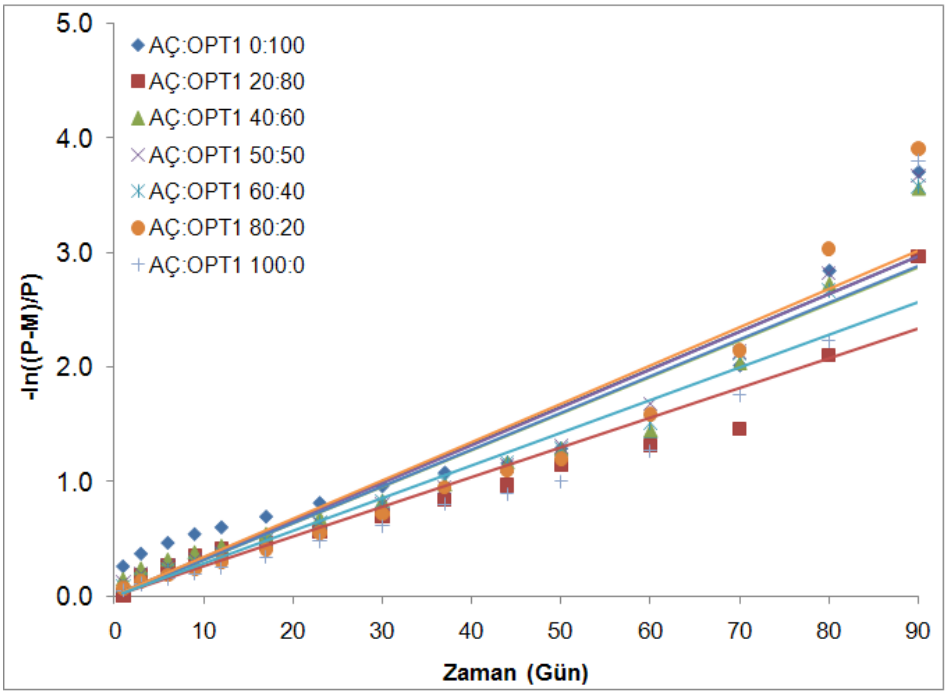
Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (1,44H numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri





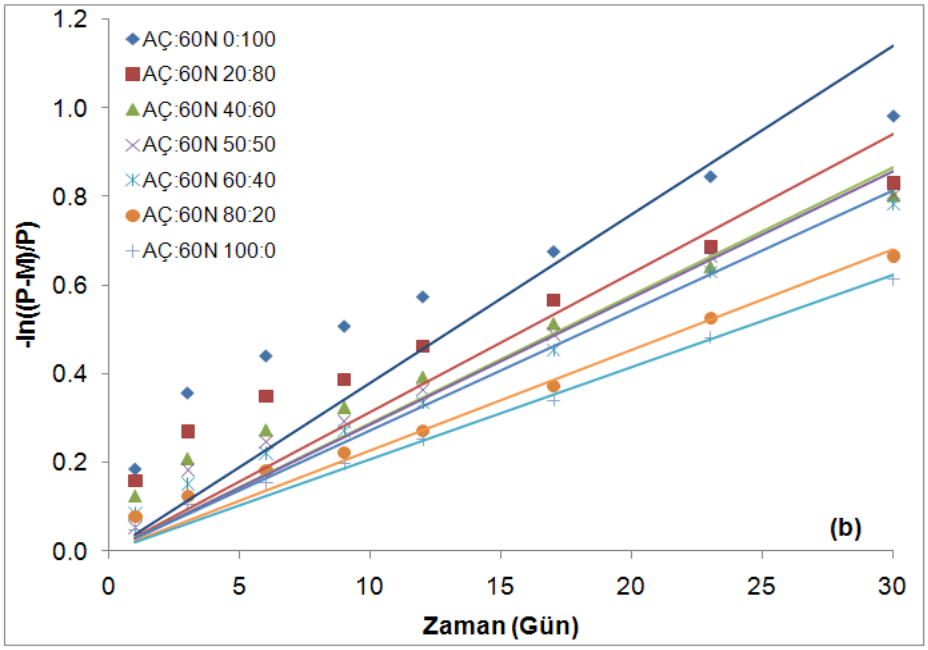
Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal –HCl ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (OPT1 numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri

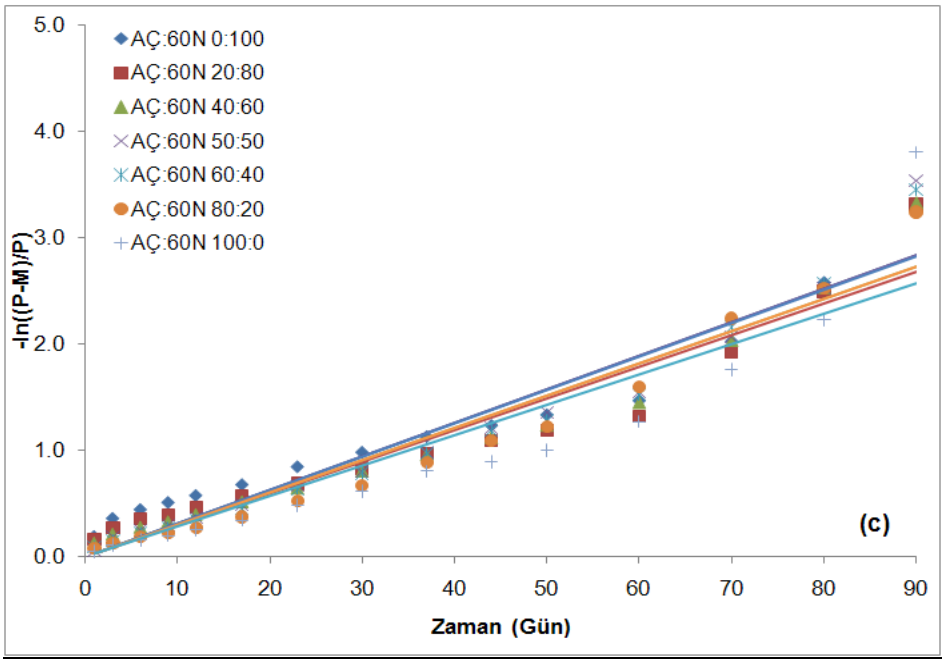




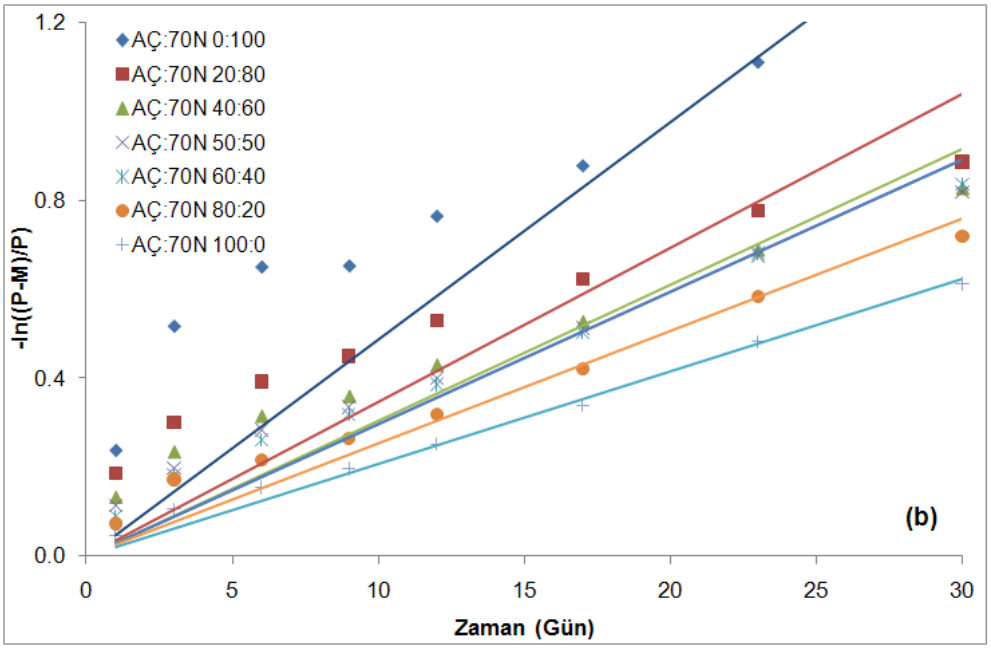
EK-VII. Arıtma çamuru ve termal-NaOH ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği

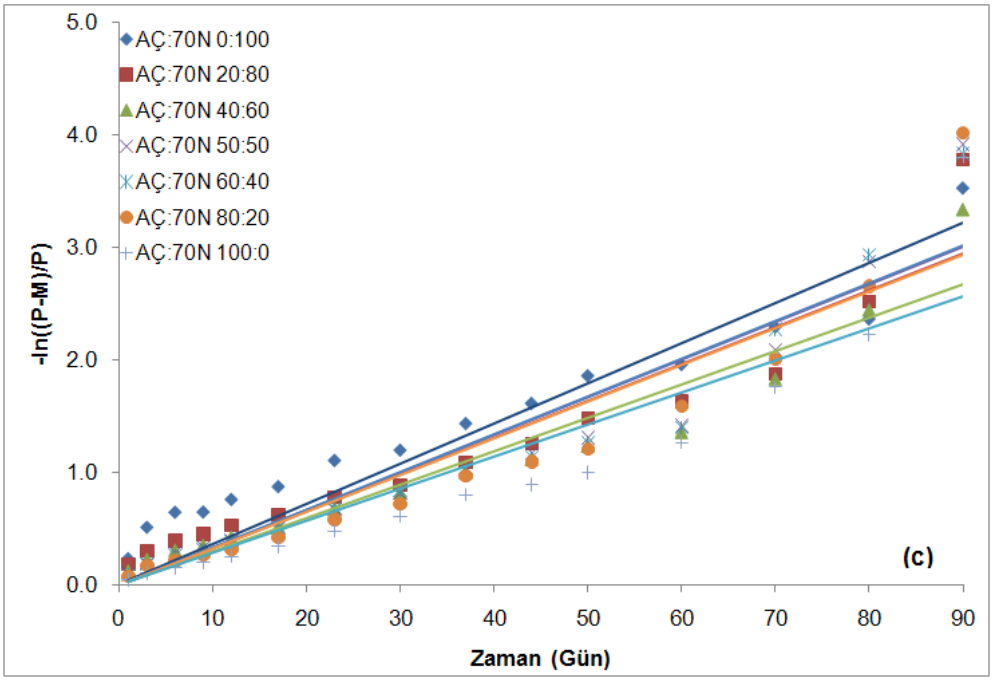
Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal–NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (60N numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri





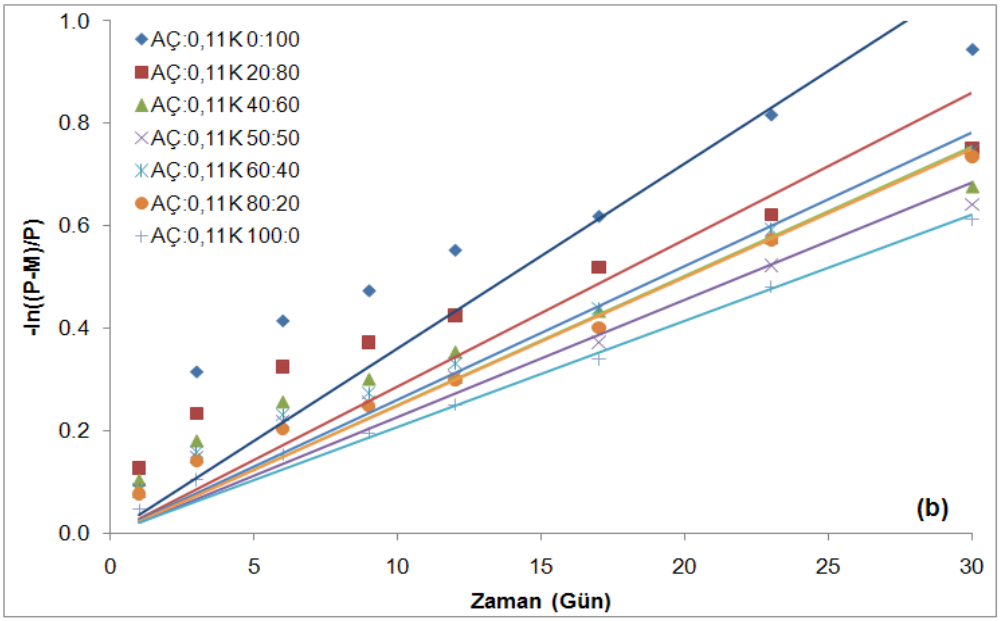
Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal–NaOH ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (70N numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri

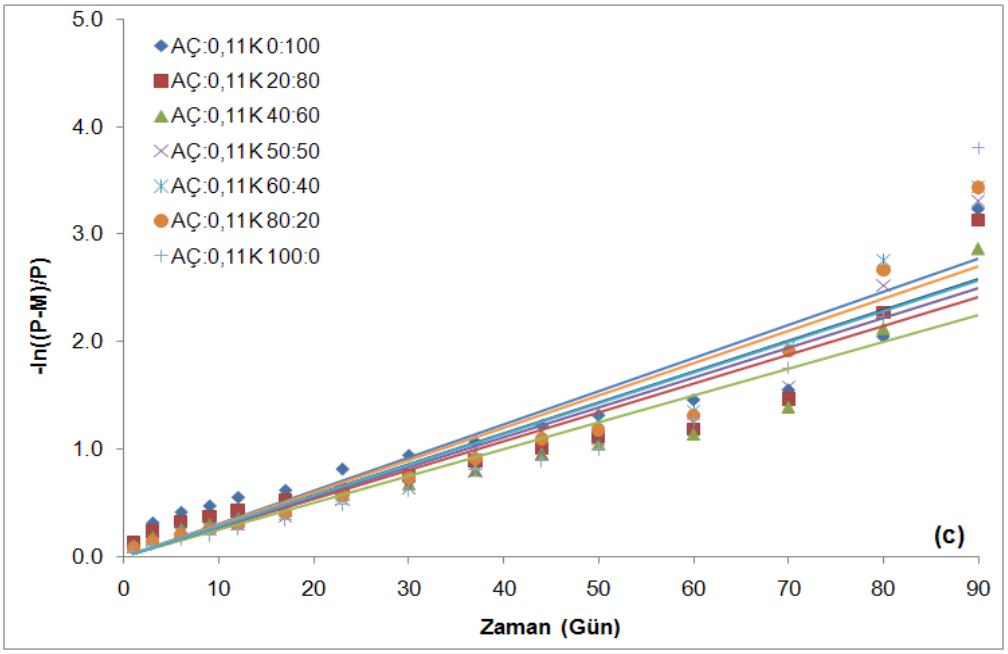




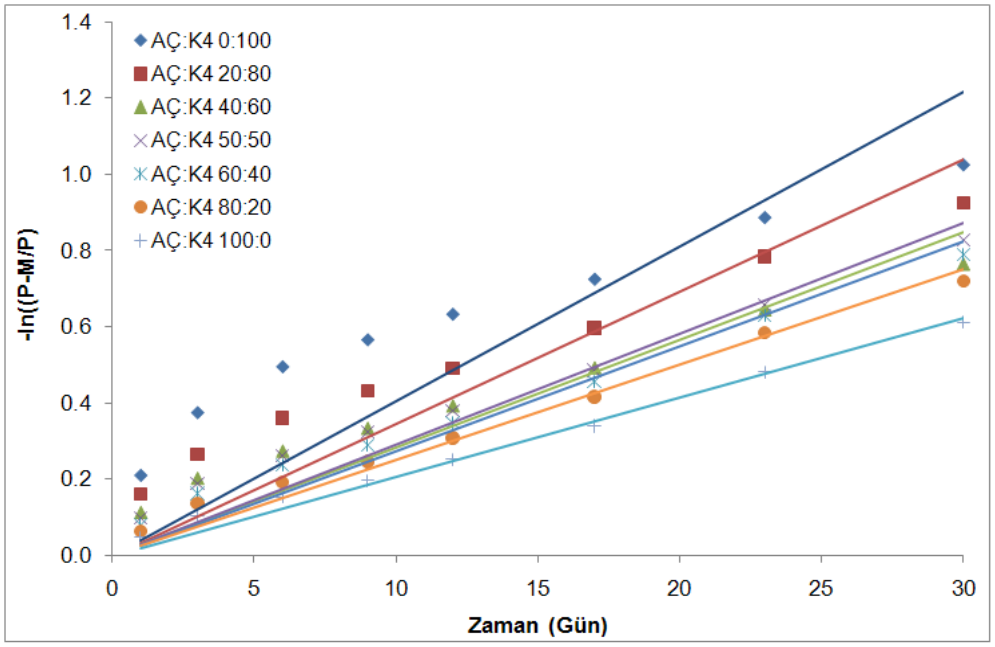
EK-VIII. Arıtma çamuru ve termal-$Ca(OH)_2$ ön arıtım prosesi ile muamele edilen sera atıklarının birlikte anaerobik parçalanma kinetiği

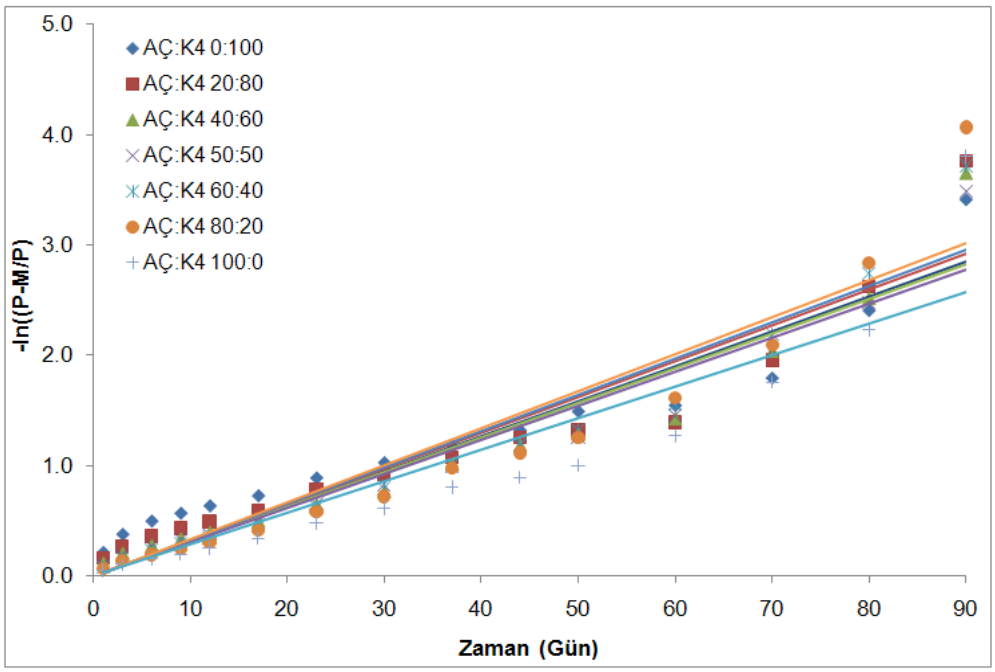
Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal–$Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (0,11K numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri





Farklı karışım oranlarında arıtma çamuru ve termal–$Ca(OH)_2$ ön arıtımla muamele edilmiş sera atıklarının (K4 numuneleri) birlikte anaerobik parçalanma süresince 0-30 ile 0-90 günlerine ait reaksiyon hız sabiti değerlerinin bulunması için $(P-M)/P=e^{-kt}$ eşitliğinin doğrusallaştırılmış grafikleri





ÖZGEÇMİŞ

Lütfiye DUMLU 1985 yılında Antalya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden 2008 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. Eylül 2008 - Temmuz 2011 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı.