

**YEMEK ATIKLARININ ANAEROBİK ARITIMI VE
BİYOGAZ ÜRETİMİ**

134077

A. Pınar TÜZÜM

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA MÜHENDİSLİĞİ)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Mart, 2003
ANKARA**

134077

A. Pınar T      tarafından hazırlanan YEMEK ATIKLARININ ANAEROBİK ARITIMI VE B          RET    adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

Tez Yöneticisi

Bu  alı ma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mübeccel Ergün



 ye : Prof. Dr. Suat K     



 ye : Y. Doç. Dr. S. Ferda Mutlu



 ye : _____

 ye : _____

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tezin yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Çöp ve Katı Atık Değerlendirme Yöntemleri	3
2.1.1. Depolama	4
2.1.1.1. Açıkta depolama	4
2.1.1.2. Düzenli depolama	5
2.1.2. Yakma	6
2.1.3. Kompostlaştırma	6
2.1.4. Organik atıkların anaerobik arıtımı ve biyogaz üretimi	7
2.1.5. Piroliz yöntemi	8
2.2. Aneorobik Arıtımın Temelleri	9
2.2.1. Süreç mikrobiyolojisi	9
2.2.1.1. Hidroliz	11
2.2.1.2. Asit Üretimi	11
2.2.1.3. Gaz Üretimi	11
2.2.2. Biyokimya	13
2.3. Biyogaz	14
2.4. Biyogazın Özellikleri	14
2.5. Biyogazın Kullanım Alanları	17
2.6. Biyogaz Üretiminin Amacı ve Önemi	19
2.7. Organik Atıkların Anaerobik Arıtımının ve Biyogaz Üretiminin Yararları	21
2.7.1. Toplum ve insan sağlığı	21
2.7.2. Tarımsal üretim	22
2.7.3. Gıda endüstrisi	23
2.7.4. Çevre sağlığı	23
2.7.4.1. Yangın ve patlamalar	23

2.7.4.2.	Katı atıklardan gaz çıkışı	24
2.7.4.3.	Sızıntı oluşumu	24
2.7.4.4.	İklim değişikliği	25
2.7.4.5.	Asit yağmurları	25
2.8.	Dünyada ve Türkiye’de Biyogaz Üretimi	25
2.8.1.	Dünyada biyogaz üretimi	25
2.8.2.	Türkiye’de biyogaz üretimi	27
2.9.	Anaerobik Arıtım ve Biyogaz Oluşumunu Etkileyen Faktörler	29
2.9.1.	Sıcaklık	29
2.9.2.	Bekleme Süresi	32
2.9.3.	Katı Madde İçeriği	33
2.9.4.	pH	34
2.9.5.	C/N Oranı	36
2.9.6.	Besin Maddeleri	36
2.9.7.	Parçacık Büyüklüğü	38
2.9.8.	Karıştırma	39
2.9.9.	Biyolojik Ayrışabilirlik	39
2.9.10.	Bakteri	40
2.9.11.	Besleme Sıklığı ve Miktarı	40
2.9.12.	İnhibisyon ve Toksisite	41
2.10.	Mikroorganizmaların Üretim Fazları	42
2.11.	Deneylerin Çok Faktörlü Planlanması (Box-Wilson Yöntemi).....	44
3.	KAYNAK ARAŞTIRMASI	53
4.	MATERYAL VE YÖNTEM	65
4.1.	Deneylerde Kullanılan Katı Atıkların Bileşimi ve Özellikleri	65
4.2.	Yemek Atığının Hazırlanması	66
4.3.	Deney Düzenegi	67
4.3.1.	Reaktör	67
4.3.2.	Bağlantı Elemanları	68
4.3.3.	Gaz Toplama Sistemi	69
4.4.	Deneysel Parametrelerin Belirlenmesi	71
4.4.1.	Sıcaklık	71
4.4.2.	pH	71
4.4.3.	Katı madde oranı	72
4.4.4.	Bekleme süresi	72
4.4.5.	Karıştırma	72
4.4.6.	Parçacık büyüklüğü	72
4.5.	Analiz Yöntemleri	73
4.5.1.	Deneylerde izlenen parametreler	73
4.5.1.1.	Toplam katılar	73
4.5.1.2.	Toplam uçucu katılar (Organik madde içeriği)	74
4.5.1.3.	Toplam sabit katılar (İnorganik madde içeriği)	74
4.5.1.4.	Toplam organik karbon içeriği	75

	Sayfa
4.5.1.5. pH	75
4.5.1.6. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	75
4.5.1.7. Amonyak azotu tayini	78
4.5.1.8. Organik azot tayini	79
4.5.1.8.1. Yarı mikro Kjeldahl yöntemi	79
4.5.1.9. Asetik asit tayini	81
4.5.1.10. Biyogaz	81
4.6. Box – Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi ile Anaerobik Arıtım ve Biyogaz Üretimi İçin Optimum Koşulların Bulunması	82
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	84
5.1. Başlangıç Analiz Sonuçları	84
5.2. Deney Sonuçları	85
5.2.1. Oluşan biyogaz hacimleri ve üretim hızları	85
5.2.2. KOİ analiz sonuçları	86
5.2.3. Oluşan asitlerin asetik asit cinsinden miktarları ve oluşum hızları	87
5.3. Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi ile Optimum Koşulların Belirlenmesi	88
5.3.1. Biyogaz üretim hızı için elde edilen sonuçlar	90
5.3.1.1. Biyogaz üretim hızı için model denkleminin kurulması	90
5.3.1.2. Biyogaz üretim hızı için ANOVA testi sonuçları	92
5.3.1.3. Biyogaz üretim hızı için deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin karşılaştırılması	94
5.3.1.4. Biyogaz üretim hızı için optimum koşulların belirlenmesi	95
5.3.1.5. Biyogaz üretim hızı için cevap yüzey eğrilerinin çizilmesi	96
5.3.1.5.1. Biyogaz üretim hızına sıcaklığın ve pH'ın etkisi.....	96
5.3.1.5.2. Biyogaz üretim hızına sıcaklığın ve katı madde oranının etkisi.....	98
5.3.1.5.3. Biyogaz üretim hızına pH ve katı madde oranının etkisi	100
5.3.2. KOİ'deki % azalma için elde edilen sonuçlar	102
5.3.2.1. KOİ'deki % azalma için model denkleminin kurulması	102
5.3.2.2. KOİ'deki % azalma için ANOVA testi sonuçları	104
5.3.2.3. KOİ'deki % azalma için deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin karşılaştırılması	105
5.3.2.4. KOİ'deki % azalma için optimum koşulların belirlenmesi	107

5.3.2.5.	KOI'deki % azalma için cevap yüzey eğrilerinin çizilmesi	107
5.3.2.5.1.	KOI'deki % azalmaya sıcaklığın ve pH'ın etkisi	108
5.3.2.5.2.	KOI'deki % azalmaya sıcaklığın ve katı madde oranının etkisi.....	110
5.3.2.5.3.	KOI'deki % azalmaya pH ve katı madde oranının etkisi	112
5.3.3.	Oluşan asitlerin asetik asit cinsinden oluşum hızları için elde edilen sonuçlar	114
5.3.3.1.	Oluşan asitlerin asetik asit cinsinden oluşum hızları için model denkleminin kurulması	114
5.3.3.2.	Asetik asit oluşum hızı için ANOVA testi sonuçları	116
5.3.3.3.	Asetik asit oluşum hızı için deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin karşılaştırılması	117
5.3.3.4.	Asetik asit oluşum hızı için optimum koşulların belirlenmesi	118
5.3.3.5.	Asetik asit oluşum hızı için cevap yüzey eğrilerinin çizilmesi	119
5.3.3.5.1.	Asetik asit oluşum hızına sıcaklığın ve pH'ın etkisi	119
5.3.3.5.2.	Asetik asit oluşum hızına sıcaklığın ve katı madde oranının etkisi	121
5.3.3.5.3.	Asetik asit oluşum hızına pH ve katı madde oranının etkisi	123
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	125
KAYNAKLAR		129
EKLER		133
ÖZGEÇMİŞ		140

YEMEK ATIKLARININ ANAEROBİK ARITIMI VE BİYOGAZ ÜRETİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)

A. Pınar TÜZÜM

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mart, 2003

ÖZET

Bu çalışmada, kesikli sistemde yemek atıklarının anaerobik arıtımı ve biyogaz üretimi incelenmiştir. Yemek atıkları, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi yemekhanesinden alınmış ve anaerobik özümleyici ise ASKİ'nin arıtma tesisi laboratuvarlarından sağlanmıştır. Deneysel çalışmalarımızda, herbiri 250 ml hacimli 20 adet cam reaktör kullanılmış ve atıkların anaerobik arıtımı süresince oluşan gazın toplanması için dereceli büretlere bağlanmıştır. Bu çalışmada, maksimum anaerobik arıtım ve biyogaz üretim hızına ulaşmak için sıcaklık, pH ve katı madde oranının etkisi incelenmiştir. Deneyler, Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre tasarlanmıştır. Sonuçlar Essential Regression paket programı ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Program sonucunda, biyogaz üretim hızı (Y_1), KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı)'deki % azalma (Y_2) ve asetik asit üretim hızı (Y_3) için model denklemleri ve R^2 değerleri sırasıyla aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$Y_1 = (-85,84 + 2,476X_1 + 11,61X_2 + 1,187X_3 - 0,02694X_1^2 - 0,04375X_1X_2 - 0,02719X_1X_3 - 0,771X_2^2 - 0,01277X_3^2) \quad R^2 : 0,964$$

$$Y_2 = (-2743,0 + 74,11X_1 + 388,65X_2 + 40,49X_3 - 0,768X_1^2 - 1,562X_1X_2 - 0,938X_1X_3 - 25,53X_2^2 - 0,413X_3^2) \quad R^2 : 0,972$$

$$Y_3 = (-255,27 + 7,548X_1 + 35,85X_2 + 1,072X_3 - 0,102X_1^2 - 2,768X_2^2 - 0,06582X_3^2) \quad R^2 : 0,807$$

Geliştirilen modeller kullanılarak maksimum biyogaz üretim hızı, sırasıyla sıcaklık, pH ve katı madde oranı 37,27 °C, 6,47 ve % 6,79 iken 1,21 ml/(gkatı.saat), maksimum KOİ'deki azalma, 38,26 °C, 6,44 ve % 5,64 iken % 40,26 ve maksimum asetik asit üretim hızı, 37,11 °C, 6,48 ve % 8,14 iken 5,24 mg/(g katı saat) olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 603.03.03

Anahtar Kelimeler : Anaerobik arıtım, biyogaz üretimi, yemek atığı, istatistiksel analiz

Sayfa Adedi : 140

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

**ANAEROBIC DIGESTION AND BIOGAS PRODUCTION
FROM FOOD WASTES
(M. Sc. Thesis)**

A. Pınar TÜZÜM

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
(March, 2003)**

ABSTRACT

In this study, anaerobic digestion and biogas production of food wastes was investigated in the batch system. Food wastes was obtained from restaurant of Gazi University Faculty of Engineering and Architecture. Anaerobic bacterial culture was obtained from the laboratory of Waste Water Treatment Plant of ASKİ. In experimental studies twenty glass reactors was used had volume of 250 ml and connected to a graduated burets for collection of produced gases during anaerobic digestion of wastes. In this study, in order to reach maximum production rate of biogas and maximum anaerobic digestion, the effect of temperature, pH and solid material ratio were investigated. Experimental studies, were designed according to The method of Box- Wilson experimental design. The result were analyzed by Essential Regression program as statistically. The results were found that model equations and R^2 values for the production rate of biogas (Y_1), the percent decrease of COD (chemical oxygen demand)(Y_2) and the production rate of acetic acid (Y_3) respectively as follows;

$$Y_1 = (-85,84 + 2,476X_1 + 11,61X_2 + 1,187X_3 - 0,02694X_1^2 - 0,04375X_1X_2 - 0,02719 X_1X_3 - 0,771 X_2^2 - 0,01277X_3^2) \quad R^2 : 0,964$$

$$Y_2 = (-2743,0 + 74,11X_1 + 388,65X_2 + 40,49X_3 - 0,768X_1^2 - 1,562X_1X_2 - 0,938X_1X_3 - 25,53X_2^2 - 0,413 X_3^2) \quad R^2 : 0,972$$

$$Y_3 = (-255,27 + 7,548X_1 + 35,85X_2 + 1,072X_3 - 0,102X_1^2 - 2,768X_2^2 - 0,06582X_3^2) \quad R^2 : 0,807$$

With the use of the developed models a maximum biogas production rate of 1,21 ml/(g solid.h) , maximum percent decrease COD of 40,26 % and maximum acetic acid production rate of 5,24 mg/(g solid. h) respectively were obtained when temperature, pH and solid material ratio respectively were 37,27 °C, 6,47 and % 6,79; 38,26 °C, 6,44 and % 5,64 and 37,11 °C, 6,48 and % 8,14.

Science code : 603.03.03

Key Words : Anaerobic digestion, biogas production, food waste, statistical analysis

Page number : 140

Adviser : Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Sayın hocam Yrd. Doç. Dr. S. Ferda MUTLU'ya, model çalışmasına çözüm yöntemindeki katkılarından dolayı çok değerli arkadaşım Özlem ÖZER'e, laboratuarda görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, çalışmalarım süresince manevi desteklerini esirgemeyen çok sevdiğim aileme, nişanlım Metin DEMİR'e, tüm arkadaşlarıma, MTA Kömür Teknolojisi birim yöneticisi Zafer GENCER'e, birimde görevli tüm çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kentlerde oluşan katı atık miktarı ve % dağılımı	4
Çizelge 2.2. Biyogazın ortalama hacımsel bileşimi	15
Çizelge 2.3. Bazı atıkların metan gazı yüzdeleri	15
Çizelge 2.4. Yanıcı gazların özellikleri	16
Çizelge 2.5. Mikroorganizmaların büyüme hızı üzerine sıcaklığın etkisi...	30
Çizelge 2.6. Sıcaklığın oluşan gaz miktarı ile bekleme süresine etkisi	31
Çizelge 2.7. Biyogaz üretiminde sıcaklık ile bekleme süresi arasındaki ilişki	33
Çizelge 2.8. Farklı organik maddelerin C/N oranları	37
Çizelge 2.9. Bazı besleme maddelerinin özellikleri	38
Çizelge 2.10. Üç değişken için eksen, etken ve merkez noktaları	49
Çizelge 2.11. Üç faktörlü ikinci dereceden plan matrisi	50
Çizelge 2.12. Farklı sayıdaki değişkenler için n_0 ve α değerleri	51
Çizelge 2.13. ANOVA testinde kullanılan değerler	52
Çizelge 4.1. Yemek atığı ve anaerobik özümleyicinin özellikleri	65
Çizelge 4.2. Deneysel tasarım değişkenleri, seviye ve aralıkları	82
Çizelge 4.3. Deneysel tasarım matrisinin kodlanmış ve doğal değerleri ile 2^3 faktoriyel merkezi bileşim değerleri	83
Çizelge 5.1. Yemek atığının özellikleri	84
Çizelge 5.2. Havasız bozunma reaktörlerinde 24. ve 96. saatlerde oluşan biyogaz hacımları ve üretim hızları	85

Çizelge		Sayfa
Çizelge 5.3.	24. saatte alınan örneklerdeki KOİ deney sonuçları ve % KOİ azalma değerleri	86
Çizelge 5.4.	Zaman ile alınan örneklerde oluşan asitlerin asetik asit cinsinden miktarları ve oluşum hızları	87
Çizelge 5.5.	Deneysel tasarım yönteminde kullanılan bağımsız değişkenler	88
Çizelge 5.6.	Deneysel tasarım yönteminde kullanılan bağımlı değişkenler	88
Çizelge 5.7.	Deneysel sonuçlar	89
Çizelge 5.8.	Biyogaz üretim hızı için parametreler arasında ihmal yapılmadan bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar.....	90
Çizelge 5.9.	Biyogaz üretim hızı için kullanılan modelin ANOVA testi....	92
Çizelge 5.10.	Biyogaz üretim hızı için parametreler arasında ihmal yapıldıktan sonra bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar	92
Çizelge 5.11.	Biyogaz üretim hızı için deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan Y değerleri ve % hata.....	94
Çizelge 5.12.	Parametrelerin maksimum biyogaz üretim hızındaki optimum değerleri	95
Çizelge 5.13.	KOİ'deki % azalma için parametreler arasında ihmallen yapılmadan bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar	102
Çizelge 5.14.	KOİ'deki azalma için kullanılan modelin ANOVA testi	104
Çizelge 5.15.	KOİ'deki % azalma için parametreler arasında ihmallen yapıldıktan sonra bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar	104
Çizelge 5.16.	KOİ'deki azalma için deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan Y değerleri ve % hata değerleri.....	106

Çizelge		Sayfa
Çizelge 5.17.	Parametrelerin maksimum KOİ'deki % azalma için optimum değerleri	107
Çizelge 5.18.	Asetik asit üretim hızı için parametreler arasında ihmaller yapılmadan bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar	114
Çizelge 5.19.	Asetik asit üretim hızı için kullanılan modelin ANOVA testi	116
Çizelge 5.20.	Asetik asit üretim hızı için parametreler arasında ihmaller yapıldıktan sonra bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar.....	116
Çizelge 5.21.	Asetik asit üretim hızı için deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan Y değerleri ve % hata değerleri.....	117
Çizelge 5.22.	Parametrelerin maksimum asetik asit oluşum hızındaki optimum değerleri	118

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Evsel katı atığın organik kısmının anaerobik fermentasyon basamakları	10
Şekil 2.2. Sıcaklığın oluşan gaz miktarı ile bekleme süresine etkisi	31
Şekil 2.3. Aktif çamur için çeşitli sıcaklıklarda bekleme süreleri	32
Şekil 2.4. Katı madde yüzdesinin bir fonksiyonu olarak gaz üretimi	33
Şekil 2.5. Gazın bileşimi ve pH derecesindeki değişiklikler	35
Şekil 2.6. Mikroorganizmaların büyüme fazları	43
Şekil 2.7. Beklenen verimin x_1 ve x_2 'nin fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi	46
Şekil 2.8. Cevap yüzeyi için contour plot	46
Şekil 4.1. Yemek atıklarının anaerobik arıtmadan önceki görüntüsü	66
Şekil 4.2. Yemek atıklarının anaerobik arıtmadan sonraki görüntüsü	67
Şekil 4.3. Deney düzeneği	68
Şekil 4.4. Deney düzeneğinin şematik gösterimi	70
Şekil 5.1. Deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan biyogaz üretim hızlarının karşılaştırması	95
Şekil 5.2. Sabit katı madde oranında (6,79), sıcaklık ve pH'm biyogaz üretim hızı üzerine etkisi	96
Şekil 5.3. Sabit katı madde oranında (6,79), sıcaklık ve pH'm biyogaz üretim hızı üzerine etkisi için contour plot	97
Şekil 5.4. Sabit pH'da (6,45), sıcaklık ve katı madde oranının biyogaz üretim hızı üzerine etkisi	98
Şekil 5.5. Sabit pH'da (6,45), sıcaklık ve katı madde oranının biyogaz üretim hızı üzerine etkisi için contour plot	98

Şekil		Sayfa
Şekil 5.6.	Sabit sıcaklıkta (37,32), pH ve katı madde oranının biyogaz üretim hızı üzerine etkisi	100
Şekil 5.7.	Sabit sıcaklıkta (37,32), pH ve katı madde oranının biyogaz üretim hızı üzerine etkisi için contour plot	100
Şekil 5.8.	Deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan KOİ'deki % azalmaların karşılaştırması	105
Şekil 5.9.	Sabit katı madde oranında (5,64), sıcaklık ve pH'm KOİ'deki % azalma üzerine etkisi	108
Şekil 5.10.	Sabit katı madde oranında (5,64), sıcaklık ve pH'm KOİ'deki % azalma üzerine etkisi için contour plot	108
Şekil 5.11.	Sabit pH'da (6,44), sıcaklık ve katı madde oranının KOİ'deki % azalma üzerine etkisi	110
Şekil 5.12.	Sabit pH'da (6,44), sıcaklık ve katı madde oranının KOİ'deki % azalma üzerine etkisi için contour plot	110
Şekil 5.13.	Sabit sıcaklıkta (38,257), pH ve katı madde oranının KOİ'deki % azalma üzerine etkisi	112
Şekil 5.14.	Sabit sıcaklıkta (38,257), pH ve katı madde oranının KOİ'deki % azalma üzerine etkisi için contour plot	112
Şekil 5.15.	Deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan asetik asit oluşum hızı değerlerinin karşılaştırması	118
Şekil 5.16.	Sabit katı madde oranında (8,14), sıcaklık ve pH'm asetik asit oluşum hızı üzerine etkisi	119
Şekil 5.17.	Sabit katı madde oranında (8,14), sıcaklık ve pH'm asetik asit oluşum hızı üzerine etkisi için contour plot	120
Şekil 5.18.	Sabit pH'da (6,48), sıcaklık ve katı madde oranının asetik asit oluşum hızı üzerine etkisi	121
Şekil 5.19.	Sabit pH'da (6,48), sıcaklık ve katı madde oranının asetik asit oluşum hızı üzerine etkisi için contour plot	121
Şekil 5.20.	Sabit sıcaklıkta (37,11), pH ve katı madde oranının asetik asit üretim hızı üzerine etkisi	123

Şekil**Sayfa**

Şekil 5.21. Sabit sıcaklıkta (37,11), pH ve katı madde oranının asetik asit üretim hızı üzerine etkisi için contour plot

123



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
C/N	Karbon/azot oranı
C_t	Toplam karbon içeriği, %
I_m	İnorganik madde içeriği
k	Logaritmik fazda büyüme sabiti
K	Parametre sayısı
n	Herhangi bir t zamanında aktif mikroorganizma sayısı
n_0	Başlangıçtaki aktif mikroorganizma sayısı
N_0	Merkez noktada yapılan deney sayısı
N_d	Tasarımdaki deney sayısı
N/P	Azot/fosfor oranı
O_m	Organik madde içeriği
$\bar{O}_{r1}$	Örneğin ilk tartımı, g
$\bar{O}_{r2}$	Örneğin son tartımı, g
R^2	Regresyon katsayısı
U_i	i parametresinin kodlu değeri
X_{io}	i parametresinin ortalama değeri
X_i	i parametresinin gerçek değeri

Simgeler	Açıklama
ΔX_i	i parametresinin adım aralığı
X_1	Sıcaklık, °C
X_2	pH
X_3	Katı madde oranı, %
Y_1	24. Saatteki biyogaz üretim hızı, ml/g katı.saat
Y_2	24. Saatteki KOİ'deki azalma, %
Y_3	24.Saatteki asetik asit oluşum hızı, mg/g katı.saat
$\hat{Y}_i$	Modelden hesaplanan değer
α	Uç nokta değerleri, 1,68
β_0	Model denklemi için kayma
β_1	Doğrusal modelin katsayıları
β_{ij}	Karesel modelin katsayıları
ε	Y için hata
η	Cevap yüzeyi

Kısaltmalar	Açıklama
ANOVA	Analysis of Variance
ASKİ	Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi
DAS	Demir 2 Amonyum Sülfat
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
HKO	Hata karelerinin oranı
HKT	Hata karelerinin toplamı

Kısaltmalar	Açıklama
KM	Katı madde içeriği
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MKO	Model karelerinin oranı
MKT	Model karelerinin toplamı
MTA	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü
RSM	Response Surface Methodology
THKT	Toplam hata karelerinin toplamı
TKA	Toplam Kjeldahl azotu
TOK	Toplam organik karbon
UNICEF	Birleşmiş Milletler Çocuklara Yardım Fonu

1 GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artışı, sanayileşmenin yeni boyutlar kazanması ve insanoğlunun yaşam standardını yükseltmek istemesi nedeniyle katı atık miktarı artmış, bu da katı atıkların değerlendirilmesini ve denetimini gündeme getirmiştir.

Çeşitli nedenlerle oluşan bu katı atıkların denetimli bir şekilde değerlendirilememesi bir takım sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunlar arasında, insan sağlığına (bulaşıcı hastalıklar, solunum yolu hastalıkları vb.) ve çevreye verdikleri zararları (su, toprak, hava kirliliği, metan gazı patlamaları vb.) birinci sırada saymak mümkündür. Ayrıca bu atıkların enerjilerinden yararlanılamaması da ülke ekonomisi açısından bir kayıp sayılabilir.

Katı atık miktarının artmasıyla ayrıca, enerji tüketimi artmış ve bu da yenilenemeyen enerji kaynaklarının azalmasına neden olmuştur. Bu durum, alternatif enerji kaynakları üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasını sağlamıştır. Katı atıkların anaerobik ortamda arıtılmasıyla, katı atık miktarı azalacak, biyogaz üretimi sonunda kimyasal gübreden daha verimli bir gübre elde edileceği için tarımda verim artışı sağlanacak ve yan ürün olarak biyogaz elde edilerek enerjiye dönüştürülecektir. Türkiye'deki tarım ve hayvancılığın geldiği nokta düşünülecek olunursa, alternatif enerji kaynakları içerisinde biyogazın ülkemizin ekonomisine önemli katkı sağlayabileceği açıkça görülecektir.

Anaerobik arıtım, karmaşık ve askıda organik maddelerin anaerobik ortamda ayrışması temeline dayanan ve bu sırada çok aşamalı biyokimyasal tepkimelerden oluşan biyolojik bir süreçtir.

Bu sürecin birinci aşamasında, bir grup fakültatif mikroorganizma karmaşık polimer yapıdaki organik maddeyi etkileyerek enzimatik hidroliz yolu ile çözünebilir maddeye (monomerlere) dönüştürür. İkinci aşamada, çözünebilir organik maddeler organik asitlere dönüşür. Bu organik asitler, özellikle asetik asittir. Üçüncü ve son aşamada da organik asitler metan bakterilerinin etkisi ile metan ve karbondioksit

(biyogaz) döndüştür. Biyogaz içerisindeki metanın %70'i ikinci aşamada oluşan asetik asitin döndüşümü ile ortaya çıkmaktadır (Bayrakçeken, 1997; Koby, 1992, Kırımhan, 1981).

İyi çalışan bir biyogaz reaktöründen elde edilen gaz karışımının bileşimi; %55-70 CH_4 , %30-45 CO_2 , az miktarlarda da H_2S ve H_2O dur. Biyogazın ısı değeri, karışım içindeki metan yüzdesine göre değişir. Minimum ve maksimum ısı değerleri; 18800 kJ/m^3 ve 25000 kJ/m^3 dır (Yılmaz, 1998).

Biyogaz tesislerinden optimum biyogaz üretimi için uygun fermentasyon şartlarının ve sürekliliğin sağlanması gereklidir. Biyogaz tesislerinden elde edilebilecek toplam biyogaz miktarı iki faktöre bağlıdır. Bunlardan birincisi, hammaddenin biyolojik ayrışabilirliği, ikincisi ise ayrışma hızıdır. Bu faktörler, genellikle birbirinden bağımsızdır. Hammaddenin biyolojik ayrışabilirliği öncelikle onun fiziksel ve kimyasal yapısının bir fonksiyonu olup, ayrışma hızı ise sıcaklık, besin maddeleri, pH değeri, yükleme hızı, toksik maddeler ve bakteriyel nüfusun karmaşık bir fonksiyonudur (Stuckey, 1981; Bayrakçeken, 1997).

Çalışmamızın amacı, yemek atıklarının anaerobik arıtımı ve yan ürün olarak biyogaz elde edilmesi ile ilgili çalışmalara katkıda bulunmaktır. Çalışmada, anaerobik arıtım ve biyogaz üretim hızına sıcaklık, pH ve katı madde içeriğinin etkisi incelenmiş ve Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi ile deneyler tasarlanarak, Essential Regression paket programı ile anaerobik arıtım ve biyogaz üretim hızı için model geliştirilmiş ve etki eden bu parametrelerin optimum değerleri bulunmuştur.

2 KURAMSAL TEMELLER

2.1 Çöp ve Katı Atık Değerlendirme Yöntemleri

Katı atıklar, çevrede hoş olmayan görüntülerin oluşmasına neden olmaktadır. Katı atıkların denetimsiz bir şekilde uzaklaştırılması ise su, hava ve toprak kirliliğine yol açmaktadır. Bu yüzden insanoğlu, katı atıkların çevre ve insanlar için en az zararlı olacak şekilde uzaklaştırılması ve değerlendirilmesi için çeşitli yöntemler geliştirmiştir.

Özellikle çevre bilincinin gelişmiş olduğu ülkelerde katı atıklar konusunda yapılan çalışmalar, kaynağında ayırma ve geri kazanma alanlarında yaygınlaşmaktadır. Katı atıklar, başlangıçta sınıflandırılarak ayrılmakta, ayrılan bu malzemeler (kağıt, cam, metal v.b.) tekrar hammadde haline getirilebilmektedir. Geri kazanma nedeniyle katı atıkların toplama, taşıma ve uzaklaştırma maliyetleri de önemli ölçüde azalmaktadır (Arıkan, 1996).

Katı atıklar günümüzde, düzenli depolama, yakma, kompostlaştırma ve geri kazanma gibi teknolojiler uygulanarak giderilmektedir. Bu teknolojilerin seçiminde, atıkların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Katı atıkların miktarı ve bileşimi, bölgesel farklılıklar, iklim, toplama sıklığı, kültürel alışkanlıklar, hayat standardı, beslenme alışkanlıkları, kullanılan yakıt cinsi ve teknolojiye bağlı değişimler gibi faktörlere bağlıdır. Çizelge 2.4’de kentlerde oluşan katı atıkların miktarı ve yüzde dağılımları verilmiştir (Arıkan, 1996; Önder, 1998).

Çöp ve katı atık değerlendirme yöntemlerinden bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz.

- a) Depolama yöntemi
- b) Yakma yöntemi
- c) Kompostlaştırma yöntemi
- d) Aneorobik arıtım ve biyogaz üretimi
- e) Piroliz yöntemi

Çizelge 2.1. Kentlerde oluşan katı atık miktarı ve % dağılımı (Önder, 1998)

Katı Atık	Büyük Kent (%)	Küçük Kent (%)	Turistik Kent (%)	Kırsal Kent (%)
Yiyecek atıkları	21,5	16,7	22,5	12,8
Kağıt, karton	11,0	5,2	13,0	2,3
Plastik	3,0	1,0	5,6	0,9
Naylon	1,3	1,2	3,1	1,2
Metal, teneke	1,7	1,0	2,1	1,7
Cam	1,7	1,0	4,6	1,7
Deri	0,7	0,3	1,6	0,9
Kemik	1,3	1,2	1,6	2,6
Lastik	2,6	0,3	1,6	1,2
Taş, toprak	1,6	4,6	2,1	9,9
Odun	0,7	0,3	0,8	-
Tekstil	1,6	1,5	2,1	-
Bahçe Atıkları	3,5	6,1	8,9	6,9
İnce Çöpler	48,1	60,4	31,0	59,4

2.1.1 Depolama

Çöp ve katı atıkların depolanması düzensiz (açıkta) depolama ve düzenli (denetimli) depolama olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır.

2.1.1.1 Açıkta depolama

Rastgele depolama olarak da bilinen bu yöntemde, çöpler yerleşim bölgelerinden uzak bir sahaya hiçbir önlem alınmaksızın atılmaktadır. Az gelişmiş ülkelerde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olup, çevre kirlenmesi ve halk sağlığı açısından oldukça zararlı olan bu yöntem uygar ülkelerde kesinlikle kullanılmamaktadır.

Türkiye’de halen yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, çöpler hiçbir önlem alınmadan bir alana atılıp bırakılmaktadır. Çağdaşıktan çok uzak olan açıkta depolamada yeraltı suları kirlenmekte, yangın ve patlamalar olmakta, rahatsız edici

kokular oluşmakta, bu çöplüklerden beslenen sinek, haşere, kuş v.b hayvanlar bulaşıcı hastalıkların yayılmasına neden olmaktadır (Taşan, 1991).

2.1.1.2 Düzenli depolama

Düzenli depolama, katı atıkların sistemli olarak yayıldığı, sıkıştırıldığı, üzerinin uygun bir materyal ile örtüldüğü ve yeraltı ve yüzey sularında kirlenmeye neden olmayan bir yöntemdir (Taşan, 1991).

Düzenli depolama, katı atıkların giderilmesinde dünyada en çok kullanılan ve diğer yöntemlere göre daha ekonomik bir yöntemdir. Bununla beraber özellikle büyük bir alana yayılmış ve hızla büyüyen kentlerde yeterli kapasitede uygun depo alanı bulmak kolay olmamaktadır. Hızlı ve düzensiz bir yapılanma olduğundan, katı atık düzenli depo yerlerinin şehirlere çok uzakta seçilmesi ise taşımayı pahalı kılmaktadır. Bu yüzden düzenli depolama alanlarının ömrünü arttırmak ve buralara gelecek katı atık miktarını azaltmak için bir plan içinde alternatif uzaklaştırma yöntemlerinin de düşünülmesi gerekmektedir (Arıkan, 1996).

Düzenli depolarda dikkat edilmesi gerekli önemli sorunlardan biri de, depoda oluşacak metan gibi yanıcı gazların zararsız hale getirilmesidir. Bunun için gaz çıkış bacalarının yerleştirilmesi gerekmektedir. Aksi taktirde oluşan metan gazı patlama ve yanma tehlikesi doğurabilmektedir. Hatta çıkan bu gaz yakındaki bodrum katlara ve boşluklara dolarak tehlikeli olabilmektedir. Depo gazlarının güvenli bir biçimde giderilmesi için gaz çıkış bacaları yapılabildiği gibi, oluşan gaz güvenli şekilde toplanıp gerekli temizleme işlemi yapıldıktan sonra enerji üretiminde de kullanılabilmektedir (Taşan, 1991).

Sonuç olarak, düzenli depolama tesisi için gerekli tüm özelliklerin sağlanması halinde, büyük yerleşim bölgeleri için önemli bir sorun haline gelen çöp ve katı atıklar çevreye en az zarar verecek şekilde giderilmiş olur. Ancak hem böyle bir depo sisteminin yapım maliyeti çok yüksek ve hem de düzensiz bir yapılanma olduğu için bu özellikleri taşıyan uygun bir depo yerinin bulunması çok zordur (Arıkan, 1996).

2.1.2 Yakma

Yakma, yanabilen katı atıkların yüksek sıcaklıkta yakılarak kül haline getirilmesi işlemidir. Bu yöntemi diğer yöntemlerden ayıran temel nokta, yöntemin süresidir. Diğer yöntemlerde süre haftalar hatta aylarla ölçülürken bu yöntem bir saatten daha az bir sürede tamamlanabilmektedir (Taşan, 1991).

Yakma işlemi, özellikle zengin ülkelerde giderek yaygınlaşan katı atık uzaklaştırma yöntemlerinden biridir. Ancak, oldukça pahalıdır. Katı atıkların ısı değeri yakma için uygun olmaması durumunda ek yakıt gerekmekte, bu da ek maliyetlere yol açmaktadır. Ayrıca yakma sonucunda oluşacak hava kirliliği, gelişmiş baca gazı arıtma teknolojileri kullanılmadığında çevreyi de olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Arıkan, 1996).

2.1.3 Kompostlaştırma

Kompost, organik atıkların aerobik veya anaerobik koşullar altında mikrobiyolojik oksidasyonu ile elde edilen, funda toprağı görünümünde ve kokusunda, hacim ağırlığı düşük, su tutma kapasitesi yüksek, bitki yetiştirmeye elverişli makro ve mikro besin elementlerini içeren, biyolojik dezenfeksiyon uygulanmış, organik karakterli bir maddedir (Kılıç, 1992).

Kompostlaştırma, katı atık uzaklaştırma yöntemlerinden birisidir. Bu yöntem, yakmadan daha ekonomik bir yöntemdir. Kompostlaştırma aerobik ve anaerobik olarak yapılabilir. Günümüzde en yaygın kompostlaştırma yöntemi aerobik kompostlaştırma olmakla birlikte düşük enerji gereksinimi, kompost yanında metan gazı (biyogaz) da üretilmesi ve bu yolla net enerji kazanımına imkan veren bir süreç olması nedeniyle anaerobik kompostlaştırma tekniğinde de önemli gelişmeler sağlanmıştır. Kompostlaştırma süreci, düzenli depolamaya gidecek atık miktarının da azalmasını sağlar.

Büyük şehirlerdeki merkezi atıksu arıtma tesislerinde oluşan aktif çamurun denetimsiz bir şekilde uzaklaştırılması, katı atıklar gibi toprak kirliliğine yol açmakta ayrıca önemli ölçüde ek maliyet getirmektedir. Bu da büyük sorunlara yol açmaktadır. Aktif çamurun , özellikle azot miktarı düşük katı atıklarda C/N oranını ayarlamak için katı atıklarla karıştırılarak kompostlaştırılması, dünyada başarıyla uygulanan bir yöntemdir. Böylece, aktif çamur uzaklaştırılmasında da ekonomi sağlanabilmektedir (Arıkan, 1996).

2.1.4 Organik atıkların anaerobik arıtımı ve biyogaz üretimi

Şehir çöpleri, bitki ve hayvan atıklarını içermektedir. Gelişen teknikler sayesinde bu organik atıkların anaerobik arıtımı ve yan ürün olarak da biyogaz üretimi yoluyla faydalanma ve yaygınlaştırılmasına daha çok imkan sağlanmaktadır.

Evsel çöpler genellikle nem miktarı %25-50 arasında olan mineral, organik ve su karışımından oluşmaktadır. Bunlardaki katı maddeler de yağlar, proteinler ve karbonhidratlar gibi biyokimyasal olarak ayrışabilir maddelerdir. Çöp depolandıktan bir süre sonra, kapalı kalan hava mikroorganizmalar tarafından tüketilir ve metabolizma olayları anaerobik olarak sürmeye başlar. Bu ayrışma sırasında önce asitler, alkoller, aldehidler ve karbondioksit oluşur ve kısmen suda çözülürler. Bu sırada yeni hücre maddeleri yapılır. Sıvılaşma kademesinde oluşan metabolizma ürünleri metan bakterileri tarafından kullanılarak başta metan olmak üzere karbondioksit, hidrojen sülfür gibi bileşikler oluşur. Biyogaz içerisindeki metan yüzdesi; biyolojik süreç ve hammadde olarak kullanılan organik gübre ve bitkisel madde cinsine bağlıdır.

Çöp ve katı atık depo yeri gazları özellikle de metan, bazı durumlarda potansiyel tehlike kaynağı olmaktadır. Yangın tehlikesi, kötü koku ve bitkilerin ölmesi gibi durumlarla karşılaşmaktadır. Bunun yanı sıra metan gazları akarsulara karışarak, çevre binaların bodrum katlarında birikip patlama tehlikesine neden olmaktadır. Bu tehlikelerin önlenmesi için metan gazının denetimli bir şekilde tutulmasına önem

verilmeli, böylece tehlike oluşturacak gazlar yararlı hale getirilerek kullanılmalıdır (Taşan, 1991).

2.1.5 Piroliz yöntemi

Piroliz, oksijensiz ortamda çöpün ısı parçalanmasıdır. Diğer bir deyişle oksijensiz ortamda ve ısı altında katı atıklar, organik bileşiklerini kolay taşınabilir veya saklanabilir petrole benzer sıvı veya gaz halinde enerji taşıyan maddeye dönüştürmektedir.

Piroliz, katı ve sıvı atıkların ham olarak değerlendirilmesi ve giderilmesi için son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Piroliz süreciyle işlenen katı atıklardan, atıkların cinsine bağlı olarak endüstriyel değeri olan çeşitli kimyasal maddeler geri kazanılmaktadır.

Piroliz sürecinin kapalı bir reaktörde gerçekleştirilmesi ve yan ürünlerinin çoğunlukla değerlendirilmesi nedenleri ile yanmaya nazaran daha az hava kirlenmesine neden olur (Taşan, 1991).

2.2 Aneorobik Arıtımın Temelleri

Anaerobik arıtma, karmaşık ve askıda organik maddelerin havasız ortamda ayrışması temeline dayanan ve bu sırada çok adımlı biyokimyasal tepkimelerden oluşan biyolojik bir süreçtir. Bu sürecin baş rol oyuncularını da, havasız ortamda yaşayan bakterilerdir.

2.2.1 Süreç mikrobiyolojisi

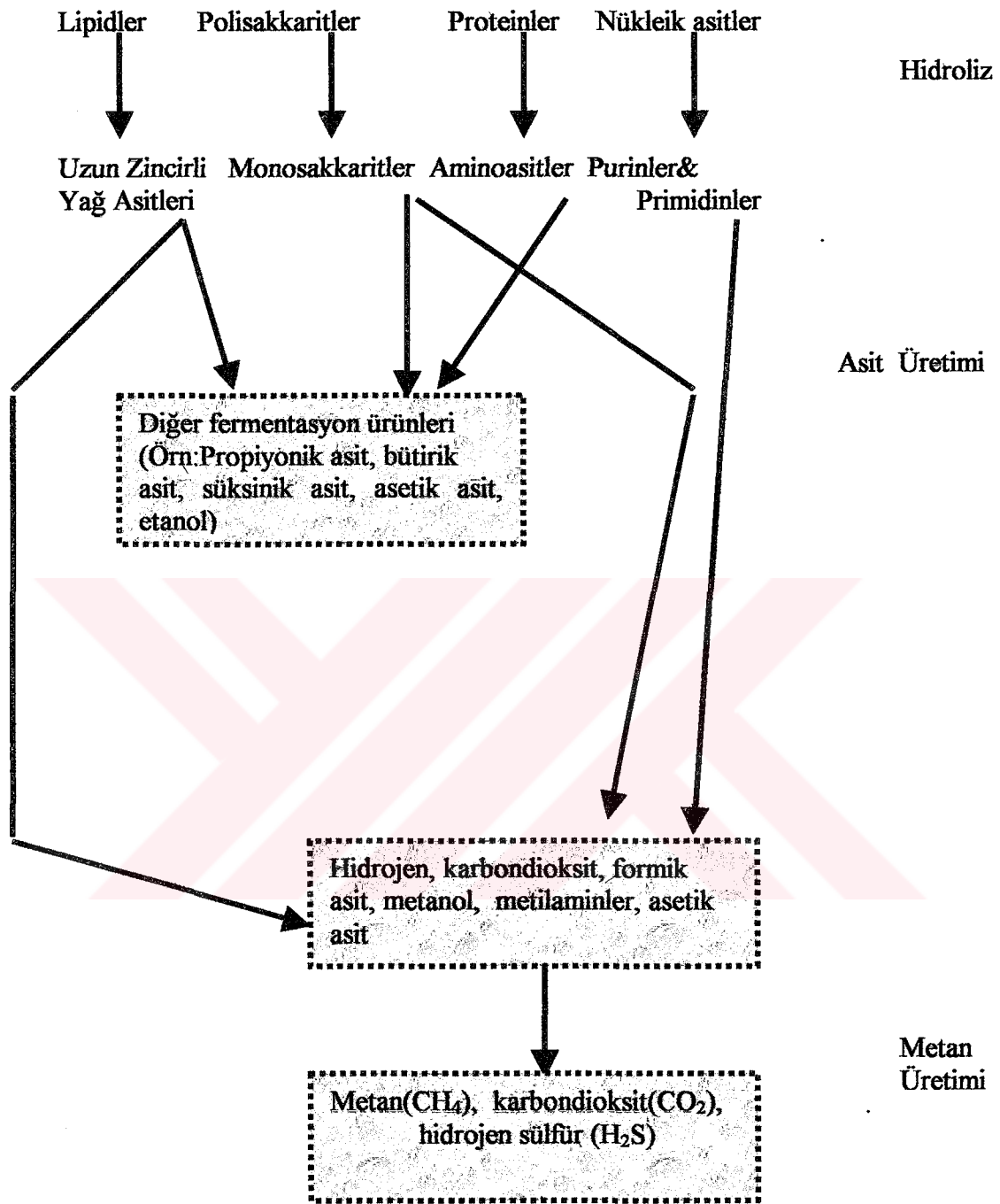
Evsel katı atıkların organik kısımlarının anaerobik arıtımı, üç adımda gerçekleşir. Bunlar;

1. Hidroliz
2. Asit üretimi
3. Gaz üretimi

Atıkların anaerobik arıtımında, organik maddenin kararlı son ürüne dönüşümü için birçok mikroorganizma türü beraber çalışır. Biyogaz üretiminde rol oynayan mikroorganizmalar şunlardır;

1. Fermentasyon bakterileri
2. Hidrojen üreten asetojenik bakteriler
3. Metanojenik bakteriler
4. Homoasetojenik bakteriler (Updated Guidebook, 1984)

Şekil 2.1’de, evsel katı atığın organik kısmının anaerobik fermentasyon basamakları görülmektedir.



Şekil.2.1. Evsel katı atığın organik kısmının anaerobik fermentasyon basamakları (Arıkan, 1996).

2.2.1.1 Hidroliz

Sürecin birinci adımında, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler fermentasyon bakterileri tarafından üretilen enzimler aracılığı ile, hücre dokusu ve enerji kaynağı olarak kullanılması için daha uygun bileşiklere dönüştürülür (hidroliz). Reaktör içindeki organik maddenin özelliğine bağlı olarak bakteri çeşidi ve miktarı değişim gösterir (Arıkan, 1996).

Bu basamakta, polisakkaritler monosakkaritlere, proteinler peptid ve aminoasitlere, yağlar da gliserol ve yağ asitlerine hidroliz olurlar (Updated Guidebook, 1984).

2.2.1.2 Asit üretimi

İkinci adımda, birinci adımda oluşan bileşikler, asit üreten bakteriler tarafından daha düşük molekül ağırlıklı ara bileşiklere dönüştürülür (asit üretimi) (Arıkan, 1996).

Asit bakterileri tarafından birinci adımda oluşan parçalanmış ürünler, asetik asit gibi basit organik asitlere ve CO₂'ye okside olurlar. Bu mikroorganizmalar asidojenik olarak tanımlanırlar ve literatürde 'acidogens' olarak adlandırılmaktadır.

2.2.1.3 Gaz üretimi

Üçüncü adımda ise, asetik asit, hidrojen, formik asit ve karbondioksit gibi basit bileşikler metanojenik bakteriler tarafından kullanılarak başlıca metan, karbondioksit ve H₂S gibi son ürünlere dönüşür (metan üretimi). Bu dönüşümü gerçekleştiren bakteriler anaerobik bakteriler olup, literatürde 'methanogens' olarak adlandırılmaktadırlar. Metan bakterilerinin en önemlileri, hidrojen ve asetik asidi kullananlardır. Bu bakteriler, çok düşük büyüme hızına sahiptir ve metabolizmaları organik atıkların anaerobik fermentasyonunda hız sınırlayıcıdır (Arıkan, 1996).

Bu bakteriler, ışık, nitrat yada sülfat gibi egzogen elektron alıcıların olmadığı bir ortamda asetati anaerobik olarak ayrıştırabilecek tek anaerobik organizmadır. Bu

nedenle bu bakteriler çok önemli olup, bunların yokluğunda enerji içeriği açısından hemen hemen eşit organik asitler üreteçte birikir. Metanojenler fizyolojik açıdan farklı iki grup organizmadan oluşur.

1. Metan ve bikarbonat oluşturmak için asetati dekarboksile eden organizmalar. Organik maddenin anaerobik ayrışması sonucu oluşan metanın % 70 kadarı asetattan gelir.
2. Metan oluşturmak için moleküler hidrojen kullanan organizmalar. Bu organizmaların bazıları, formik asit tuzu ve metanol de kullanabilirler.

Karmaşık substratların anaerobik sindirimi üç aşamada oluşurken bu üç aşama arasında karmaşık ve karşılıklı etkileşimler olduğu ve verimli anaerobik üreteçleri çalıştırmak ve tasarlayabilmek için bu karşılıklı etkileşimleri iyi anlamak gerektiği açıktır.

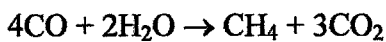
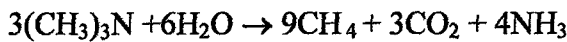
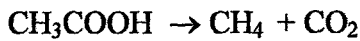
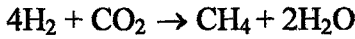
Anaerobik bakterilerin, özellikle metanojenlerin gelişmelerinin enerji sınırlamaları yüzünden yavaş olmaları ve bunların fiziki çevredeki değişikliklere karşı duyarlı olmaları nedeniyle, çeşitli çevre faktörlerinin bunların davranışları üzerindeki etkilerini iyi anlamak gerekir (Stuckey, 1981).

Bu üç aşamanın zincirleme süreç gelişiminde, metan bakterilerinin asit bakterilerinininkine göre uygun yaşama koşullarının sağlanması (kesin havasız ortam, sıcaklık v.b.) daha zordur. Ayrıca, metan üreten bakterilerin tepkime hızı, asit üreten bakterilere göre düşük olup, fermentasyon hızı ve biyogaz üretimi, büyük oranda metan bakterilerinin verimine bağlıdır (Kaya, 1999).

2.2.2 Biyokimya

Anaerobik organizmaların biyokimyası bazı bakımlardan aerobik organizmalarinkine benzemekle birlikte, bazı bakımlardan da farklılıklar gösterir. Oksijene gereksinim duyan biyokimyasal tepkimelerde O_2 , karbonlu maddelerin CO_2 'ye okside olması için elektron alıcısı olarak rol oynar ve kendisi suya indirgenir. Bu oksidatif fosforilizasyon yolu ile olur ve büyük miktarlardaki enerji, ATP biçiminde ortaya çıkar. Oksijensiz ortamda gerçekleştirilen biyokimyasal tepkimelerde ise O_2 , elektron alıcısı görevini yapamaz. Çünkü bu durum anaerobik sistemlerde, çoğunlukta olan bağlı anaeroblar için toksiktir. Bu nedenle redoks dengesini sürdürebilmek için diğer bileşikler elektron alıcısı görevini yapar. Fermentasyonda elektron alıcı ve vericileri, genellikle ara metabolizmalarda ortaya çıkan basit organik substratlardan meydana gelen organik bileşiklerdir (Stuckey, 1981; Kobya, 1992).

Metan bakterileri, metan üretimi için sınırlı sayıda bileşiği kullanabilirler. Genellikle, metan bakterilerinin doğrudan kullanabildiği bileşikler; CO_2 , H_2 , formik asit, asetik asit, metanol, metilaminler ve karbonmonoksittir. Bu bileşiklere ait enerji ürün dönüşüm tepkimeleri aşağıda verilmiştir.



Anaerobik fermentasyonda üretilen metanın büyük bir kısmı, formik asit ve asetik asit üzerinden gerçekleşmekte olup, diğer bileşiklerden üretilen metan miktarı oldukça düşük düzeylerde dir.

Metan bakterileri; hidrojen, formik asit ve asetik asit gibi anaerobik fermentasyon ara ürünlerini metan ve karbondioksite dönüştürür. Metan bakterilerinin *hidrojenaz* enzimleri yardımıyla, asit bakterileri tarafından üretilen hidrojeni kullanabilme yetenekleri vardır. Asit bakterileri ve diğer anaerobik mikroorganizmalar tarafından üretilen hidrojenin metan bakterileri tarafından kullanımı 'hücreler arası hidrojen aktarımı' olarak adlandırılır. Metan bakterileri, asit bakterilerinin büyüme ve çoğalmasını engelleyebilecek bileşikler kullanarak ortamdan uzaklaştırır (Arıkan, 1996).

2.3 Biyogaz

Biyogaz, 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 amonyaka dönüşür (Bayrakçeken, 1997).

Biyogaz üretiminde kullanılan atıkların içinde karbonhidrat, protein ve ham yağlar mevcuttur. Atık cinsine göre karbonhidrat, protein ve ham yağ oranları farklılık gösterir. Örneğin, sığır gübresinde organik maddenin büyük bir kısmını karbonhidrat, daha az kısmını da protein ve yağlar oluştururken, tavuk gübresinde ise organik maddenin büyük bir kısmını proteinler oluşturur (Kaya, 1999; Yılmaz, 1998; Bayrakçeken, 1997).

2.4 Biyogazın Özellikleri

Biyogaz; renksiz, kokusuz, yoğunluğu 0.83 g/L (havadan daha az), oktan sayısı yaklaşık olarak 110, yanma sıcaklığı 700 °C (diesel yakıtının 350 °C), alev sıcaklığı

870 °C olan bir gazdır. Biyogazın bileşimi, elde edildiği organik maddenin cinsine ve fermentasyon şekline bağlı olarak değişir. Biyogazın ortalama hacımsal bileşimi, Çizelge 2.2.'de gösterilmektedir. Biyogazın ısı değeri, ortalama 23000 kJ/m³ (4700-6000 kcal/m³)' dür. Bu değer, içerdiği metan gazı oranına bağlıdır (Bayrakçeken, 1997; Updated guidebook, 1984).

Çizelge 2.2. Biyogazın ortalama hacımsal bileşimi (Bayrakçeken, 1997)

Bileşim elemanı	Hacımsal bileşimi (%)
Metan (CH ₄)	54-80
Karbondioksit (CO ₂)	20-45
Azot (N ₂)	0-1
Karbonmonoksit (CO)	0.1
Oksijen (O ₂)	0.1
Hidrojen sülfür (H ₂ S)	Az miktarda

Biyogaz içerisindeki metan gazı yüzdesi kullanılan organik maddelere bağlı olarak değişir. Bazı atıkların oluşturdukları metan gazı yüzdeleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı atıkların metan gazı yüzdeleri (Bayrakçeken, 1997)

Atıklar	Metan gazı miktarı (%)
Çimen	70
Domuz gübresi	67
Sığır gübresi	65
Deniz yosunu	63
Tavuk gübresi	60
Saman	59
Yaprak	58
Su sazi	52
Yemek atığı	50

Biyogaz içerisindeki metan gazı, propan ve bütan gazlarına yanma ve ısı değerleri yönünden benzemekle birlikte diğer fiziksel özellikleri yönünden farklıdır. Bazı yanıcı gazların özellikleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Yanıcı gazların özellikleri (Bayrakçeken, 1997)

Gaz	Sembol	Bileşimi (%)	Isıl değeri kwh/m ³	Yoğunluk kg/m ³	Yanma hızı cm/s
Metan	CH ₄	100	9.94	0.554	43
Propan	C ₃ H ₈	100	25.96	1.560	57
Bütan	C ₄ H ₁₀	100	34.02	2.077	45
Doğalgaz	CH ₄ :H ₂	65:35	7.52	0.384	60
S.gazlar	H ₂ :CH ₄ :N ₂	50:26:24	4.07	0.411	82
Biyogaz	CH ₄ :CO ₂	60:40	5.96	0.940	40

Bu gazlar oda sıcaklığında düşük basınçlarda sıvılaştırılabilirken biyogazın sıvılaştırılması çok yüksek basınç ve düşük sıcaklık gerektirdiğinden ekonomik olarak zordur. Biyogaz, kararlı bir yapıya sahiptir ve ancak -164 °C de sıvı haline gelebilmektedir. Yani kolayca sıvı hale gelemez. Bu nedenle tüplere doldurulamamakta ve ancak üretildiği yerde kullanılabilen veya gaz boru hatları ile ancak 300-500 metre uzaklara taşınabilmektedir. Borular; çelikten, bakırdan, kauçuktan, plastikten yapılabilir. Fakat, kauçuk hortumlar ve PVC borular kolayca gözenekli hale gelip gaz sızması yapabilirler. Güneşli yerlerde borular, yalıtım malzemesi ile sarılmalıdır. Gazın basıncı; boru uzunluğuna, havanın yoğunluğuna, borudaki sürtünmeye ve boru çapına bağlıdır (Bayrakçeken, 1997).

Biyogaz, bir miktar su buharı içerir. Eğer gaz soğuk olursa, yoğunlaşma oluşur. Yoğunlaşan su, borunun altında toplanır. Bu suyun dışarıya alınması gerekir. Yoğunlaşan su, normal bir muslukla dışarıya alınabilir (Updated Guidebook, 1984; Bayrakçeken, 1997).

Biyogaz içerisinde bir miktar hidrojen sülfür bulunmaktadır. Biyogaz içerisindeki H_2S 'in varlığı, borularda sızıntı olduğunda hidrojen sülfürün kokusu nedeniyle sızıntının hemen farkedilebilmesini sağlar. Ancak, H_2S 'in su ile karıştığı zaman asit formuna dönüşerek korozif etki oluşturmaya da ayrıca olumsuz bir özelliğidir (Updated Guidebook, 1984).

Başlıca biyogaz kaynakları şunlardır;

1. Biyogaz kökenli atıklar
 - Tarım atıkları
 - Orman atıkları
 - Endüstriyel atıklar
 - Evsel atıklar
2. Kendiliğinden yetişen biyogaz kaynakları
 - Karayolları kenarında yetişen bitkiler
 - Makiler
 - Çayır ve otlaklar
 - Göl nehir ve bataklık alanlarda yetişen bitkiler
 - Denizler
3. Enerji çiftlikleri
 - Kara tarımı
 - Yapay gölet tarımı
 - Deniz tarımı
4. Hayvan ve insan atıkları (Bayrakçı, 1997)

2.5 Biyogazın Kullanım Alanları

Biyogaz genellikle,

- Doğrudan yanma ile
- Alkole dönüştürülerek
- Metan gazına dönüştürülerek kullanılır.

Biyogaz diğer yanıcı gazların kullanıldığı yerlerde kullanılabilir. Biyogaz özellikleri ve kullanım alanları açısından doğal gaza benzemektedir. 1m^3 biyogaz ısı değeri bakımından, 4.70 kW-h elektriğe, 0.43 kg bütan gazına, 1.18 m^3 havagazına, 0.62 L gazyazına, 12.30 kg tezeğe ve 1L petrole eşdeğerdir.

Biyogaz, hava ile 1/20 oranında karıştırılırsa patlama tehlikesi vardır. Gaz borularındaki sızıntıda tehlikeye neden olabilir. Biyogaz kullanılırken, kullanılan aygıtın ayarlarının çok iyi olması gerekir. Biyogaz, yüksek yanma sıcaklığı nedeniyle diesel yakıtı ile karıştırılarak kullanılabilir. Buji ile ateşlemeli motorlarda %100 biyogaz kullanılabilir, benzine gerek yoktur. Biyogaz diesel yakıtlarından daha yavaş yanar. Bu nedenle motor devri 2000'den daha düşük olan motorlarda kullanılmalıdır.

Biyogaz, ısı özellikleri ve temiz oluşu nedeniyle oldukça iyi bir yakıttır. Genel olarak ısıtma, aydınlatma, içten yanmalı motorlarda veya elektrik üretiminde kullanılabilir. Havagazı ile çalışan araçlarda hiçbir değişikliğe uğramadan kullanılabilir. Ayrıca, sıvılaştırılmış gaz ile çalışan sobalarda, fırınlarda veya ocaklarda rahatlıkla kullanılabilir.

Biyogazdan geriye kalan atıklar, gübre olarak kullanılabilir. Hayvan dışkısının tezek olarak yakılması yerine biyogaz üretiminde kullanılması ve sonra da tarlaya verilmesiyle büyük yararlar sağlanabilir. Bu durumda %20-25 verim artışı sağlanmış olur. Bunun nedeni, biyogaz üretimi amacıyla uygulanan anaerobik işlem sırasında hayvan dışkısının bitkiler tarafından daha kolay kullanılabilir şekle dönüştürülmesidir.

1m^3 biyogaz ile şunlar yapılabilir;

- 2 BG motor 1 saat süreyle çalıştırılabilir.
- 60 W lık fitilli bir lamba 7 saat süreyle çalıştırılabilir.
- 4 kişilik bir ailenin üç öğün yemeği pişirilebilir.
- 300 litrelik buzdolabı 3 saat süreyle çalıştırılabilir.
- 1.25 kW elektrik enerjisi üretilebilir.

Biyogaz, doğalgazın ve tüpgazın kullanıldığı her yerde kullanılabilir. İstenilen yanma ve ısı sağlamak için oksijene gereksinim duyulur. Eğer kullanım sırasında, sarı- mavi renkte ve alev dalgalanması varsa, oksijen yetersiz demektir. Eğer alev kısa, sarı, düzensiz ve sık sık ocak sönmeleri görülüyorsa ya oksijen fazladır ya da biyogaz yetersizliği vardır demektir (Bayrakçeken, 1997).

2.6 Biyogaz Üretiminin Amacı ve Önemi

Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artışı, sanayileşmenin yeni boyutlar kazanması ve insanoğlunun geleneksel yaşam şartlarından kurtularak yaşam standardını yükseltmek istemesi nedeniyle katı atık miktarı artmakta, bunun sonucu olarak enerji tüketimi artmakta ve yenilenemeyen enerji kaynakları azalmaktadır. Bu nedenle, gelişmekte olan ülkelerin daha iyi yaşam standartlarına ulaşması için bazı önlemler almaları gerekmektedir. Yaşam standartları enerji tüketimi ile ilgilidir. Sanayisi hızla gelişmekte ve aynı zamanda bir tarım ülkesi olan ülkemizde sanayi ve tarımın temel girdisi olan enerji ve enerji üretimi büyük önem kazanmaktadır. Dünya enerji gereksinimi her yıl %5'in üzerinde artmaktadır. Buna karşılık kökleşik enerji kaynaklarımız (kömür, petrol vb.) hızla azalmaktadır. Enerji gereksinimimizin büyük bir kısmını karşılayan fosil yakıt birikimleri her geçen gün hızla tükenmektedir. Ülkemizde en çok kullanılan enerji kaynakları petrol, hidrolik ve termik santrallerden elde edilen enerjilerdir. Petrol ülkemizde yeterince çıkartılmamaktadır. Hidrolik ve termik santrallerden de yeterince yararlanılamamakta ve bu nedenle üretim-tüketim dengesi, tüketiminden yana artmaktadır. Enerji açığımız milyarlarca dolar ödeyerek ithalat yolu ile karşılanmaktadır. 1950 yıllarında, dünya enerji üretiminin %60'ı kömürden sağlanırken, 1970 ortalarında enerji bileşimi içindeki kömürün oranı gittikçe azalarak %17'ye düşmüştür. Buna karşılık 1970 yılı ortalarında , dünya ülkelerinin hemen hemen hepsi sanayileşmelerini ucuz ve bol enerji kaynağı durumunda olan petrole dayandırmışlar ve enerji bileşimi içindeki petrolün oranı %50'nin üzerine çıkmıştır. Fosil yakıt birikimleri her geçen yıl hızla tükenmiştir. 1973 yılı sonunda, petrol fiyatlarının dört misli arttırılmış olması petrole olan isteği azaltmış ve alternatif enerji kaynakları üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırmıştır (Gölhan, 1981; Bayrakçeken, 1997).

Enerji kaynaklarının dünyadaki dağılımı ülkeden ülkeye büyük farklılıklar göstermektedir. Enerji kaynakları yetersiz olan ülkeler yıllık bütçelerine göre önemli bir miktarda ödemeyi bu kaynakların ithaline yapmaktadırlar. Türkiye’de bu ülkeler sınıfında enerji kaynakları açısından önemli ölçüde dışa bağımlı bir ülkedir. Bu dışa bağımlılık zaman zaman 1970’lerde yaşanan petrol krizinde olduğu gibi büyük sıkıntılar yaratmış ve enerji tasarrufu çalışmaları ile yeni ve alternatif enerji kaynakları (güneş enerjisi, biyogaz vb.) üzerindeki çalışmaların yoğunlaşması gerektiğini göstermiştir.

Bu durum, bütün ülkeleri birincil enerji kaynaklarının yanısıra yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde çalışmaya yöneltmiştir. Bu enerji kaynakları arasında nükleer enerji, güneş enerjisi, jeotermal enerji, biyogaz enerjisi, rüzgar ve dalga enerjisini saymak mümkündür. Dünya ülkeleri, kendi potansiyelleri doğrultusunda bu enerji çeşitlerinden bir veya birkaçına önem vererek çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. Güneş enerjisinden ve rüzgar enerjisinden kırsal kesimlerde yararlanılabilir. Ancak, bu enerji kaynakları devamlılık göstermeyebilir. Bunlar yerine, bugün için bol ve kolay sağlanan, temiz enerji kaynağı olarak bilinen, uygulama alanı geniş olan biyogazın kullanılması ideal olarak görünmektedir.

Özellikle ülkemizde tarım ve hayvancılığın geldiği nokta düşünülürse alternatif enerji kaynakları içinde biyogazın önemli bir seçenek olduğu düşünülebilir. Hayvansal atıklardan hem enerji (biyogaz) hem de tarımda kullanılabilecek doğal gübre elde etmenin yolu, biyogaz tesislerinin kurulması ve yaygınlaştırılması ile olasıdır. Kırsal kesimin hayvan atıkları ve organik atık maddeler yönünden oldukça zengin olduğu düşünülürse, biyogazın kırsal alanda kullanılabilme şansının daha fazla olduğu açıktır. Kırsal kesimde ahır gübreleri yakılarak enerji sağlanmakta, tavuk dışkıları ise tavuk çiftliklerinde doğrudan gübre olarak kullanılmadıklarından önemli bir sorun yaratmaktadır. Tonlarca biriken bu dışkıdan kurtulmak için çiftlikler çok para harcamaktadır. Bu dışkıların biyogaz üretiminde kullanılmaları sonucu hem önemli miktarda enerji üretilmekte hem de tavuk dışkılarından doğal gübre elde edilmektedir (Gölhan, 1981).

Biyogazın ısı değeri yaklaşık $22\text{MJ}/\text{m}^3$ dır. Bu değeri, nitelikli bir linyit kömürünün ısı değeriyle karşılaştırıldığında biyogazın enerji üretiminde rahatlıkla kullanılabilir bir yakıt olduğu görülmektedir. Biyogaz ucuz bir enerji elde etme yöntemidir. Biyogaz tesisi yatırımı diğer enerji yatırımlarına oranla oldukça düşük maliyetlidir. Güçlükle kazandığımız dövizin yarısından fazlasını petrol ve gübre alımı için kullandığımız düşünülürse biyogaz üretimi gerek enerji ve gerekse gübre açısından ülkemize büyük yararlar sağlayacaktır. Biyogaz için kullanılan hammadde işlem gördükten sonra yani biyogaz oluştuktan sonra geriye kalan atık tekrar tarlada kullanılmak suretiyle %20-25 verim artışı sağlanmaktadır.

Sonuç olarak biyogaz üretiminin ülkemize faydaları şunlardır:

- Diğer alternatif enerjilerle karşılaştırıldığında yatırım masrafları daha azdır.
- Türkiye'nin enerji yönünden bağımsız hale gelmesine katkı sağlayabilir.
- Daha az kimyasal gübre gereksinim duyulur ve tarımda verim artışı sağlanır.
- Şehir kanalizasyonlarına biyogaz tesisi kurulması ile şehirlerin enerji gereksinimleri bir ölçüde giderilebilir.
- Şehir çöplüklerinde biyogaz tesisi kurulması ile çöplüklerin güvenliği sağlanabilir (Bayrakçeken, 1997).

2.7 Organik Atıkların Anaerobik Arıtımının ve Biyogaz Üretiminin Yararları

2.7.1 Toplum ve insan sağlığı

Kalkınmakta olan ülkelerde toplum sağlığına olan ilgi giderek artmaktadır. Ülkemiz, dünyada en fazla çocuk ölüm oranına ulaşan ülkeler arasındadır. Başlangıçta, steril şartlarda bulunan bir katı atık bileşiği, özellikle yüksek sıcaklıkta birkaç saat içerisinde hastalık yapıcı organizmaların öldürücü bir kaynağına dönüşebilir. Bu organizmaların sinek, sivrisinek, haşere ve kemiricilerle geniş kitlelere taşınması çok büyük tehlike oluşturmaktadır. Anaerobik arıtım, insan ve hayvan atıklarının içindeki mikrop ve parazitlerin büyük bir kısmını öldürüp, organik ve patojen içeriklerini

azaltarak, bunların çevreye atıldıklarında toplum sağlığına daha az zarar veren etkin bir yöntemdir. Bu yönleriyle de değerlendirildiğinde, anaerobik arıtımı, yalnızca enerji kaynağı elde etmeye değil, aynı zamanda köylümüzün sağlığını olumsuz yönde etkileyen faktörlerin bir kısmını ortadan kaldırmaya yarayan bir araç olarak görmek gerektiği anlaşılabılır (Stuckey, 1981; Kılıç, 1992; Taşan, 1991).

Diğer yandan, çeşitli iş kazaları ve yaralanmaların yanısıra katı atık iş kolunda çalışanlarda çok değişik türde iş hastalıkları; özellikle bulaşıcı hastalıklar, solunum yolu hastalıkları ve ağır yük kaldırma ile ilgili rahatsızlıklara sık sık rastlanmaktadır. Diğer bir husus, katı atık toplama, taşıma ve zararsızlaştırma çalışmalarının toplum sağlığı ve çevre korunması açılarından taşıdığı öneme karşılık yüksek maliyetle gerçekleştirilebilen bir hizmet olmasıdır. Buna karşılık, biyogaz üretiminde hem maliyet daha düşük hem de iş kazaları ve çeşitli hastalık tehlikeleri en aza inmiş olur (Kılıç, 1992; Taşan, 1991).

2.7.2 Tarımsal üretim

Biyogazın toprak yapısına da faydası vardır. Dört yıl anaerobik arıtıma uğratılmış atıklar ile gübreleme yapıldıktan sonra toprak yapısı iyileşir. Uygun organik madde içeriği toprak içerisinde artar. Fermantasyon artıklarını tarlaya yaymadan önce depolanıp üzeri toprak ile örtülürse, azotun buharlaşarak azalması önlenir. Biyogaz elde edildikten sonra tesisten çıkan atıklar gübre olarak kullanılırsa %20-25 verim artışı sağlanmış olur (Bayrakçıken, 1997).

Ticari fosil yakıtların fiyatlarındaki artışa bağlı olarak, ticari olmayan yakıt kaynaklarına (odun, gübre v.b.) olan istek giderek artmaktadır. Bu da, dünyanın birçok bölgesinde ormanların hızla yok olması ve çöle dönüşmesi, dolayısıyla toprağa gerekli besin maddelerinin geri verilmemesi nedeniyle, toprağın veriminin düşmesi sonucunu doğurmuştur. Organik maddelerin anaerobik arıtımı sonucu, enerji elde edildiği gibi, besin maddeleri korunarak balçık şeklinde yeniden toprağa geri verilebilmektedir. Bu balçığın organik içeriği, aynı zamanda humus yapmak için

toprak düzelticisi olarak da işe yaramaktadır. Arıtılmış gübrenin verimi arıtılmamış çiftlik gübresine göre % 20-25 daha yüksektir. Bu da hiç şüpheyle arıtım sırasında oluşan biyokimyasal süreçte, gübredeki besin maddelerinin bitkilerin kullanımına daha uygun bir hale gelmesine bağlıdır (Stuckey, 1981).

2.7.3 Gıda endüstrisi

Önemli miktarda atık sorunu yaşayan endüstrilerin başında gıda endüstrisi gelmektedir. Gıda endüstrisinden kaynaklanan yoğun organik yüklü atıkların anaerobik olarak arıtılması ve bu sırada üretilen biyogazın da üretim maliyetini düşürücü bir enerji kaynağı olarak kullanılması mümkündür.

2.7.4 Çevre sağlığı

2.7.4.1 Yangın ve patlamalar

İşlem görmemiş katı atıkların toplama öncesi ve sonrası depolanmaları sırasında yanma ve patlama tehlikesi oldukça yüksektir. Bununla birlikte, katı atıklar içinde ufak bir kıvılcımla, örneğin söndürülmemiş bir sigara izmaritiyle, tutuşabilecek kağıt, plastik ve odun gibi maddeler bulunmaktadır. Ayrıca organik maddelerin bazıları parlama özelliğine sahip olmadıkları halde, sıkışma sonucunda kendi kendilerine yanabilmektedirler.

Katı atıklar içindeki organik maddeler, özellikle aerobik bakterilerin etkisi ile hızla bozundukları zaman, katı kütlesinin sıcaklığı duyulur ölçüde yükselir. Şayet kütle sıkışmış halde ise, ısı yalıtımı da yüksek olur. Bu nedenle, ısı kütle dışına aktarılamaz ve kendi kendine yanma başlar. Ayrıca aerobik koşulların uygun olmamasına rağmen arazi doldurma sahalarında görülen yeraltı yangınları da oldukça tehlikelidir.

Patlayıcı maddelerin katı atık akımına karışması halinde katı atık yığınlarında patlamalar olur. Ayrıca, sakıncasız sanılabilen madde grupları da belirli koşullar altında patlamalara neden olabilmektedir. Örneğin, büyük plastik kütleleri pirolize uğramakta ve sonra piroliz gazları hava ile karışarak patlayıcı karışımlar vermektedir (Kılıç, 1992; Taşan, 1991).

2.7.4.2 Katı atıklardan gaz çıkışı

İnsan veya hayvan atıkları depolandıktan bir süre sonra, kapalı kalan hava mikroorganizmalar tarafından tüketilir ve metabolizma olayları anaerobik olarak sürmeye başlar. Katı atıkların havasız ortamda bozunmaları sonucu başta metan olmak üzere karbondioksit, azot ve hidrojen sülfür gazları oluşmaktadır. Katı atıkların arazi doldurma yöntemi ile zararsızlaştırılması sırasında, yeraltındaki katı atık yığınları havasız ortamda bozulmaya uğramakta, oluşan gazlar ise, en kısa yoldan yer üstüne çıkmaktadır. Bu gazlar, bazı hallerde doldurma sahasına yakın evlerde metan zehirlenmelerine veya metan hava karışımlarının patlamaları gibi tehlikelere neden olurlar. Bu bakımdan arazi doldurma sahalarında tabanın gaz sızdırmazlığı ve yeraltı havalandırması gibi önlemlere dikkat edilmelidir. Oysaki, metan ve karbondioksit başta olmak üzere oluşan gaz karışımının (biyogazın) kendi kendine patlaması yerine denetimli bir şekilde tutulmasıyla hem tehlikeler önlenmiş, hem de enerjinin boşa gitmesi engellenmiş olur (Kılıç, 1992; Taşan, 1991).

2.7.4.3 Sızıntı oluşumu

Organik atıkların bozunmaları sonucunda, sıvı ürünler de oluşur. Bu ürünlere 'sızıntı' adı verilir. Özellikle metropollerde evsel çöplerin yanısıra büyük oranda endüstriyel süreçlerden ve atık su arıtma tesislerinden %60-75 su içeren çamurlar katı atık depolama yerlerine gelmekte ve burada büyük sorunlar yaratmaktadır. Özellikle, arazi doldurma sahalarında sıkışma sonucu artan basınç, yağmur suları ve yüzey suları ile sızıntı miktarını arttırmakta böylece de sızıntı suları, gerek katı atıkların yapısından ve gerekse de etkileştikleri toprak katmanlarından aldıkları çeşitli maddelerle oldukça kirlenmektedirler. Bu açıdan biyogaz üretimi, yeraltı

sularının kirli sızıntılardan etkilenmesini önlemesi açısından da büyük önem taşımaktadır (Kılıç, 1992; Taşan, 1991).

2.7.4.4 İklim değişikliği

İklimlerin değişmesi, dünyanın en önemli sorunlarından biridir. Fosil yakıtların yanması ile atmosfere, sera-gazı olarak adlandırılan milyonlarca atık atılmaktadır. Atmosferdeki sera-gazları, dünya iklimini değiştirmekte ve biyosfer tabakasını bozmaktadır. Biyogaz teknolojisi ile bu zararlar en aza inebilir.

2.7.4.5 Asit yağmurları

Asit yağmurları, yakıtların yanması ile açığa çıkan kükürt ve azot oksitlerinden kaynaklanmakta olup, insanları, çevreyi ve vahşi yaşamı etkilemektedir. Biyogaz, kükürt içermediğinden kükürt yayılımlarını azaltmanın en basit yöntemlerinden biridir (Kaya, 1999).

2.8 Dünyada ve Türkiye’de Biyogaz Üretimi

2.8.1 Dünyada biyogaz üretimi

Metan gazı, ilk olarak onyedinci yüzyılın sonlarında Volta adlı bir İngiliz araştırmacı tarafından bataklık gazı içerisinde bulunmuştur. Ondokuzuncu yüzyılda Götas tarafından organik maddenin oksijensiz ortamda ayrışması sonucu metan gazının elde edildiği bilinmektedir.

İkinci dünya savaşı sırasında ve sonrasında yaşanan enerji sıkıntısı nedeniyle otomobillerde metan gazının kullanılması düşünülerek Fransa, Almanya ve Cezayir’de biyogaz tesisleri kurularak biyogaz üretimi gerçekleştirilmiştir.

Son yıllarda yaşanan enerji krizi, yeni bir enerji kaynağı üzerindeki araştırmaların gelişmesine ve artmasına neden olmuştur. Hindistan ve Çin, biyogaz üretim

teknolojisinin yaygınlaşmasında öncülük etmiştir. Bunu Kore, Pakistan, Tayland ve Kenya izlemiştir. Hayvan gübrelerinden ilk defa biyogaz üreten üreticin 1900 yılında Hindistan'ın Bombay şehrinde yapıldığı belirtilmektedir. Hindistan'da biyogaz üretimine yönelik araştırmalar, 1930'lu yıllarda başlamıştır. Koyun gübresinin yakıt olarak kullanılmasını önlemek amacı ile, 1960'lı yıllarda Hindistan koşullarına uygun 'Hint Tipi' biyogaz üreteçlerinin geliştirilmesi amacı ile 'Gobar Gaz Araştırma Enstitüsü' kurulmuş ve geliştirilen biyogaz tesislerinden basit yöntemlerle gaz elde edilebileceği gibi, gazı alınmış fermente gübrenin de tarımda verimli olarak kullanılabileceği ortaya konulmuştur. 1980'lerin ortasında, Hindistan'da 80000 adet aile tipi biyogaz birimi kurulmuştur.

Kore'de 1969-1975 yılları arasında 30000 adet küçük hacimli biyogaz tesisi kurulmuştur. Fakat soğuk iklim koşulları nedeniyle iyi verim alınamamıştır. Bu yüzden tank içinde ısıtma ve karıştırma sistemleri kurulmuş ve sonuçta yaklaşık olarak 229 m^3 günlük ortalama gaz hacmi elde edilmiştir. 229 m^3 gazın 73.2 m^3 'ü ısıtma için tekrar reaktörlerde ve geriye kalan 156 m^3 'ü çiftçiler tarafından kullanılmıştır.

Çin Halk Cumhuriyeti'nde 1970'li yıllardan sonra yaklaşık 7.5 milyon ailenin yemek pişirme ve aydınlanma gereksinimleri, biyogaz üreteçleri yapılarak sağlanmıştır. Bu yıllarda, 7.5 milyon biyogaz tesisine sahip olan Çin'de bazı bölgelerde ailelerin %90'ı biyogaz kullanmaktadır. Çin Halk Cumhuriyeti'nde tarımsal verimi arttırmak için bir çalışma yapılmış ve fermente olmuş gübrenin fermente edilmemiş gübreye göre tarımsal verimi %28 oranla arttırdığını saptamışlardır.

1985 yılında İngiltere'de hayvan gübresinden biyogaz elde edilerek, caddelerin aydınlatılmasında kullanılmıştır.

Az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde de bu konuya önem gösterilmeye başlanmıştır. Brezilya, Kamerun, Mısır, Ekvator, Habeşistan, Güyana, Jamaika, Endonezya, Lestotho, Nepal, Nijerya, Peru, Filipinler, Sudan, Türkiye ve Zambia gibi ülkelerin yanı sıra Fransa, Almanya, A.B.D., İngiltere, İsviçre, İtalya ve Kanada

gibi pek çok ülkede biyogaz ile ilgili araştırma, geliştirme ve uygulama çalışmalarının hızla sürdüğü bilinmektedir (Yılmaz, 1998; Robinson, 1981; Kobya, 1992).

2.8.2 Türkiye’de biyogaz üretimi

Türkiye’de bu konu ile ilgili ilk çalışma, 1957 yılında Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü tarafından yapılmıştır. Daha sonra, 1961-1963 yılları arasında M. Dağdelen, laboratuvar tipi çalışmaları ile öncülük etmiştir. 1963-1969 yılları arasında, farklı kapasitelerde reaktörler kullanarak inek gübresinin fermentasyonunu incelemişlerdir. Yapmış oldukları deneyler sonucunda, biyogaz üretiminin enerji kaynağı elde etme amacının yanında aynı zamanda yüksek kaliteye sahip gübre üretmenin bir yolu olduğunu görmüşlerdir. Bu deneylerde, herhangi bir karıştırıcı kullanılmamıştır. 13.5 aylık deney süresince maksimum 6.4 m³/gün ve minimum 4 m³/gün gaz üretilmiştir (Yılmaz, 1998; Kobya, 1992).

Araştırmacılar Alperen, 1962 yılında ‘Gübre gazı Tesisleri ve Türkiye’de Uygulama Olanakları’ eseriyle konuya ışık tutmuştur. Bu çalışmadan sonra, 1962-1967 yılları arasında Eskişehir Bölge Toprak-su Araştırma Enstitüsü’nde yapılan araştırmalardan ilk veriler elde edilmiştir. Yavuzcan ve Kadayıfçılar, 1963 yılında Almanya’daki teknolojinin Türkiye’de kullanılmasına yardımcı olmuşlardır (Kobya, 1992).

1964 yılında Ankara Üniversitesi’nde biyogaz üretimi için çalışmalar başlamış ve 1967 yılına kadar sürekli olarak çalışmalar devam etmiştir. İlk çalışmada, 1.8-2 m³ arasındaki kapasitelerde 4 reaktör kullanılmıştır. Üç yıl içerisinde, bu dört reaktörde 28, 37, 29 ve 48 m³ gaz üretilmiştir. İkinci denemede 21.75 m³ kapasiteli reaktör kullanılmıştır. Deneylerin üçüncü seti de 268 günde tamamlanmış ve toplam 728 m³ gaz üretilmiştir (Yılmaz, 1998).

Dünyada birçok ülkede olduğu gibi ülkemizi de etkileyen petrol krizi, 1976’dan sonra konuyu tekrar gündeme getirmiştir. M.T.A.’nın Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü ile ortaklaşa başlattıkları laboratuvar çalışmalarından elde edilen veriler

ışığında, Şeker Fabrikaları Etimesgut çiftliğinde 1978 yılında 54 m³ kapasiteli pilot bir tesis kurulmuştur. Ayrıca 1979 yılında Toprak-su, Ankara'da iki adet biyogaz tesisi kurmuştur (Koby, 1992).

Ülkemizde biyogaz konusunda asıl önemli gelişmeler, 1980'li yıllardan sonra olmuştur. Ülkemizde biyogaz üretiminin yaygınlaştırılabilmesi için, hükümetimiz ile Birleşmiş Milletler Çocuklara Yardım Fonu (UNICEF) tarafından ortaklaşa olarak 475000 \$ değerinde bir proje hazırlanmış ve 1980 yılı başlarında uygulamaya konulmuştur. Devlet Planlama Teşkilatının (DPT) koordinatörlüğünü yaptığı ve MTA- Toprak-Su-Tarım ve Orman Bakanlığının görev aldığı bu proje, UNICEF'in teknik ve mali yardımları ile yürütülmüştür. Bu teknolojinin öncelikle geliştiği ve yaygınlaştığı ülkeler, iklimi ılıman olan ülkelerdir. Ancak bunların dışında kalan daha soğuk iklime sahip ülkeler, bu teknolojinin geliştirilmesi yolunda çeşitli çalışmalar yapmaktadırlar. Ülkemizdeki uygulamada da, soğuk iklim teknolojisi öncelikle ele alınan bir faktör olmuştur. UNICEF'le Türk Hükümeti arasında ele alınan projenin ilk hedefi, bu teknolojiyi geliştirmek ve şimdiye kadar gelişmiş olanını da ülke koşullarına uydurmak olmuştur. Ancak, bu projenin uygulandığı bütün ülkelerde teknolojik sorunlardan çok idari ve sosyal sorunlar projelere ayak bağı olmuştur. Bu projenin iki önemli amacı vardır. Bunlardan birincisi, teknoloji aktarımını sağlamak ve ülke için geçerli teknolojiyi geliştirmek, ikincisi ise bu teknolojiyi ülkeye yaygınlaştırmak olmuştur (Aktürk, 1981; Biredinç, 1981).

Proje kapsamında, ilk önce Muş-Alparslan'da Tarım ve Orman Bakanlığına ait olan Devlet üretim çiftliğinde 35 m³ kapasiteli prototip bir soğuk iklim biyogaz tesisi kurulmuş ve 1980 Kasım'ında üretime başlamıştır. Daha sonra, aile tipi tesisler üzerindeki çalışmalara da en kısa zamanda başlanılmasının uygun olacağı kararlaştırılarak Sivas – Ulaş ve Konya – Altınova Devlet Üretim Çiftliklerinde sırasıyla, 5 ve 20 m³ kapasiteli iki tesis kurulmuştur (Robinson, 1981; Karakuşçu vd., 1981).

2.9 Anaerobik Arıtım ve Biyogaz Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Katı atıkların organik kısmının anaerobik arıtımı ve biyogaz üretimi için uygun fermentasyon şartlarının ve sürekliliğinin sağlanması gereklidir. Biyogaz tesislerinden elde edilebilecek toplam biyogaz miktarı iki faktöre bağlıdır. Bunlardan birincisi hammaddenin biyolojik ayrışabilirliği, ikincisi ise ayrışma hızıdır. Bu faktörler, genellikle birbirinden bağımsızdır. Hammaddenin biyolojik ayrışabilirliği, öncelikle onun fiziksel ve kimyasal yapısının bir fonksiyonu olup, ayrışma hızı ise sıcaklık, besin maddeleri, pH değeri, yükleme hızı, toksik maddeler ve bakteriyel nüfusun karmaşık bir fonksiyonudur (Stuckey, 1981).

Katı atıkların organik kısmının anaerobik arıtımına ve biyogaz üretimine etki eden faktörler şunlardır;

1. Sıcaklık
2. Bekleme süresi
3. Katı madde içeriği
4. pH ve alkalinite
5. C/N oranı
6. Besin maddeleri
7. Parçacık boyutu
8. Karıştırma
9. Biyolojik ayrışabilirlik
10. Bakteri
11. Besleme sıklığı ve miktarı
12. İnhibisyon ve Toksisite

2.9.1 Sıcaklık

Katı atıkların organik kısmının anaerobik arıtımında ve biyogaz üretiminde verimi etkileyen en önemli faktörlerin başında sıcaklık gelir. Mikroorganizmaların büyümeleri direk olarak sıcaklığa bağlı olduğu için, metan üreten bakteriler sıcaklıktan oldukça etkilenirler. Genel olarak anaerobik arıtım, 5-60 °C gibi geniş bir

sıcaklık aralığında gerçekleşir. 5-25 °C arasında verim en düşüktür. Sıcaklık düşük olduğu zaman gaz üretimi de oldukça azalır, hatta gaz üretimi durur. 25-37 °C arasındaki mezofilik bölgede verim artar ve 37 °C de maksimuma ulaşır. En ideal sıcaklık yaklaşık 35 °C civarındır. 37-50 °C arası kararsız bölge olarak tanımlanır. 50-60 °C arasında yine verim artarak maksimuma ulaşır. Bu bölge termofilik bakteriler için optimum sıcaklık aralığıdır. Ekonomik olmadığından bu bölgede fazla çalışılmamaktadır. Çünkü, bu bölgede fermentasyon süresi çok fazla kısalmamakta ve ısıtmak için büyük enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. (Updated Guidebook, 1984; Bayrakçeken, 1997)

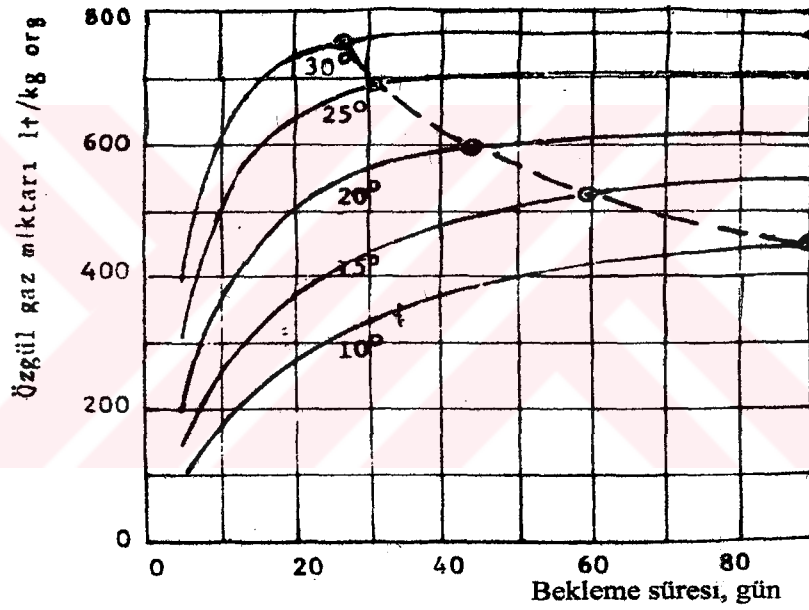
Biyogaz tesislerinde en önemli sorunlar arasında hava sıcaklığının çok düştüğü kış aylarında üreticinin ısıtılması gelir. Tesisin elden geldiği kadar toprak altında yapılması, ucuz yalıtım malzemesi kullanılması önerilir. Ancak gaz toplama kısmı, mutlaka toprak üzerinde olmalıdır. Metan bakterileri, sıcaklık değişimlerine (gündüz sıcak, gece soğuk) karşı toleranslı değildirler. Bu yüzden de tesisler, gün boyu sıcaklık değişiminin ± 1 °C olduğu yani sıcaklığın kararlılık gösterdiği, yerin altına inşa edilmelidir. Bazı pratik uygulamalarla da, üreteç içerisindeki sıcaklık düşmesi önlenabilir. Bunlardan en kolay olanı, güneş enerjisinden faydalanmaktır (Updated Guidebook, 1984). Şekil 2.5’de mikroorganizmaların sıcaklık aralıkları verilmiştir.

Çizelge 2.5. Mikroorganizmaların büyüme hızı üzerine sıcaklığın etkisi (Yılmaz, 1998)

Grup	Optimum sıcaklık aralığı, °C)
Psikofilik	5-25
Mezofilik	25-37
Termofilik	50-60

Çizelge 2.6. Sıcaklığın oluşan gaz miktarı ile bekleme süresine etkisi (Muslu, 1996)

Sıcaklık, °C	10	15	20	25	30
Oluşan gaz hacmi, lt/kg	450	530	610	710	760
Bekleme süresi, gün	90	60	45	30	27



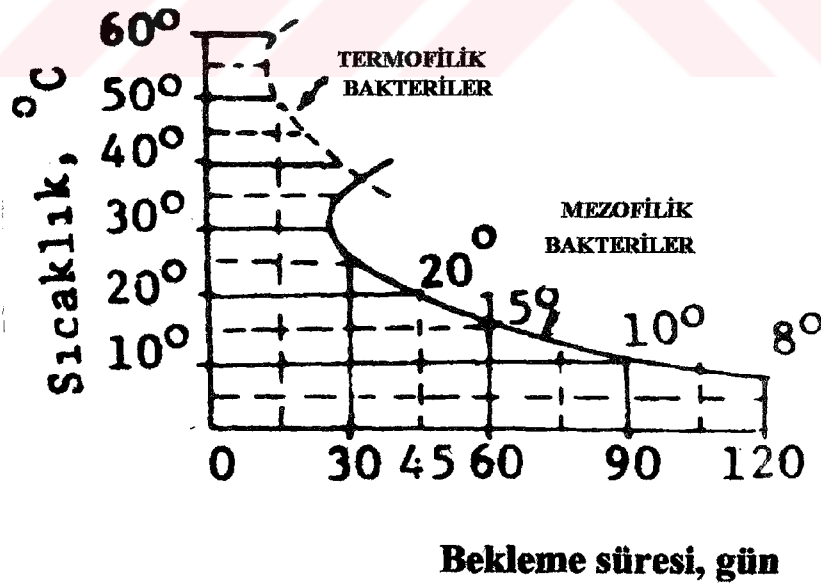
Şekil 2.2. Sıcaklığın oluşan gaz miktarı ile bekleme süresine etkisi (Muslu, 1996)

Çizelge 2.6 ve Şekil 2.2’de sıcaklığın oluşan gaz miktarı ile bekleme süresine etkisi gösterilmiştir. Burada, mezofilik sıcaklık bölgesinde sıcaklık arttıkça oluşan gaz hacminin arttığı, düşük sıcaklıklarda bekleme süresinin daha uzun olduğu ve belli bir bekleme süresinden sonra üretimin durduğu görülmektedir.

2.9.2 Bekleme süresi

Bekleme süresi sıcaklığa bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda bakteri, bulamaç içindeki besini daha hızlı kullandığından ayrışma daha hızlı olur. Oluşan toplam gaz miktarı da, sıcaklıkla artmaktadır. Belirli bir bekleme süresinden sonra gaz oluşum hızının azaldığı görülür. Bekleme süresi, sıcaklık arttıkça azalır. 25 °C den daha yüksek sıcaklıklarda gaz miktarında fazla artış olmaz. 37 °C nin üstünde bakteriler eski hayat şartlarını bulamazlar. Bunların yerini, sıcaklığı seven (termofilik) bakteriler alır. Bu tip bakteriler için optimum sıcaklık 50-60 °C arasındadır. Termofilik bakteriler için bekleme süresi çok fazla kısılmaz. Bekleme süresi çok kısılmadığı halde ısıtmak için büyük enerjiye ihtiyaç vardır (Şekil 2.3 ve Çizelge 2.7) (Updated Guidebook, 1984; Muslu, 1996).

Bekleme süresi uzunsa metan gazı miktarı yüksektir. Bekleme süresi kısaltılırsa metan içeriği %50 nin altına düşer. Bu durumda biyogaz uzun süreli yanmaz.



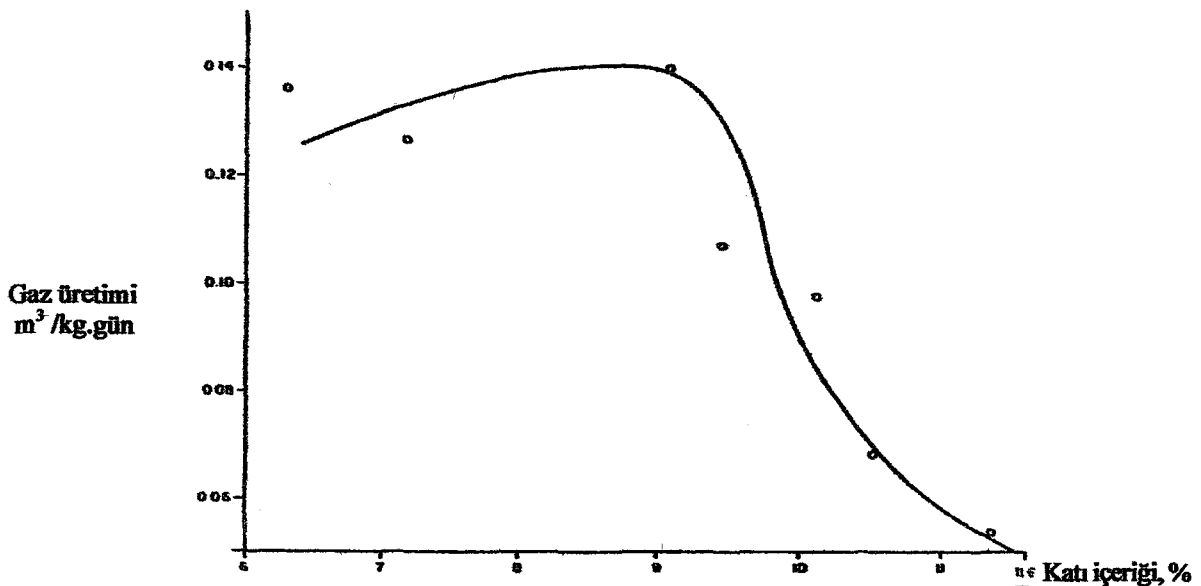
Şekil 2.3. Aktif çamur için çeşitli sıcaklıklarda bekleme süreleri (Muslu, 1996)

Çizelge 2.7. Biyogaz üretiminde sıcaklık ile bekleme süresi arasındaki ilişki (Muslu, 1996)

Sıcaklık, (°C)	Bekleme Süresi, (gün)
10-20	100
20-35	20
50-60	8

2.9.3 Katı madde içeriği

Anaerobik arıtım ve biyogaz üretiminde kullanılan organik atıkların katı madde içerikleri, optimum anaerobik arıtımını, biyogaz üretimini ve biyogaz içerisindeki metan yüzdesini büyük oranda etkilemektedir. Fermentöre doldurulan organik atık ve su karışımında ideal katı madde oranı %7-%9 arasında olmalıdır. Organik madde olarak hayvansal atıklar kullanıldığında bunların katı madde oranları sığır gübresinde ortalama %19, koyun gübresinde %34.5, tavuk gübresinde %30.5 olduğu belirtilmektedir. Organik maddelerin katı madde içerikleri mevsimlerin değişmesi ile değişmektedir. Organik maddelerdeki katı içeriklerinin en düşük değerleri yaz aylarındadır (Updated Guidebook, 1984).

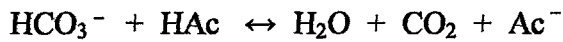


Şekil 2.4. Katı madde yüzdesinin bir fonksiyonu olarak gaz üretimi (Kırımhan, 1981)

2.9.4 pH ve alkalinite

Anaerobik arıtımı ve biyogaz üretimini kontrol eden en önemli faktörlerden birisi de, ortam pH'ıdır. Anaerobik arıtım ve biyogaz üretiminde pH için çalışma aralığı, 6.0-7.5 dir. pH 6'nın aşağısına düştüğü zaman, asit üreten ve tüketen bakteriler arasındaki denge sağlanamayacağından dolayı metan bakterilerinin aktivitesi büyük ölçüde azalır. Ayrıca, eğer pH 8'in üstünde olursa proteinlerin bozunması sırasında oluşan amonyak, zehirlenme yaparak metan oluşumunun azalmasına neden olur. Asit ve amonyanın miktarlarındaki çok az değişimler ile arıtım süresince karbondioksit karbonat oluşturarak tampon etkisinin artmasından dolayı pH sabit kalır (Yılmaz, 1998).

Metan oluşturan bakteriler, asit bakterileri tarafından üretilen yağ asitlerini, asit oluşum hızına eşit bir hızda parçalayabildikleri sürece sistem dengededir ve ortam pH'ı 7 civarındadır. Ortam pH'sını kontrol eden birçok karmaşık asit-baz dengesi bulunmasına rağmen optimum işletme koşullarında ($\text{pH} \approx 7$), pH karbondioksit-bikarbonat sistemi tarafından denetlenir. Metan oluşturan bakterilerin çalışmasını kısıtlayıcı şartlar ortaya çıktığında (ani sıcaklık değişimleri, inhibisyona yol açan maddelerin birikimi gibi), ortamda asit birikimi sonucu bikarbonat dengesi bozulur ve sistemin gaz üretim veriminde önemli düşüşler olur.

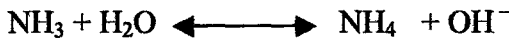


Karbondioksit oluşumu, ortamdaki karbonik asit derişimini yükselterek pH'ın düşmesine neden olur. Ancak sistemdeki tamponlama kapasitesi nedeni ile, yağ asit birikiminin ortamın pH'ına yansması oldukça yavaştır. Bu nedenle pH'la birlikte ortamın bikarbonat alkalinitesi veya gaz içindeki karbondioksit yüzdesinin ölçülmesi, sistemin normal çalışıp çalışmadığının anlaşılması açısından önemlidir (Çağlar vd., 1981).

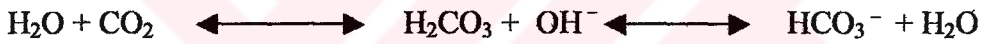
Genellikle kesikli çalışan anaerobik bozunma proseslerinde çalışmanın ilk fazlarında, asit üreten bakterilerin aktivitesinin yüksek olması ve uçucu asitlerin üretim hızının

yüksek olması nedeniyle pH değerleri düşük olur. Bir süre sonra, doğal bozunma ve atık karışımı içinde tampon oluşması nedeniyle pH değeri metanojenik aktivite için optimum işletme değerlerine ulaşır. Eğer pH değerinde doğal olarak bir artış olmazsa pH'ı optimum sınırlar içinde tutabilmek için ortama NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ veya Ca(OH)₂ (kireç) ilave edilebilir (Badawi et. al., 1992).

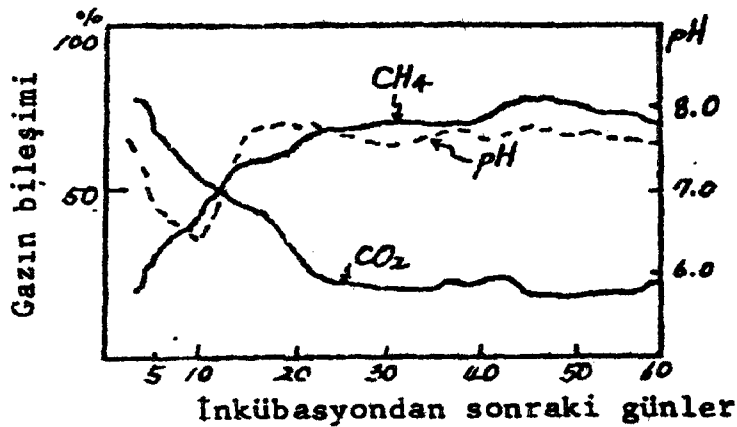
Substratların çoğu organik azot içerir ve ayrışma sırasında açığa çıkan amonyak, aşağıdaki eşitliğe göre bir alkalinite oluşturabilir.



Oluşan hidroksit iyonu, çözünmüş karbondioksitle tepkimeye girerek bikarbonat iyonu oluşturur.



Bu nedenle, tesiste kullanılan hammaddenin C/N oranı iyi pH denetimi için önemlidir. Bu oranın 20:1 ve 30:1 arasında olması, sistemdeki pH'ın dengeli olmasını ve hücre gelişmesi için gerekli azotu sağlar (Stuckey, 1981).



Şekil 2.5. Gazın bileşimi ve pH derecesindeki değişiklikler

2.9.5 C/N oranı

Biyogaz üretiminde kullanılacak hammaddedeki C/N oranı en önemli faktörlerden biridir. Organik maddede karbon; karbonhidrat şeklinde, azot da; protein, nitrat veya amonyak şeklindedir. Anaerobik bakteriler karbonu enerji kaynağı olarak, azotu ise yeni hücrelerin oluşumunda yapı malzemesi olarak kullanırlar. C/N oranının 30/1 olması istenir. Karbon azota oranla 25-30 kat daha fazla kullanılır. Madde bu orana sahip değilse diğer organik maddelerle karıştırılarak istenen C/N oranı sağlanır. Organik madde azot bakımından zengin ise (C/N oranı 10/1 veya daha az) arıtım sırasında NH_3 oluşur. Bundan dolayı da özellikle yüksek pH larda toksik etkiye yol açar. Azotun çok az olması halinde ise (C/N oranı 50/1 veya daha yüksek) azot eksikliği ve yetersiz tampon kapasitesi oluşur. Farklı türde organik atıkların C/N oranları Çizelge 2.8’de verilmiştir (Updated Guidebook, 1984; Bayrakçeken, 1997).

2.9.6 Besin maddeleri

Anaerobik sindirime katılan organizmaların besin gereksinimleri söz konusu olduğunda, sindirime katılan üç ana grup organizmayı ayrı ayrı ele almak gerekir. Fermentatif bakterilerin büyüme hızları genellikle çok yüksek olup, hafif bir besin eksikliği olsa dahi büyüme hızlarındaki azalma genel süreci nadiren etkiler. Ancak asetojenler ve metanojenlerde, besin maddelerindeki çok az bir kısıtlama, onları önemli oranda etkiler ve bunun sonucunda sindirim süreci bozulur (Stuckey, 1981).

Anaerobik bakterilerin en önemli besin maddeleri karbon ve azottur. Mikroorganizma, anaerobik arıtım sırasında karbonu enerji kaynağı olarak kullanırken, azotu yeni hücrelerin oluşturulmasında yapı malzemesi olarak kullanır. Karbon azota oranla 25-30 kat daha fazla kullanılır. Organik madde içerisinde karbonun en önemli kaynağı ise protein, nitrat ve amonyaktır. Madde, istenen oranlarda değilse diğer organik maddelerle karıştırılarak karbon/azot (C/N) oranı ayarlanabilir (Çizelge 2.8) (Bayrakçeken, 1997).

Çizelge 2.8. Farklı organik maddelerin C/N oranları (Bayrakçeken, 1997)

Organik Madde	Karbon (% ağırlıkça)	Azot (% ağırlıkça)	C/N Oranı
Bitkiler			
Buğday sapı	46	0,53	87
Pirinç sapı	42	0,63	67
Mısır sapı	40	0,75	53
Dökülen yapraklar	41	1,00	41
Soya fasülyesi sapı	41	1,30	32
Yabani otlar	14	0,54	27
Yer fıstığı kabuğu	11	0,59	19
Hayvan gübreleri			
Koyun	16	0,55	29
Sığır	7,3	0,29	25
At	10	0,42	24
Domuz	7,8	0,65	13
İnsan atıkları			
İnsan dışkısı	2,5	0,85	2,9

Karışımındaki karbonhidrat miktarının protein miktarından fazla olması durumunda, hidrojen ve karbondioksit oluşumu artarken azot miktarı da azalır. Bu durumda, asit miktarı artıp, pH değeri azalacağından arıtım yavaşlayarak metan üretimi de azalır. Protein miktarının fazla olması durumunda ise, pH değeri artacağı için yine arıtım yavaşlayabilir (Kaya, 1999).

Mikroorganizmaların çoğalmasını sağlamak için azot ve fosfor gibi temel besin maddeleri de yeterli miktarda bulunmalıdır. Genellikle biyokütle dönüşüm oranı bilindiği takdirde gereksinim duyulan besin miktarı C/N oranı kullanılarak belirlenebilir. Bu oranın 30/1 , aynı şekilde N/P oranı içinde yaklaşık 7/1 civarında olması istenir.

Çoğu anaerobik mikroorganizmalar, genellikle temel vitamin ve aminoasitleri sentez edebilme yeteneğine sahip olmadıklarından, büyüme ve metabolizma için gerekli mikroelementler ortama eklenmelidir. Metan üretimi için gerekli başlıca mikroelementler; demir, nikel, magnezyum, kalsiyum, sodyum, baryum, tungsten,

molibden, selenyum ve kobalt olarak sayılabilir. Selenyum, tungsten ve nikel, asit ve metan bakterileri tarafından enzim üretiminde gereklidir. Bu metaller genellikle ortamda kirletici olarak bulunmalarına rağmen belirli miktarları enzim aktivitesini arttırabilir veya azaltabilirler (Arıkan, 1996).

Çizelge 2.9. Bazı besleme maddelerinin özellikleri (Bayrakçeken, 1997)

Besleme Materyalleri	Gübre Miktarı, (kg/gün)	Sıvı atık miktarı, (kg/gün)	Organik kuru madde, (%)	(C/N)
Sığır Gübresi	8	4	13	25
Manda Gübresi	12	4	12	20
Domuz Gübresi	2	3	14	13
Koyun Gübresi	1	-	20	30
At Gübresi	10	-	15	25
Tavuk Gübresi	0.08	-	16	5
İnsan Atıkları	0.5	-	15	8
Saman/Posa	-	-	-	70
Yaprak/Çimen	-	-	80	35

Sonuç olarak, anaerobik üreteçlerde bulunan karmaşık mikrobiyolojik ekosistemlerin besin gereksinimleri genellikle ortamda bulunmakta veya yine üreteçteki bakterilerin ürettiği eser miktardaki mikroelementler yoluyla sağlanmaktadır (Stuckey, 1981).

2.9.7 Parçacık büyüklüğü

Tepkime hızının yüksek olması için, bulamaçtaki sıvı ve katı fazlar arasındaki etkileşim yüzeylerinin mümkün olduğunca büyük olması ve yüzeylerin sürekli yenilenmesi gerekmektedir. Bu yüzden atıklar reaktöre koyulmadan önce belli bir parçacık büyüklüğüne getirilmelidir (Kaya, 1999).

2.9.8 Karıştırma

Kütle aktarım dirençlerinin azaltılması ve sıcaklık, substrat ve mikroorganizma derişimleri açısından homojenliğin sağlanması için ortamın karıştırılması gerekmektedir. Substrat ve mikroorganizmanın homojen olarak dağılması, organizmanın metabolizmasının sürekliliğinin sağlanması açısından önemlidir (Yılmaz, 1998; Çağlar vd., 1981).

Katı maddeler zaman ile üstte toplanarak kitle oluşturmakta ve bu durum gaz çıkışını engellemektedir. Bu nedenle biyogaz üreteçlerine alt ve üst katmanları karıştıracak mekanik sistemler eklenmelidir. Böylece, gaz çıkışı ve parçacıkların birbirleri ile iletimi kolaylaşır (Kaya, 1999; Bayrakçeken, 1997).

2.9.9 Biyolojik ayrışabilirlik

Karmaşık organik maddelerin biyolojik ayrışabilirliğini doğrudan ölçmek zordur. Çünkü, bunlar bakteri tarafından ayrıştırıldıklarında, bir kısmı metan gibi son ürünlere dönüşürken geri kalanı bakteriyel hücrelere dönüşmektedir. Bu nedenle metan üretimi, kimyasal oksijen ihtiyacının azalması veya uçucu katılardaki azalma gibi organik parametreler, bakteriyel hücrelere dönüşen kısma ilişkin bir bilgi vermediklerinden bunlar ancak biyolojik ayrışma derecesinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Bununla birlikte bu ölçüler, üretilen metan miktarının değerlendirilmesine imkan verdikleri için mühendislik açısından oldukça önemlidir.

Bir substratın biyolojik ayrışabilirliği, substratın fiziksel ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bunun nedeni, bu faktörlerin substratların aktif kısımlarının hidrolitik enzimlere ulaşımını kontrol etmesidir. Genel olarak bir substrat ne kadar karmaşık olursa ayrışabilirliği de o kadar düşük olur. Böylelikle çözünebilir organikler, çözünmeyenlere oranla daha ayrışabilir olma eğilimindedirler. Ayrıca birçok organik substratlar, örneğin kent katı atıkları, bakteriyel hücreler basit ve biyolojik ayrışabilirliği yüksek bileşiklerden oluşmalarına rağmen bunlar daha karmaşık fiziki biçimlerle ilişkiye girdiklerinde ayrışabilirliklerinin azaldığı gözlenmiştir.

Saf selüloz ve lağımında bulunan selülozun biyolojik ayrışabilirliği yüksektir. Bununla birlikte selüloz, önemli miktarda lignin ile biraraya geldiğinde, ayrışabilirliği önemli miktarda azalır. Lignoselülozik bileşiklerin biyolojik ayrışabilirlikleri, onların fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olduğuna göre, bunların ayrışabilirliklerini arttırmanın tek yolu sindirim öncesi yapılarını değiştirmektir. Bu da ısı veya kimyasal işlem (yüksek veya düşük pH) ya da her ikisiyle yapılabilir. Bununla birlikte, gelişmekte olan ülkelerin çoğunda, parasal maliyeti nedeniyle bu tür bir ön işlem yapılamamaktadır. Bu nedenle, organik maddelerden elde edilebilecek enerji miktarının arttırılabilmesi için yapılacak şeylerden biri, tarımsal atıkların yüzey alanını arttırmak için elle önceden ince parçalar halinde kesilerek kullanılması olabilir. Diğer bir yöntem, tarımsal atıkların sindirim öncesi hafif asidik hidroliz yaratmaları için mayalandırılmalarıdır.

Sonuç olarak, organik maddenin anaerobik biyolojik ayrışabilirliği, onun fiziksel ve kimyasal yapısının bir fonksiyonudur ve ancak ön işlem ile arttırılabilir (Stuckey, 1981; Yılmaz, 1998).

2.9.10 Bakteri

Bakteri çoğalması gübreleme tarzına ve sıcaklığa bağlıdır. Birçok metan üreten bakteri türü, laboratuvarlarda izole edilir ve örnek ile aynı sıcaklıktaki gaz dolaplarına konulur. Bununla beraber, tüm gübreleme işlemlerinde metan üreten bakteriler kullanılmaktadır (Updated Guidebook, 1984).

2.9.11 Besleme sıklığı ve miktarı

Besleme sıklığı ve miktarı, organik maddenin bileşimine ve sıcaklığına bağlıdır. Besleme sıklığının artması, organik maddenin parçalanma hızını arttırmaktadır. Sığır gübresinde 5 günlük besleme, günlük ve 7 günlük beslemeye göre daha fazla biyogaz verimi sağlanmaktadır. Fermentör kapasitesi ve bekleme süresine göre hesaplanan günlük besleme miktarı, 5 günde bir besleme yapılacaksa 5 ile çarpılmalıdır. Tavuk

gübre kullanımı ile günlük ya da 7 günlük besleme yapılması ile iyi sonuç alınır (Bayrakçeken, 1997).

2.9.12 İnhibisyon ve toksisite

Metan üretiminin inhibisyonu, uçucu yağ asitlerinin fazla üretimi dahil birçok nedenden dolayı ortaya çıkabilir. Bununla birlikte inhibisyonun nedenleri, sonuçları ve mekanizması henüz tam olarak anlaşılmış değildir. İnhibisyonun incelendiği çalışmaların çoğunda, farklı sistem konfigürasyonları ve işletme şartları kullanılmış olduğundan sonuçlar arasında yanlış yorumlamalar olabilmektedir. Özellikle endüstriyel atıklar, toksik maddeler içerdiği için metan bakterilerinin ölmesine yol açar (Updated Guidebook, 1984).

Anaerobik arıtımda, çok düşük zehirleyici düzeylerine bile aşırı bir duyarlılık vardır. Anaerobik sindirim sırasında, zehir bazı kimyasal tepkimelere girip anaeroplara gelişimini engelleyerek gerilim yaratırlar ve giderek süreci durdururlar. Bunlar, fermentatif bakterilerden çok genellikle sindirimin son iki aşaması üzerinde etkili olurlar. Bununla birlikte, ağır metaller her üç aşamayı da etkileyebilirler (Stuckey, 1981).

Uçucu asitlerin özellikle de propiyonik asidin yüksek derişimlerinde, metan bakterilerinin çoğalmasının olumsuz yönde etkilendiği görülmüş olmakla birlikte, asetik asit ve bütirik asit derişimlerindeki ani artışlarda ise olumlu etki gözlenmiştir. Uçucu yağ asitlerinin etkileri daha çok sistemin pH ve tampon kapasitesi ile ilgilidir. Düşük pH'larda iyonlaşmamış yağ asitlerinin miktarı artmakta ve bu iyonlaşmamış yağ asitleri hücre zarından daha kolay geçerek inhibisyona neden olmaktadır. Uçucu yağ asitlerinin asit üreten bakteriler üzerine de etkisi olmakla birlikte, metan bakterileri üzerine etkileri daha yüksek mertebelerdedir.

Uçucu asitler gibi hidrojen sülfür ve amonyak da zayıf asit ve baz tampon sistemleri meydana getirebilirler. Bu sistemlerin pH kontrolü üzerine etkileri çok önemli olmamakla birlikte, pH'a bağlı olarak metan bakterileri üzerine toksik etki

olabilmektedir. Hidrojen sülfür, metallerle (demir vb.) kompleks meydana getirerek çökmek suretiyle inhibisyon seviyelerinin altına düşebilmektedir. Amonyak ise yüksek pH'larda toksisite veya inhibisyona neden olabilir. Her iki halde de inhibisyonun oluşması çevresel faktörlere bağlıdır. Hidrojen sülfürün toksik düzeyleri 200-1500 mg/L arasında değişmektedir. Metan bakterileri, amonyanın 3000 mg/L değerinde (pH-7.1'de) kısmi olarak inhibe olurken, 4000 mg/L derişiminde tamamen inhibe olmaktadır. Diğer taraftan metan bakterileri dışındaki nüfusun, pH-8'de 6000 mg/L amonyak değerinde bile etkinlik gösterebildiği belirlenmiştir.

Ağır metal toksisitesi, sistemin oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, pH, iyonik kuvvet ve metal komplekslerinin türlerine bağlıdır. Genellikle, serbest metallerin toksik etkiye yol açtığı kabul edilmektedir. Bazı metallerin yol açtığı toksik etkiler büyükten küçüğe doğru $Ni > Cd > Pb > Cr > Zn$ şeklinde gösterilebilir (Arıkan, 1996).

2.10 Mikroorganizmaların Üretim Fazları

Birinci faz, durgun faz olup bu fazda mikroorganizmalar, ortama adapte olurlar. Mikroorganizmalar, atıktaki aminoasitleri, nişastayı ve şekeri kullanmaya başlayarak çoğalırlar. Çabuk ayrışan organik maddeler, ısı etkisiyle parçalanırlar. Ekonomik nedenlerden dolayı, bu fazın kısa olması istenir. Çürümüş maddeler, otlu atıklar v.b. kullanıldığında bu faz kısa sürer. Evsel atıklar, odunsu atıklar v.b. kullanıldığında ise bu faz uzun sürer. Durgunluk fazından sonra oluşan aktif fazda, mikroorganizmaların sayılarında üstel olarak artış ve aktivitelerinde artış gözlenir. Bu fazda, mikroorganizmalar genç ve enerjiktir. Aktivitelerindeki artış, sıcaklığın artışı ile anlaşılır. Aktivite, ortamda hazır bulunan besin ve kolayca bozunabilen maddeler bitinceye kadar sürer. Bu faza, hızlanma fazı da denilir. Aktif fazın süresi, substrat ve çalışma koşullarına bağlı olarak değişir. Kesikli reaktörlerde, substrat miktarı gittikçe azalır ve ağır ürünler mikroorganizmaları inhibe ederler. Bu yüzden Şekil 2.6'dan görüleceği gibi ideallikten sapma olur. Sürekli reaktörlerde, sürekli olarak taze substrat beslendiği için mikroorganizmalar daha aktiftir. Şekil 2.6'dan

görülebileceği gibi logaritmik bir faz oluşur ve bu faz ideal gibi kabul edilebilir. Logaritmik fazda, mikroorganizmaların büyümesi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır (Yılmaz, 1998; Önder, 1998; Koby, 1992).

$$n=n_0e^{kt} \quad (2.1)$$

Burada;

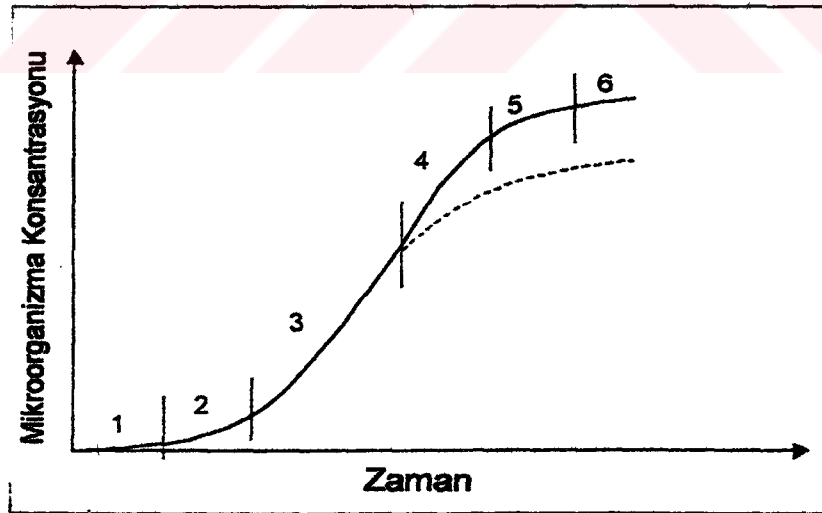
n_0 = başlangıçtaki aktif mikroorganizma sayısı

n = herhangi bir t zamanında aktif mikroorganizma sayısı

k = logaritmik fazda büyüme sabiti

t = zaman

Logaritmik fazdan sonra, yavaşlama fazı başlar. Bu fazda, mikroorganizmaların büyümlerinde yavaşlama başlar. Bu fazda, bazı mikroorganizmalar ölürken bazıları hala büyümeye devam eder. Son fazda, mikroorganizmaların ölüm hızı arttığı için mikroorganizma sayısı azalır (Yılmaz, 1998; Koby, 1992).



Şekil 2.6. Mikroorganizmaların Büyüme Fazları

Eğer, $\ln (n/n_0)$ 'a karşı zaman grafiğe geçirilirse grafiğin eğiminden logaritmik fazdaki büyüme sabiti (k) hesaplanır.

2.11 Deneylerin Çok Faktörlü Planlanması (Box-Wilson Yöntemi)

Süreçlerde, maksimum verimin ekonomik olarak elde edildiği koşulların belirlenmesi için optimizasyon yapılır. Sürecin optimizasyonu için çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlerden bazıları; analitik ve sayısal yöntemler ve dinamik programlamalardır.

Analitik yöntem, sürekli fonksiyonların uç noktalarını içeren matematiksel teoriye dayanır. Bu yöntemde, süreç parametresiyle bağımlı fonksiyonun türevi sıfıra eşitlenir. Çıkan sistemin eşitlikleri çözülür. Çözüm, bağımlı fonksiyonun uç noktalarını gösterir. Bu noktalar; maksimum, minimum veya dönüm noktası olabilir.

Sayısal yöntem, non-lineer programlama tekniklerine dayanır ve bilgisayarla çözülebilecek algoritmaları içerir.

Dinamik programlamada, karmaşık problemler daha basit problemlere indirgenir. Bu yöntem genellikle çok basamaklı süreçler için kullanılır. Kimya mühendisliğinde optimum reaktör tasarımı, çok basamaklı ayırma süreçlerinin optimizasyonu ve fermentasyon süreçlerinde kullanılan bir yöntemdir.

Bu optimizasyon yöntemlerinde, diğer parametrelerin sabit değerlerine karşılık bir parametre değiştirilmekte ve elde edilen veriler sadece bu parametreye bağlı olmaktadır. Bundan dolayı da çok sayıda deney yapılması gerekmektedir. Bu şekilde optimizasyon için çok zaman harcanır ve parametrelerin birbiri arasındaki etkileşimleri belirlenemez (Çelik, 2001).

İstatistiksel optimizasyon yöntemleri, bu yöntemlere alternatif olarak ortaya çıkmıştır. İstatistiksel modelleme yöntemlerinden süreçlerin parametrelerinin belirlenmesi ve optimum kontrol sistemlerinin kullanılmasında daha çok yararlanır. Bu istatistiki yöntemler içerisinde en etkin ve son yıllarda daha çok geliştirilmekte olan deneylerin çok faktörlü optimal planlama yöntemleridir. Bu yöntemler, aslında optimum stratejinin seçilmesini hedefleyerek deneysel incelemelerin oluşturulmasına

ve yapılmasına hizmet eder. Bu yöntemlerin yaratılmasında, İngiliz bilim adamı R. Ficsher'in ve Amerikalı bilim adamı J. Box'un çalışmaları oldukça önemlidir.

Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi, deneysel tasarımla istatistiksel ve matematiksel teknikleri içeren bir yöntemdir ve problemlerin modellenmesi ve analizini içerir. Bu istatistiksel yöntemin diğer yöntemlere göre üstünlüğü, bütün parametrelerin aynı zamanda değişimine bakılmasıdır. Bu yüzden deneylerin sayısı diğer yöntemlerle kıyaslandığında oldukça azalır. Doğruluğu ise bir o kadar artar. Bu yöntem, en çok bilgiye ulaşılacak noktalarda deney yapılmasını sağlar. Sistem için optimum işletme koşullarının belirlenmesi veya optimum işletme koşullarının sağlandığı bağımsız değişken alanının belirlenmesi bu yöntemin amacıdır (Çelik, 2001; Çetinkaya, 2002).

Deneysel tasarım yöntemlerinde, belirlenmesi gereken aşamalar şunlardır;

1. Problem tanımlanır
2. Faktörler, seviye ve aralık seçilir
3. Cevap değişkeni seçilir
4. Deneysel tasarım matrisi oluşturulur
5. Deneyler yapılır
6. Verilerin istatistiksel analizi yapılır
7. Sonuçlar değerlendirilir

Bu yöntemde ilk basamak, bağımlı değişken (response) ile bağımsız değişkenler (factors) arasında uygun bir bağıntının oluşturulmasıdır.

Örneğin X_1 ve X_2 değişkenlerinin değeri Y değişkeninin verimini arttırmak üzere tasarlanacak olursa;

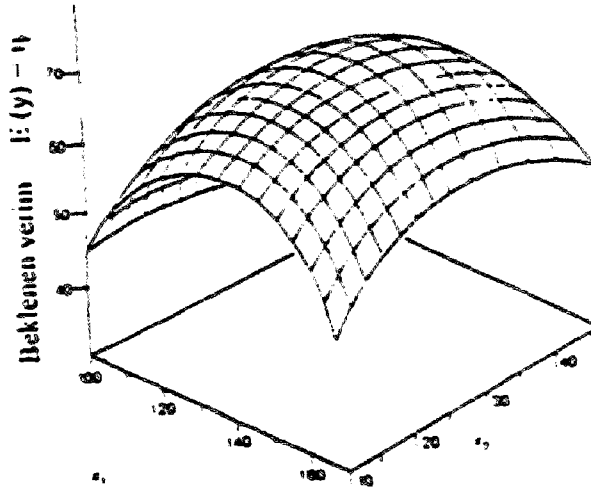
$$Y = f(X_1, X_2) + \epsilon \quad (2.2)$$

ϵ : Y için hata,

X_1, X_2 : bağımsız değişkenler

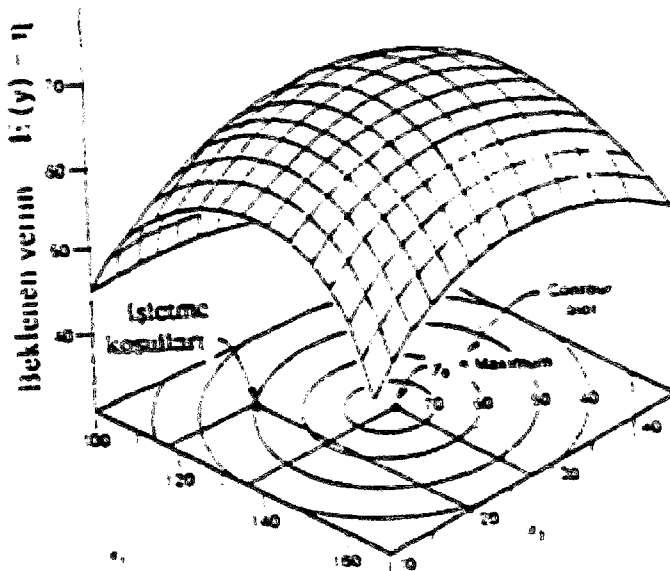
$$E(Y) = f(X_1, X_2) = \eta \quad (2.3)$$

η cevap yüzeyi, $\eta = f(X_1, X_2)$



Şekil 2.7. Beklenen verimin X_1 ve X_2 'nin fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi (Çelik, 2001)

Cevap yüzeyi, şekil 2.7'de görüldüğü gibi üç boyutlu bir alan olarak düşünülebilir. Cevap yüzeyini daha rahat görmek üzere, sabit bağımlı değişkenin doğruları X_1 , X_2 ekseninde çizilir ve buna kontur plot (contour plot) adı verilir (Şekil 2.8). Böylelikle X_1 ve X_2 'nin cevap yüzeyinde meydana getirdiği değişiklik kolaylıkla anlaşılabilir (Çelik, 2001).



Şekil 2.8. Cevap yüzeyi için contour plot (Çelik, 2001)

Bir çok RSM (Responce Surface Methodology) probleminde bağımsız değişkenler ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişki bilinmez. Bunun için öncelikle bağımsız değişkenlerle bağımlı değişken arasında doğru fonksiyonel ilişkiyi tanımlamak üzere uygun yaklaşım yapılmalıdır. İstatistiksel modellerin kurulmasında doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon denklemlerinin birinci ve ikinci dereceden polinomlarından yararlanılır.

Eğer bağımlı değişken bağımsız değişkenlerce lineer (doğrusal) fonksiyonla tanımlanabiliyorsa, fonksiyon birinci mertebe modelle tanımlanır.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i<j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad (2.4)$$

Eğer sistemde bir dönüm noktası varsa, daha yüksek mertebeden örneğin ikinci mertebeden (doğrusal olmayan) modelle tanımlanır.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i<j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \epsilon \quad (2.5)$$

Burada;

Y: bağımlı değişken,

$X_1, X_2, \dots, X_k$: bağımlı değişken üzerinde etkili olan giriş değişkenleri

i, j : 1'den değişken sayısı kadar değişir

ϵ : hata

β_0 : kayma

β_i : doğrusal modelin katsayıları

β_{ij} : karesel modelin katsayılarını göstermektedir.

Böylece, üç değişkenli bir problem için cevap fonksiyonu şöyle olacaktır.

$$Y=f(x)=\beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_3X_3+\beta_4X_1^2+\beta_5X_2^2+\beta_6X_3^2+\beta_7X_1X_2+\beta_8X_1X_3+\beta_9X_2X_3 \quad (2.6)$$

Modelin katsayılarını belirlemek için, araştırmacının amacı doğrultusunda bağımsız değişkenlerin herbiri beş düzeyde belirtilir. Herbir değişken için bu beş düzeyin değeri deneydeki değişkenlerin sayısına ve üzerindeki çalışılacak aralığa bağlıdır (Çelik, 2001; Çetinkaya, 2002).

Doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin değişkenlerinin belirlenmesi, optimal plan matrislerinin oluşturulması ile elde edilir. Plan matrisinin oluşturulmasında, aşağıdaki eşitlik kullanılarak değişkenlerin kodlanmış değerleri hesaplanır ve modelin oluşturulmasında bu kodlanmış değerlerden yararlanılır.

$$U_i = (X_i - X_{i0}) / \Delta X_i \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte; U_i : i parametresinin kodlanmış değeri
 X_{i0} : i parametresinin ortalama değeri
 X_i : i parametresinin gerçek değeri
 ΔX_i : i parametresinin adım aralığıdır.

Parametrelerin kodlanmış değeri (+1), (-1) ve (0) olmak üzere üç değer taşır. Burada; (+1) yüksek seviyeyi, (-1) düşük seviyeyi ve (0) ise orta seviyeyi gösterir. Bu durum deney sonuçlarının boyutsuz bir şekilde işlenmesi imkanını sağlar ve aynı zamanda hesaplamayı kolaylaştırır. Plan matrisleri oluşturulurken önce herbir parametre için değişim aralığı ve merkez değer belirlenir (Çetinkaya, 2002).

Tasarımdaki deney sayısı (N_d) aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$N_d = 2^K + 2K + N_0, \quad K < 5 \quad (2.8)$$

$$N_d = 2^{K-1} + 2K + N_0, \quad K \geq 5$$

K: parametre sayısı

N_0 : merkez noktada yapılan deney sayısı (Çelik, 2001)

Çizelge 2.10. Üç değişken için eksen, etken ve merkez noktaları (Çetinkaya, 2002)

Etken Noktaları			Eksen Noktaları			Merkez (Orta) Nokta		
U_1	U_2	U_3	U_1	U_2	U_3	U_1	U_2	U_3
+1	+1	+1	$+\alpha$	0	0	0	0	0
+1	+1	-1	$-\alpha$	0	0			
+1	-1	+1	0	$+\alpha$	0			
+1	-1	-1	0	$-\alpha$	0			
-1	+1	+1	0	0	$+\alpha$			
-1	+1	-1	0	0	$-\alpha$			
-1	-1	+1						
-1	-1	-1						

Plan matrisinin kurulması Çizelge 2.10'daki ardışıklıkla yapılır. Araştırma bölgesi ve merkezi plan seçilir. Koordinat başlangıcı oraya yerleştirilir. Daha sonra her bir faktör için değişim aralığı seçilir. Planın merkezinin ve aralığının seçilmesi ancak deney yapanın deneyiminden ve süreçlerin tanımlanmasından ileri gelir. Tasarım kuralı üç çeşit kombinasyonu içerir. Bunlar; Eksen noktaları, Etken noktaları ve Merkez (orta) noktalarıdır. Eksen noktalarında, diğerleri merkez (orta) nokta düzeyinde iken her bir değişkenin uç noktalarını içerir (alt ve üst sınır değerleri). Etken noktaları, merkezden yaklaşık eşit uzaklıktaki düzeyler için yapılan deneylerdir. Deneysel hatayı azaltmak amacıyla merkez (orta) noktalarda deneyler genellikle üç veya beş kez tekrar edilir. Üç faktörlü doğrusal olmayan plan matrisi Çizelge 2.11'de gösterilmiştir (Çetinkaya, 2002).

Y.Ö. KURULU
MERKEZİ

Çizelge 2.11. Üç faktörlü ikinci dereceden plan matrisi (Çetinkaya, 2002)

Deney No	U ₁	U ₂	U ₃	Gözlenen Değeri
1	+1	+1	+1	Y ₁
2	+1	+1	-1	Y ₂
3	+1	-1	+1	Y ₃
4	+1	-1	-1	Y ₄
5	-1	+1	+1	Y ₅
6	-1	+1	-1	Y ₆
7	-1	-1	+1	Y ₇
8	-1	-1	-1	Y ₈
9	+α	0	0	Y ₉
10	-α	0	0	Y ₁₀
11	0	+α	0	Y ₁₁
12	0	-α	0	Y ₁₂
13	0	0	+α	Y ₁₃
14	0	0	-α	Y ₁₄
15	0	0	0	Y ₁₅
16	0	0	0	Y ₁₆
17	0	0	0	Y ₁₇
18	0	0	0	Y ₁₈
19	0	0	0	Y ₁₉
20	0	0	0	Y ₂₀

İkinci derece eksen üzerinde değişebilir tasarımda α değeri eşitlik 2.10 ile tanımlanmaktadır.

$$\alpha = 2^{K/4}, \quad K < 5 \quad (2.9)$$

$$\alpha = 2^{(K-1)/4}, \quad K \geq 5$$

Farklı sayıdaki değişkenler için n_0 ve α 'nın değerleri Çizelge 2.12'de verilmektedir.

Çizelge 2.12. Farklı sayıdaki değişkenler için n_0 ve α değerleri (Çelik, 2001)

Değişken sayısı, k	2	3	4	5	5	6	6	7	7
Tasarım	2^2	2^3	2^4	2^5	2^{5-1}	2^6	2^{6-1}	2^7	2^{7-1}
α	1.41	1.68	2.00	2.38	2.00	2.83	2.38	3.33	2.83
n_0	5	6	6	10	6	15	9	21	14

Model katsayılarının ($\beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$) belirlenmesi için Taylor serisi kullanılır.

$$\beta_i = \partial f / \partial x_i \Big|_{x=0}, \quad \beta_{ij} = \partial^2 f / \partial x_i \partial x_j \Big|_{x=0}, \quad \beta_{ii} = \partial^2 f / \partial x_i^2 \Big|_{x=0} \quad (2.10)$$

Bu katsayıların bulunması için en küçük kareler yöntemi kullanılır. En küçük kareler yöntemine göre gözlenen fonksiyon değerleri ile hesaplanan fonksiyon değerleri arasındaki farkın minimum olması gerekir (Eşitlik 2.11).

$$L = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i) = \min \quad (2.11)$$

Gerçekleştirilen tasarım yönteminde kullanılan model, ANOVA (Analysis of Variance) testi ile istatistiksel olarak değerlendirilir. Bu test, sistem için önerilen model ve hatanın serbestlik derecesi, karelerin toplamı ve karelerin oranını içerir (Çelik, 2001).

HKT- Hata karelerinin toplamı

MKT- Model karelerinin toplamı

THKT- Toplam hata karelerinin toplamı

MKO- Model karelerinin oranı

HKO- Hata karelerinin oranı

Çizelge 2.13.'de ANOVA testinde kullanılan değerler verilmiştir.

Çizelge 2.13. ANOVA testinde kullanılan değerler

Kaynak	Serbestlik derecesi (df)	Karelerin toplamı (KT)	Karelerin oranı (KO)	F
Model	f_3	MKT	MKT/f_3	MKO/HKO
Hata	f_2	HKT	HKT/f_2	
Toplam	f_1	THKT	$THKT/f_1$	

$$\text{Regresyon katsayısı; } R^2 = \text{MKT} / \text{THKT} \quad (2.12)$$

olarak ifade edilir. R^2 değerinin büyük olması (1'e yakın), modelin sistemi iyi ifade ettiğini gösterir (Çelik, 2001).

3 KAYNAK ARAŞTIRMASI

Badawi ve arkadaşlarının 1992 yılında yapmış oldukları çalışmada, üç atık tipi (tarımsal atıklar, köy katı atıkları ve ikisinin 1:1 oranında karışımı) için anaerobik fermentasyonun performansı incelenmiştir. Uçucu katılarda, %10.3-%38.7 arasında azalma kaydedilmiş, kg azalan uçucu katı başına 1350-1420 L biyogaz üretilmiş ve metan içeriği %55-70 olarak bulunmuştur. Süzüntü; pH, alkalinite, toplam azot ve amonyak azotu, KOİ, TOC, toplam katılar, uçucu katılar ve metaller için izlenmiştir. Üç atık örneği için anaerobik ve aerobik kompost arasında fiziksel ve kimyasal karşılaştırma testleri yapılmıştır. Tüm üç birimdeki biyogaz üretimi, günde 350-450 L aralığında pik yapmıştır. Tarımsal atık biriminde 39. günde, köy atık biriminde 60. günde ve şehirselle atık biriminde de 120. günde pik oluşmuştur. 180 günlük bir zaman aralığında toplam metan üretimi, tarımsal atık biriminde 11080 L, şehirselle atık biriminde 9470 L olarak bulunmuştur. Çalışmanın son basamağında gaz toplama sorunlarından dolayı köy atık biriminde de 7340 L olarak bulunmuştur. Kg uçucu katı azalması başına m³ biyogaz üretimi; şehirselle atık birimi için 1.42 ve tarımsal atık birimi için 1.485 olarak bulunmuştur. Kg uçucu katı azalması başına m³ metan üretimi; şehirselle atık birimi için 0.846 ve tarımsal atık birimi için 0.870 olarak bulunmuştur. Başlangıçta uçucu yağ asit derişimleri, 6000-11000 mg/L arasında olup 8-9 hafta sonra metan bakterileri, tarımsal ve köy atık reaktörlerinde geri dönen süzüntü içindeki uçucu asit derişimini 500 mg/L'den daha düşük düzeylere düşürmüştür. Şehirselle atık biriminde uçucu asit derişimi, işletimin onsekizinci haftasında 500 mg/L'nin altına düşmüştür. Biyogaz üretim hızı, uçucu asitlerin azalmasının en fazla olduğu zaman aralıklarında en yüksek değere ulaşmıştır. Uçucu katılardaki azalma nedeniyle, süzüntü içindeki toplam katılarda azalma olmuştur. Başlangıçtaki uçucu kısım toplam katıların %60-70'ini oluştururken, fermentasyon sonunda %40-50'sini oluşturmaktadır. Amonyak azot derişimi, çalışmanın her basamağında 1000 mg/L düzeylerinde olmuştur. Çalışmanın sonunda, aerobik kompostlama sürecinde uçucu organik maddeler ve organik karbon yüzdesi daha düşük bulunduğu için bozunma hızı daha yüksek çıkmıştır. Komposttaki toplam azot

içeriği, her iki süreçte her üç atık tipi için benzer bulunmuştur. Sonuçlara göre anaerobik kompostlama sisteminin daha ekonomik olduğu bulunmuştur.

Lebrato ve arkadaşlarının 1994 yılında yapmış oldukları çalışmada; evsel katı atık ve evsel kanalizasyon atığı karışımının karıştırılmalı bir reaktörde anaerobik bozunması ve besleme hızının biyogaz üretimine etkisi incelenmiştir. Seville Üniversitesinin yemekhanesinden alınan atıkların metal ve cam bileşenleri uzaklaştırılmış ve aynı miktarda evsel kanalizasyon suyu ile karıştırılmıştır. Yüksek toplam katı (% 25 den daha yüksek substrat) bileşiminde çalışmışlardır. Katı atık/atık suyun organik madde oranı 9/1 ve derişimi 30-50 g/L'dir. Deneylerde, herbiri manyetik karıştırıcılı ve 35 ± 1 °C 'de banyo içinde bulunan 1 L'lik 6 adet sıcaklık denetimli reaktörler kullanılmıştır. pH 7-7.4 arasında tutulmuştur. 1. ve 2. reaktörlere 40 mL/gün sabit hızda besleme yapılmıştır. Diğer dört reaktörde de besleme hızları adım adım arttırılmıştır. En yüksek biyogaz üretimi 55 mL/gün besleme hızında 1500 mL olarak bulunmuştur. Daha yüksek besleme hızlarında biyogaz üretiminin azaldığı bulunmuştur. En uygun besleme 1.7 gKOİ/Lgün ve minimum hidrolik bekleme süresi 6 gün olarak bulunmuştur. KOİ 'deki azalma %72.4-%90.1 arasında değişmiştir. Biyogaz üretimi $0.191 \text{ L g}^{-1}\text{KOİgün}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Evsel atık su eklenmesiyle karışım içerisindeki organik madde miktarı artmış ve buna bağlı olarak da biyogaz üretimi artmıştır. Daha önce yapılmış çalışmalardaki deneysel veriler ile karşılaştırılmış ve bu substratın anaerobik bozunma için oldukça verimli olduğu görülmüştür.

Sambo ve arkadaşlarının 1995 yılında yapmış oldukları çalışmada, biyogaz üretim hızı üzerine sıcaklık, pH, C/N oranı ve bekleme süresinin etkisi incelenmiştir. Bunun için dört reaktör kullanılmıştır. Bu reaktörler, 2:1, 1.5:1 ve 0.5:1 oranlarında inek gübresi ve su ile doldurulmuştur. Sonuçlara göre sıcaklığın biyogaz üretimi üzerine önemli bir etkisinin olduğu ve mezofilik (30-40 °C) ve termofilik (50-60 °C) süreçlerin her ikisiyle birlikte optimum verim elde edilebileceği görülmüştür. 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, gaz üretiminin yavaşladığı ve sonunda da durduğu gözlenmiştir. Sonuçlara göre, pH 7-9 arasında optimum gaz üretimi elde edilmiştir. Karışma oranı ve bekleme süresi üzerine yapılan incelemelerde, artan bekleme

periyodunda inek gübresinin miktarının artması ile biyogaz üretiminin arttığı gözlenmiştir. Ancak 14. günden sonra biyogaz üretiminde azalma gözlenmiştir. Ayrıca, inek gübresi ile suyun 1.5:1 karışma oranının en uygun oran olduğu bulunmuştur.

Plaza ve arkadaşlarının 1996 yılında yapmış oldukları çalışmada, Arjantin'deki belediyeye ait katı atıkların kimyasal ve biyolojik olarak özellikleri belirlenmiş ve anaerobik bozunma süresince davranışları incelenmiştir. Bu atıkların C:N:P oranı normal bulunmuştur. Anaerobik sürecin kararlılığı, 18 litrelik kesikli bir reaktörde incelenmiş ve reaktör, 35 ± 1 °C sıcaklıkta tutulmuştur. pH, biyogaz üretimi, alkalinite ve uçucu yağ asit üretimi saptanmıştır. 3. günde % 39 metan içeriği ile 1 L reaktör başına 1.2 L biyogaz üretimi gözlenmiştir. Sonraki günlerde biyogazın bileşimi ve üretimi kararlı hale ulaşmıştır. Organik asit derişimi 8. günde 16200 mg asetikasit/L değerine yükselmiş, 10. günde 13000 mg asetikasit/L değerine hızlıca düşmüştür. Bu seviye sonraki günler süresince korunmuştur.

Han ve arkadaşlarının 1997 yılında yapmış oldukları çalışmada, sıcaklık fazlı iki basamaklı iki tane reaktör sistemi ve tek basamaklı bir sistem kullanmışlardır. Bu çalışmada, çamur ve atık aktif çamur için sıcaklık fazlı sistem ile alışılmış tek basamaklı mezofilik sistemde uçucu katıların yıkımı ve biyogaz üretimi karşılaştırılmıştır. Reaktör sistemlerinin birinci basamağı termofilik (55 °C) sıcaklıkda, ikinci basamakları da mezofilik (35 °C) sıcaklıkda işletilmiştir. Tek basamaklı sistem 35 °C sıcaklıkda işletilmiş ve bu sistemde uçucu katılardaki azalmanın düşük olması, köpük oluşumu ve patojen miktarındaki azalmanın düşük olması gibi problemlerle karşılaşmıştır. Atık aktif çamurun az miktarlarını ekelmesi ile uçucu katıların yıkım hızı azalmıştır. Termofilik anaerobik bozunmada, patojen miktarındaki azalmanın yüksek olduğu ve atık aktif çamur içindeki karmaşık biyolojik maddelerin hidrolizinin arttığı bulunmuştur. Termofilik bozunmada köpük oluşumu da kısmen azalmıştır. İki basamaklı sistemlerde, 55 veya 35 °C'de işletilen tek basamaklı sistemlere göre organik maddedeki ve uçucu katılardaki azalmanın daha yüksek olduğu görülmüştür. Farklı bekleme süreleri için tek basamaklı sistem ile iki basamaklı sistemlerdeki uçucu katıların azalması incelenmiştir. Tek basamaklı

sistemde, uçucu katıların azalma hızı 24. günde % 32'den 40. günde % 47'ye artmıştır. İki basamaklı A sistemi için uçucu katılardaki azalma 14. günde %45'den 28. günde % 50'ye ve B sistemi için 11. günde % 34'den 24. günde %45 değerine artmıştır. Tek basamaklı mezofilik reaktörden ve iki basamaklı sistemin ikinci basamağındaki mezofilik reaktörden elde edilen biyogaz; %65-72 metan, %24-27 karbondioksit ve %2-5 azot içermektedir. İki basamaklı sistemin ilk basamağındaki termofilik reaktörden elde edilen biyogaz; %64-68 metan, %27-30 karbondioksit ve %3-5 azot içermektedir. İki basamaklı sistemde tek basamaklı mezofilik reaktöre göre elde edilen metan üretim hızı yaklaşık olarak %30-100 daha fazladır. Bununla birlikte, her iki sistem için de gram uçucu katılardaki azalma başına metan üretimi yaklaşık olarak 0.5 litre'dir. Birinci termofilik basamaklarda oluşan uçucu yağ asitleri yaklaşık olarak 800-2200 mg/L arasında bulunmuş olup, ikinci mezofilik basamaklarda ve tek basamaklı mezofilik anaerobik bozunma sisteminde oluşan uçucu yağ asitlerinin miktarı yaklaşık olarak 200 mg/L olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, sıcaklık fazlı sistemlerde termofilik bozunmanın avantajları; uçucu katıların bozunma hızının yüksek olması, patojen miktarındaki azalmanın daha yüksek olması ve köpük oluşumunun azalması'dır. Mezofilik bozunmanın avantajları ise, oluşan uçucu yağ asitlerinin miktarının düşük olması ve bozunmuş çamurun kokusunun daha hafif olması'dır.

Mandal ve arkadaşlarının 1997 yılında yapmış oldukları çalışmada, farklı atık maddeleri (farklı hayvan dışkıları, farklı mutfak atıkları, farklı atık çiçekler vb.) kullanılmış ve bunların biyogaz üretim kapasiteleri 37 °C sıcaklıkta karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. 300 mL'lik farklı atık maddelerden hazırlanan bulamaçlar, 90 gün kesikli sistemde fermente olmuştur. Bu sürede farklı hayvan atıkları ile yapılan çalışmada, at dışkısının diğer hayvan dışkılarına göre biyogaz üretim kapasitesinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Farklı hayvan dışkılarının biyogaz üretim kapasitelerinin dereceleri; inek dışkısı< manda dışkısı< hayvan dışkılarının karışımı< deve dışkısı< at dışkısı olarak bulunmuştur. 90 günde inek dışkısı ile karıştırılan mutfak atıklarının biyogaz üretim kapasiteleri karşılaştırıldığında da, inek dışkısı ile karıştırılmış muz kabuğu bulamacının üretim kapasitesinin diğer atıklara göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Farklı mutfak atıklarının gaz üretim kapasite dereceleri

de; portakal kabuğu< mutfak atıklarının karışımı< çay yaprakları< patates kabukları< muz kabukları olarak bulunmuştur. Portakal kabuklarının bu kadar düşük çıkmasının nedeni toksik özelliğinden olabilir. 90 günlük bir bekleme süresinde inek dışkısı ile karıştırılan atık çiçeklerin biyogaz üretim kapasite dereceleri de; ayçiçeği< mevsim çiçeği< atık çiçeklerin karışımı< kadife çiçeği< modar çiçeği olarak bulunmuştur. Tüm gruplar içinde at dışkısını biyogaz üretim kapasitesinin en yüksek olduğu bulunmuştur.

Raynal ve arkadaşlarının 1997 yılında yapmış oldukları çalışmada, sebze katı atıklarının bozunması için uygulanan iki basamaklı fermentasyon sürecinin verimi ve uygulanabilirliği araştırılmıştır. Farklı sebze substratları (patates kabuğu, yeşil salata yaprakları, havuç ile karışmış yeşil bezelye ve elma parçaları) kullanılmıştır. 35 °C'de süreç verimi üzerine pH, yükleme hızı ve hidrolik bekleme süresinin etkisi incelenmiştir. Ortalama değerlerde, elma parçaları hariç diğer substratlarda, sıvılaştırma basamağı boyunca hidroliz verimi %80'in üzerinde olmuştur. Ayrıca, ortalama değerlerle yapılan son çalışmada yükleme hızı için 4 g KOİ L⁻¹gün⁻¹ ve hidrolik bekleme süresi için 17 gün değerine yakın değerde çalışılmış ve tüm organik maddenin uzaklaşması %87 olarak bulunmuştur. Birinci deneyde, 4 g KOİ L⁻¹gün⁻¹ sabit besleme hızında hidroliz verimi üzerine pH'nın etkisi substratın seyreltilmesi ile sağlanarak çalışılmıştır. pH değeri 6.5'de yapılan ilk testte, metan fermentasyonunun inhibisyonundan dolayı dört hidrolitik reaktörde de hidroliz uygun olmamıştır. Burada, uçucu yağ asitleri hızlıca azalmış ve pH artmasına yol açmıştır. Metan fermentasyonunun inhibisyonundan sonra, pH 5.5 değeri elde edilmiştir. İkinci deneyde, birinci deneydeki pH ve bekleme süreleri sabit tutularak reaktörün performansı üzerine substrat seyrelmesinin azalmasının birinci deneye göre artan yükleme hızlarına etkisi incelenmiştir. Son deneyde substrat seyrelmesinin azalması ile yükleme hızı artmıştır. Fakat buradaki problem, patates ve salata atıkları için oluşan bozunma ortamında karıştırma ve pompalamadaki karşılaşılan zorluk olmuştur. Patates kabukları ile yapılan birinci deney, pH 5.5 ve yükleme 4 g KOİ L⁻¹gün⁻¹ hızında başlatılmıştır. Metan fermentasyonu inhibe olmuş ve uçucu yağ asitleri 11.47 g/L maksimum değerine ulaşmıştır. Biyogaz içeriği %23 metan ve %75 karbondioksit olarak bulunmuştur. Bu da metanojenik aktivitenin düşük olduğunu

göstermektedir. Hidroliz hızı $1.62 \text{ gpKOİL}^{-1}\text{gün}^{-1}$ ve hidroliz verimi %77.7 olarak bulunmuştur. İkinci çalışma süresince, asidifikasyon hızında %11, hidroliz veriminde %13, uçucu yağ asit konsantrasyonunda %79, yükleme hızında %60 artış olmuş ve KOİ'nin azalması %38.1 olarak bulunmuştur.

Hammad ve arkadaşlarının 1998 yılında yapmış oldukları çalışmada, metan üretimi için farklı hayvan gübreleri kullanılmıştır. Üretilen biyogaz içindeki metan yüzdesi %57-65 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artması ile biyogaz miktarının ve metan yüzdesinin arttığı görülmüştür. 17°C 'nin altındaki sıcaklıklarda ve 38°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda gaz üretiminde azalma gözlenmiştir. Tüm atık çeşitleri için optimum sıcaklık yaklaşık olarak 35°C olarak bulunmuştur. Sonuçlarda, metan üretimi için sığır gübresinin en iyi hayvan atığı ve zeytin ürünü atıkların en iyi atık olduğu bulunmuştur. Biyogaz üretim verimi yüksek olan bazı atıklardan elde edilen biyogazın metan yüzdesinin düşük olduğu saptanmıştır. Buna C/N oranının etki ettiği düşünülebilir.

Iglesias ve arkadaşlarının 1999 yılında yapmış oldukları çalışmada, şehirselle katı atıklar kullanılmış ve deneyler, $36 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de ışık geçirmeyen mat bir reaktörde yapılmıştır. Çalışma üç basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta, şehirselle katı atığın $48.5 \text{ kg}'ı$ pilot tesise konulmuştur (1. hücre). Atığın bozunma fazları izlenmiş ve metanojenik fazın 264 gün sonra oluştuğu saptanmıştır. İkinci basamakta, birinci basamakta bozunmuş olan atığın üzerine 66 kg. yeni şehirselle atık eklenmiştir (2. hücre). Beş ay sonra, biyogaz üretimi tekrar minimum olduğu zaman çalışmanın bu basamağı da sonlanmıştır. Üçüncü basamakta, önceki iki basamakta bozunmuş olan atığın üzerine 59 kg. yeni şehirselle atık eklenmiştir (3. hücre). İkinci ve üçüncü basamakta, atık daha hızlı bozunmuş ve metanojenik faz daha erken oluşmuştur. İkinci basamakta 20 günde %55 CH_4 , üçüncü basamakta 30 günde %50 CH_4 değerine ulaşılmıştır. Süzüntü her üç hücrede de farklı bileşimdedir. Bileşimler arasındaki en büyük fark birinci ile diğer iki hücre arasındadır. Birinci hücrede başlangıçta süzüntünün KOİ'si çok yüksektir. KOİ değeri, 150 gün içinde yaklaşık olarak $40 \text{ g O}_2/\text{L}$ değerine kadar hızla azalmıştır.

KOİ değeri, 264. güne kadar kararlı bir halde kaldıktan sonra, 375. güne kadar yaklaşık olarak 2 g O₂/L seviyesine düşmüştür. İkinci hücrede, başlangıçtaki KOİ değeri yaklaşık olarak 23 g O₂/L olup, deneyin sonunda yaklaşık olarak 1.5 g O₂/L değerine düşmüştür. Üçüncü hücrede, başlangıçta 9 g O₂/L olan KOİ değeri deneyin sonunda ikinci hücrenin değerine düşmüştür. Üç hücrede de başlangıç KOİ değerleri oldukça farklı olmasına rağmen son değerler hemen hemen aynıdır. Ancak, birinci hücrede son değere gelme süresi diğer ikisinden uzundur. Son KOİ değerleri süzüntüdeki çözünemeyen organik maddelere karşılık gelmektedir. Her üç hücrede üretilen süzüntüdeki uçucu yağ asitlerinin derişimi, KOİ dekine benzer davranış göstermektedir. Süzüntünün pH değeri, hücrelerdeki uçucu yağ asidi değerleri ile orantılıdır. İkinci ve üçüncü hücrede, süzüntüdeki yağ asidi derişimlerinin düşük olmasından dolayı pH değeri nötrale yakın bir değerdir. Birinci hücrede, güçlü asidik değerlerden dolayı pH değeri deney süresince farklılık göstermiştir. 40-300 gün arasında pH 5.5-6.5 arasında değişmektedir. Birinci hücrede alkalinite deneyin başlangıcında yüksek olup yaklaşık değeri 14 g/L iken yaklaşık olarak 5 g/L değerine kadar düşmüştür. İkinci hücrede alkalinite 8.77 - 6.5 g/L arasında ve üçüncü hücrede 12.64-6.86 g/L arasında değişmiştir.

Rao ve arkadaşlarının 2000 yılında yapmış oldukları çalışmada, 240 gün boyunca oda sıcaklığı şartları altında (26 ± 4 °C) şehrsel atıkların kesikli fermentasyonunu incelemişlerdir. Şehrsel atığın teorik biyogaz üretim potansiyeli, 0.661 m³/kg uçucu katı olarak bulunmuştur. Şehrsel atıktan ve diğer katı atık tiplerinden elde edilen deneysel ve teorik gaz verimleri karşılaştırılmıştır. 2 L'lik aynı hacimde ve aynı toplam katı derişiminde (32.4 g/L) beş tane biyoreaktör kullanılmıştır. İlk dört reaktör şehrsel atıkla, beşinci reaktör de sığır gübresi ile beslenmiştir. Teorik biyolojik olarak bozunabilen substrat derişimi ve teorik biyogaz üretimi için matematiksel model geliştirilmiştir. Teorik biyoenerji verimi, substratın teorik anaerobik biyolojik bozunabilirliği ve tüm biyoprosesin dönüşüm verimi sırasıyla 18.145 kJ/kg uçucu katı, 89.79 ve % 95.44 olarak bulunmuştur. Substratdaki toplam uçucu maddelerin dönüşümü % 76.26 ve toplam biyogaz verimi 0.564 m³/kg uçucu katı olarak bulunmuştur. Şehrsel çöpten kg kuru madde başına elde edilen toplam biyogaz verimi 0.5 m³ ve biyogazın ortalama metan içeriği %70 (hacimce) olarak

bulunmuştur. Şehirsel atıklardan elde edilen biyogaz verimi ve biyogazın metan içeriği meyve ve sebze atığı, tarımsal atıklar ve sığır gübresinin substrat olarak kullanıldığı diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve biyogazın metan içeriğinin en yüksek şehirsel atıklarda çıktığı görülmüştür. En yüksek biyogaz veriminin tarımsal atıklarda, en düşük verimin ise sığır gübresinde çıktığı görülmüştür. Şehirsel atıklardan elde edilen biyoenerji verimi 27.452 kJ/m^3 biyogaz ve toplam biyogaz verimi de $0.500 \text{ m}^3/\text{kg}$ toplam katı olarak bulunmuştur. Elde edilen biyogaz verimi sığır gübresinden daha yüksek çıkmıştır. Sonuç olarak şehirsel atığın biyogazlaştırma işlemi için yüksek potansiyelli bir biyoenerji kaynağı olduğu görülmüştür.

Kalia ve arkadaşlarının 2000 yılında yapmış oldukları çalışmada, mezofilik ve termofilik şartlar altında muz kabuğunun iki aşamalı anaerobik bozunması çalışılmıştır. Her iki sıcaklık aralığında ve farklı substrat derişimlerinde biyogaz verimleri ve metan verimleri karşılaştırılmıştır. Mezofilik şartlar altındaki biyogaz verimi, %2-4 toplam katı beslemesi için $267\text{-}271 \text{ L/kg}$ toplam katı beslemesi; termofilik şartlar altındaki biyogaz verimi, %2-8 toplam katı beslemesi için $212\text{-}229 \text{ L/kg}$ toplam katı beslemesi olarak bulunmasına rağmen, termofilik şartlardaki bozunma hızı mezofilik şartlardakine göre 2.4 kat daha hızlı olduğu saptanmıştır. Metan veriminin her iki sıcaklık aralığında da %2 toplam katı beslemesi için maksimum olduğu bulunmuştur. Muz kabuğu bulamacında toplam katı derişimi arttığında biyogaz verimi %40-50 azalmaktadır. Termofilik şartlar altındaki metan veriminin mezofilik şartlardakine göre %13-16 daha az olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, inkübasyon periyodu termofilik şartlarda 24 gün olmasına karşılık mezofilik fermentasyon için maksimum biyolojik bozunma süresi 57 gündür. Biyogazın metan içeriğinin %59-79 arasında olduğu görülmüştür. Organik katılarda %45-50 azalma ve KOİ'de %40-55 azalma gözlenmiştir. Muz kabuğu %15 lignin içermektedir. Muz kabuğu lifli yapısından dolayısıyla metan üretimi için çok uygun değildir. Buna rağmen, bu çalışmada ligno selülozik lifli atık maddelerin biyolojik olarak ayrışabileceği görülmektedir. Bu da ön işlemler ve sıcaklık çalışmalarından kaynaklanmış olabilir.

Sharma ve arkadaşlarının 2000 yılında yapmış oldukları çalışmada, substrat olarak sebze ve meyva atıkları kullanılmış ve anaerobik bozunmanın daha etkin olması için aktif çamur ile karıştırılmışlardır. Bu çalışmada, farklı besleme hızları ve farklı hidrolik bekleme sürelerinde sürecin verimi incelenmiştir. Deneyler süresince sıcaklık 37 ± 4 °C'de sabit tutulmuştur. Toplam uçucu yağ asitleri için reaktör boyunca farklı değerler kaydedilmiştir. Reaktörün üst kısmından alt kısmına doğru uçucu yağ asitlerinin derişiminin azaldığı görülmüştür. pH reaktör boyunca sabittir. Proses süresince üretilen organik asitlerin tampon oluşturması nedeniyle alkalinite de reaktör boyunca değişim gözlenmemiştir. Reaktör içerisinde toplam katılarda da başlangıç periyodu süresince herhangi bir heterojen dağılım gözlenmemiştir. Başlangıç periyodu süresince hidrolik bekleme süresi (reaktör içinde substratın kalma süresi) 33.7 gündür. Reaktör, yatışkın koşullara ulaştığı zaman (biyogazın bileşimi ve günlük üretim sabit olduğu zaman) iki bekleme süresinde (sırasıyla 33.7gün ve 22.5 gün) çalışılmıştır. Besleme karışımı ve aktif çamurun her ikisinin de toplam katı derişiminde bir azalma kaydedilmiştir. İşletme süresince toplam katılardaki azalma, uçucu katıların biyolojik bozunmasına bağlıdır. Besleme stoğundaki ve aktif çamurdaki KOİ derişimleri, yapılan çalışmalar süresince farklılıklar göstermiştir. Substrat metabolizmasında bakteriyel nüfusun performansının artması nedeniyle, yatışkın hal boyunca uçucu katılarda ve toplam KOİ'de oldukça yüksek azalma kaydedilmiştir. Yatışkın şartlar altında yapılan iki çalışma için uçucu katılarda ve KOİ'de farklı değerler kaydedilmiştir. Bekleme süresi arttıkça substrat daha fazla bozunacağı için uçucu katılardaki ve KOİ'deki azalmalar daha yüksek çıkmıştır. Aynı bekleme sürelerinde farklı deneysel periyotlar süresince günlük gaz üretimleri karşılaştırılmıştır. Başlangıç periyodunda aynı bekleme süresinde CO₂ ile CH₄ karşılaştırıldığında CO₂'de daha az artış gözlenmiştir. Bekleme süresinin azalması ile günlük metan ve biyogaz üretimi artmıştır. Bunun nedeni, bu parametreler reaktöre günlük beslenen substratın miktarı ile sınırlanmışlardır. Kısa bekleme süresinde zaman kısıtlayıcı olduğu için gaz üretimi daha düşük olmaktadır. Uzun bekleme süresinde (33.7 gün), reaktöre beslenen uçucu katı kütlesi başma biyogaz üretimi kısa bekleme süresine(22.5 gün) nazaran daha yüksektir. Bununla beraber bekleme süresinin kısılması metan

veriminde bir azalmaya yol açmaz. Bu yüzden ekonomik olması dolayısı ile de süreç kısa bekleme süresinde işletilebilir.

Tekin ve arkadaşlarının 2000 yılında yapmış oldukları çalışmada, substrat olarak zeytin yaprağı kullanılmıştır. 37 °C'de 1 L'lik çalışma hacimli anaerobik reaktörler kullanılarak su ile zeytin yaprağı karışımı ile elde edilen bulamaçdan biyogaz üretimi araştırılmıştır. Yerel atık gömme alanlarından elde edilmiş olan kültür, başlangıçta 37 °C sıcaklıkta 10 gün içinde %10 katı içeren bulamaca uyarlanmıştır. Daha sonra, kesikli ve yarı sürekli çalışan reaktörlerde anaerobik şartlar altında bozunmaları sağlanmıştır. Biyogaz üretim hızı, yarı sürekli bozunma periyodu süresince hidrolik bekleme süresi ve bulamaç içindeki toplam katı derişimlerdeki değışimler ile tanımlanmıştır. Kesikli anaerobik bozunmada, %5, 10 ve 15 toplam katı derişimlerinde çalışılmıştır. Toplam biyogaz üretim hızı ve gazın bileşimi günlük kaydedilmiştir. Yarı sürekli anaerobik bozunmada, iki tane deney seti oluşturulmuştur. Birinci sette, bekleme süreleri değıştirilerek toplam katı içeriğı %10'da tutulmuştur. İkinci deney seti de, kesikli çalışmada tanımlanan benzer bulamaç hacimleri ile toplam katı içeriğı değıştirilerek 30 günlük sabit bekleme süresinde yürütölmüştür. Bozunmanın ilk 10 gününden sonra, 25. güne kadar metan üretimi üstel olarak artmış ve duraklama fazına ulaşmıştır. Bulamacın pH'ı başlangıç değeri olan 6.0'dan maksimum metan üretim hızında 7.0-7.5'e yükselmiştir. Metan üretim hızı ve biyogazın bileşimi, kesikli bozunma süresince herbir toplam katı içeriğı için zamanın bir fonksiyonu olarak belirtilmiş ve en yüksek ürtetim hızı ile metan içeriğinin en düşük derişimdeki substrat bulamacından (%5) elde edildiğı görölmüştür. Yarı sürekli çalışan sistemde yapılan iki deney setinde toplam katı ve bekleme süesi işletme parametreleri optimize edilmiştir. Bozunma süresince her iki sette de pH değeri 7.0 civarında sabit tutulmuştur. Biyogaz bileşimi ve üretim hızı üzerine başlangıç substrat derişiminin ve hidrolik bekleme süresinin etkisi incelenmiştir. Maksimum hız, günde L reaktör hacmi başına 0.70 L biyogaz olarak bulunmuştur. Bu da, reaktöre eklenen g kimyasal oksijen ihtiyacı başına 0.08 L biyogaz verimi ile %10 toplam katı ve 20 günlük hidrolik bekleme süresine karşılık gelmektedir. Maksimum metan içeriğı, yarı sürekli bozunma süresince %10 toplam katı ve 20 günlük bekleme süresinde yaklaşık olarak %80 olarak

bulunmuştur. Kesikli ve yarı sürekli çalışmaların her ikisi için de elde edilen biyogazın metan içeriği, sonuç olarak %75-80 arasında bulunmuştur.

Özkaya ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarında, İstanbul'un üç tane atık aktarım bölgesinden alınan şehrsel katı atık örneklerinin biyokimyasal metan potansiyellerinin ölçülmesi, üretilen metan veriminin ölçülmesi ve 1 g. KOİ uzaklaşması ile metan üretimi arasındaki ilişkinin saptanması amaçlanmıştır. Şehrsel katı atığın 1 gramının (kuru ağırlık) metan potansiyeli organik kısmına biyokimyasal metan potansiyeli testinin uygulanması ile elde edilmiştir. Halkalı, Yenibosna ve Baruthane transfer bölgelerinden alınan katı atık örneğinin 10 gramı (kuru ağırlık) için metan üretim hızları bulunmuştur. Baruthane, Halkalı ve Yenibosna transfer bölgelerinden alınan katı atığın 10 gramı için metan üretimi sırasıyla 2.57, 3.31 ve 3.72 olarak bulunmuştur. KOİ uzaklaşması birinci mertebe kinetiğe uymaktadır. 1 g. KOİ uzaklaşması için gerekli olan metan üretim hızında eğimler Baruthane, Halkalı ve Yenibosna aktarım bölgeleri için sırasıyla 260, 340 ve 354 mL olarak bulunmuştur. Odayeri atık gömme sahasında toplanmış katı atıkların organik kısmının biyokimyasal metan potansiyeli yaklaşık 320 mL CH₄/g. kuru katı atık olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre İstanbul'un katı atıklarından günde $1.1 \cdot 10^6$ m³ CH₄ üretilebileceği görülmüştür.

Sosnowski ve arkadaşlarının 2002 yılında yapmış oldukları çalışmada, lağım suyu çamuru ve evsel katı atığın organik kısmı substrat olarak kullanılmıştır. Substratların termofilik ve mezofilik şartlar altında eş fermentasyonunun etkileri araştırılmıştır. Eş fermentasyonun; potansiyel toksik bileşenlerin azalması, besinlerin dengesinin düzenlenmesi, mikroorganizmalarının kötü etkilerinin azalması, çözünebilir organik maddenin yükünün artması, biyogaz veriminin artması, hijyenik stabilizasyon ve süreç termofilik şartlar altında çalışırken bozunma hızının artması gibi üstünlükleri vardır. Birinci deneyde ilk çamur ve aktif çamur 40 dm³'lük bir biyoreaktöre beslenmiş ve termofilik olarak işletilmiştir. İkinci eş fermentasyon deneyi, benzer biyoreaktörde lağım suyu çamuru (%75) ve evsel katı atığın organik kesrinin (%25) bir karışımı ile yürütülmüştür. Diğer üç deneyde (3 ve 4, 5) termofilik (56 °C) ve mezofilik (36°C) şartlar altındaki metan fermentasyonu sürekli karıştırmalı tank

biyoreaktörde çalışılmıştır. Üçüncü deneyde substrat olarak sadece evsel katı atığın organik kısmı, dördüncü deneyde lağım suyu çamuru ve beşinci deneyde lağım suyu çamuru ve evsel katı atığın organik kısmının bir karışımı kullanılmıştır. Tüm deneylerde biyogaz içeriği ve verimliliği, pH, toplam çözünmüş ve uçucu katılar, çamur ve evsel katı atığın organik kısmının elementel analizi (C, H, N, S), toplam organik karbon, toplam alkalinite ve uçucu yağ içeriği saptanmıştır. Lağım suyu çamuru ve evsel katı atığın organik kısmının elementel analizi karşılaştırılmış ve çamurdaki azot içeriği evsel katı atığın organik kısmından daha yüksek çıkmıştır. Bundan dolayı eş fermentasyonun metan verimine etki ettiği görülmüştür. Biyogaz içindeki metan içeriği yaklaşık %60 olarak bulunmuştur. Biyogaz verimliliği, 0.4-0.6 dm³ /g. uçucu katı olarak bulunmuştur. Lağım suyu çamurunun bozunmasının ilk basamağında oluşan biyogaz hacmi, lağım suyu ve evsel katı atığın organik kısmının karışımından oluşan biyogaz hacminden daha yüksek bulunmuştur. Bozunmanın iki hafta sonrasında her ikisinde de oluşan biyogaz üretimi eşit olmuştur. Sonunda, lağım suyu çamuru ve evsel katı atığın organik kısmının karışımından üretilen biyogaz hacmi, sadece lağım suyu çamuru kullanılarakınkinin yaklaşık olarak iki katına ulaşmıştır. İkinci deneyde, besleme stoğundaki çözünebilir organik maddenin fazla yüklenmesinden dolayı, fazla miktarda biyogaz üretilmiş olabilir. Biyogaz içindeki metan içeriği de bu periyot içerisinde asidojenik fazda %15'den %75'e (hacimce) artmıştır. Karbondioksit içeriği de %80'den %20'ye (hacimce) azalmıştır. Evsel katı atığın organik kısmı için elde edilen teorik metan verimi (0.300 gCH₄/g.uçucu katı), lağım suyu için elde edilen verimden (0.242-0.273 gCH₄/g.uçucu katı) daha yüksek bulunmuştur. Lağım suyu çamuru ve evsel katı atıkların organik kısmının karışımından elde edilen teorik metan verimi (0.288 gCH₄/g.uçucu katı), sadece lağım suyu çamuru kullanıldığındaki verimden çok az yüksek bulunmuştur.

4 MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Deneylerde Kullanılan Katı Atıkların Bileşimi ve Özellikleri

Çalışmada kullanılan hammadde, yemek atığı ve anaerobik özümleyici karışımıdır. Yemekhane atıkları, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi yemekhanesinden ve anaerobik özümleyici ise, ASKİ'nin arıtma tesisi laboratuvarlarından sağlanmıştır. Arıtma işleminden elde edilen çamurun septik koşullar oluşmasının engellenmesi, patojen miktarının ortadan kaldırılması ve eldeki çamurun hacminin azaltılması amacı ile çamura anaerobik özümleme (anaerobic digestion) uygulanır. Yemek atıklarının ve bu koşullar altındaki anaerobik özümleyicinin özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Yemek atığı ve anaerobik özümleyicinin özellikleri

	Yemek atığı	Anaerobik özümleyici
Katı madde içeriği, %	26,80	3,70
Uçucu katı madde içeriği, % (katı bazda)	95,30	45,0
Karbon içeriği, % (katı bazda)	31,20	-
mg NH ₃ -N/kg	7636,36	-
mg TKN/kg	10181,8	-
mg Org.-N/kg	2545,44	-
C/N oranı	30,65	-
KOİ, mg O ₂ /l. g katı	2727,27	-
pH	6,75	7,30
Asetik asit miktarı, mg/ g katı	25,09	-

Deneylerde Kullanılan Aletler

- Sıcaklık denetimi ve karıştırma; Çalkalamalı su banyosu (Şimşek Laborteknik)
- pH ölçümü; pH metre (NEL markalı pH 900 model)
- Gaz analizi; (Autofim markalı, Gas monitoring flame ionization monitor type 47720, Telegan)

4.2 Yemek Atığının Hazırlanması

Bu çalışmada, hammadde olarak yemek atığı kullanılmıştır. Yemek atıkları, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi yemekhanesinden sağlanmıştır. Ortalama bir bileşim elde etmek üzere bir hafta boyunca her gün atıklar toplanmış ve toplanan atıklar deneyler başlayıncaya kadar derin dondurucuda saklanmıştır.

Atıklar, parçalayıcıdan geçirilmeden önce kemik ve çekirdek gibi sert ve homojenliği bozacak kısımları çıkartılmıştır. Deneylerde kullanılmak üzere yemek atıkları, parçalayıcıdan geçirilerek belli bir parçacık büyüklüğüne getirilmiş ve çok iyi bir şekilde karıştırılarak homojen olması sağlanmıştır. Atıkların parçalayıcıdan geçirildikten sonraki görüntüsü Şekil 4.1'de görülmektedir. Homojen hale getirilen atık kümesi 3.150 mm çaplı elekten geçirilmiştir. Box- Wilson deneysel tasarım yöntemine göre belirlenen atık miktarları, homojenlik sağlamak üzere atık kümesinin her yerinden alınarak erlenlere koyulmuştur. Erlenlerde belirlenen katı madde oranlarının sağlanması için, gerekli olan su miktarları da erlenlere eklenmiş ve iyice karıştırılarak bulamaç haline gelmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.1. Yemek atıklarının parçalayıcıdan geçirildikten sonraki görüntüsü



Şekil 4.2. Yemek atıklarının anaerobik arıtmadan sonraki görüntüsü

4.3 Deney Düzenneği

4.3.1 Reaktör

Deneylerde, herbiri 250 mL hacimli 20 tane cam reaktör kullanılmış ve kesikli sistemde çalışılmıştır (Şekil 4.3).

Anaerobik özümleyici içerisindeki metan üreten bakteriler, sıcaklığa olduğu kadar ışığa karşıda duyarlıdır. Ön çalışmalarda yaptığımız gözlemlerimizde, akşamları daha fazla gaz hacmi oluşması bunu doğrulamaktadır. Bu yüzden, reaktörlerin dış yüzeyi siyah cam boyasıyla boyanmış ve 3 saat 105 °C sıcaklıktaki etüvde tutularak boyanın daha dayanıklı olması sağlanmıştır.

Anaerobik şartların sağlanması için, organik katı atıklar reaktörlere yerleştirildikten sonra reaktörlerin ağzı kapatılarak hava girişi engellenmiştir.

4.3.2 Bağlantı elemanları

Reaktörlerin gaz toplama bütretlerine ve gaz toplama bütretlerinin seviye şişelerine bağlantısını sağlamak üzere silikon-kauçuk hortumlar kullanılmıştır. Daha dayanıklı olması ve sızma yapmaması gibi nedenlerden dolayı, silikon-kauçuk hortum tercih edilmiştir. Hortumların, tüm deney sisteminde eşit uzunlukta olması sağlanmıştır.

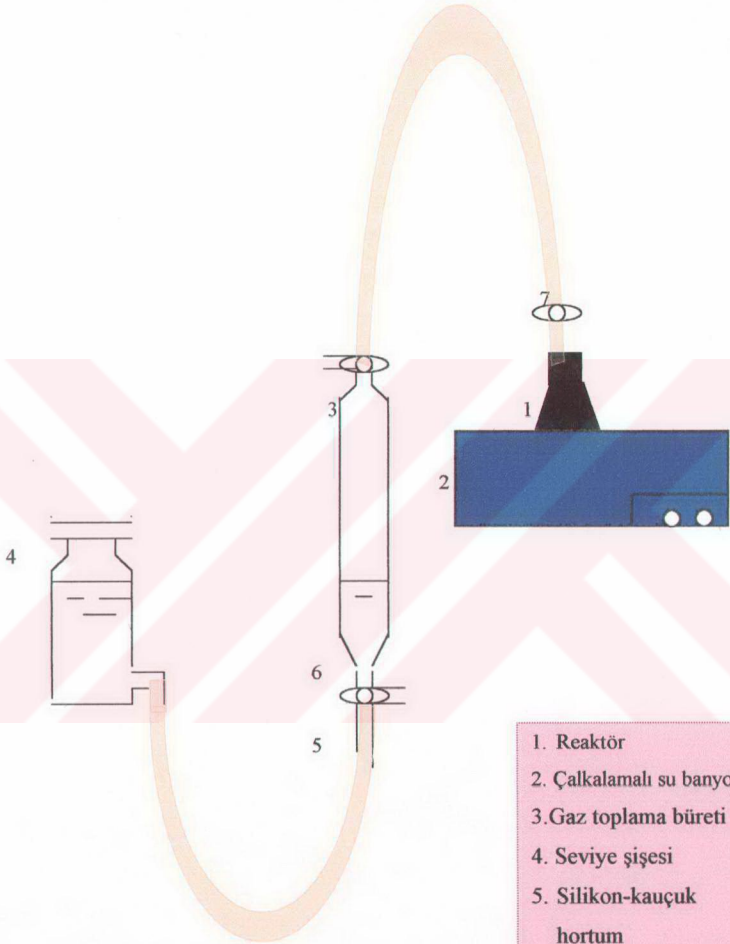
Deneylerde; örnek alınması, gerektiği durumlarda ortama anaerobik özümleyici eklenmesi ve ortamın pH'ının ölçülmesi sırasında, ortamda oluşan gazın sistemden uzaklaşmaması için reaktör çıkışlarına iki yollu musluk koyulmuştur. Ayrıca, hem gaz toplama bütretlerinin seviyelerinin ayarlanması ve hem de bütretlerden analiz için gazların alınmasını sağlamak üzere bütretlerin alt ve üst çıkışına birer tane üç yollu musluk koyulmuştur (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Deney Düzenegi

4.3.3 Gaz toplama sistemi

Atıkların anaerobik arıtımı süresince oluşan gazın toplanması için, 1 L hacimli dereceli bütretler kullanılmıştır. Bütretlerin içine yer değiştirme sıvısı olarak civa kullanılabilir. Ancak civa pahalı bir madde olduğu için gazın toplanması için bütret içinde, sulu $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 'in doymuş çözeltisi kullanılmıştır (Standart Methods). Hortumlar aracılığı ile bütrete gelen gaz, bu çözelti doymuş olduğu için çözelti içerisinde çözünmeyip, çözeltinin üst kısmında toplanmaktadır. Seviye şişesinin aşağı-yukarı hareketi ile de bütrete gelen gazın hacmi okunmuştur. Gaz toplama düzeni, Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



1. Reaktör
2. Çalkalamalı su banyosu
3. Gaz toplama büreti
4. Seviye şişesi
5. Silikon-kauçuk hortum
6. Üç yollu musluk
7. İki yollu musluk

Şekil 4.4. Deney düzeneği

4.4 Deneysel Parametrelerin Belirlenmesi

Çalışmada; biyogaz üretimi, KOİ'deki % azalma ve asetik asit üretim hızına pH , katı madde oranı ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve deneyler, Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre tasarlanarak Essential Regression İstatistiksel paket programı ile bu parametrelerin optimum değerleri bulunmuştur. Ön çalışmalardaki elde edilen değerlerle literatür değerleri karşılaştırılarak sıcaklık, pH ve katı madde oranı için çalışma aralıkları belirlenmiştir.

4.4.1 Sıcaklık

Mikroorganizmaların büyüme hızları sıcaklığa bağlı olduğu için, metan üreten bakteriler sıcaklıktan oldukça etkilenirler. Bu yüzden bu çalışmada, sıcaklık parametre olarak seçilmiştir. Literatür çalışmaları ve ön çalışmalar doğrultusunda 34°C-38°C sıcaklık aralığında çalışılarak, mezofilik şartlar sağlanmıştır. Deneylerde sıcaklık denetimi sağlamak için sıcak su banyosu ve sıcaklık denetimli manyetik karıştırıcı kullanılarak, sıcaklık mezofilik şartlarda tutulmuştur (Şekil 4.5).

4.4.2 pH

Anaerobik fermentasyonu kontrol eden en önemli faktörlerden birisi de ortam pH'dır. Sürecin gelişimi açısından pH'ın optimum koşullarda tutulması önemlidir. Bu yüzden çalışmalarımızda, pH da bir parametre olarak seçilmiştir. Literatür çalışmaları ve ön çalışmalar doğrultusunda pH-6,0-7,0 aralığında çalışılmıştır. Deneyler sırasında pH ölçümleri, NEL markalı pH 900 model bir pH metre kullanılarak sağlanmıştır. Deneylerde, ilk saatlerde pH çok hızlı bir şekilde düştüğü için aktiviteyi düşürmektedir. Bu yüzden birinci saatte reaktörlere sitrik asit tampon çözeltisi eklenmiştir.

Sitrik asit tampon çözeltisi: 1 M sitrik asit çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiden 5'er mL alınıp 1 M NaOH ile her bir deney örneği için istenen pH'lara ayarlanır.

4.4.3 Katı madde oranı

Biyogaz üretiminde kullanılan organik atıkların katı madde içerikleri, optimum biyogaz üretimini ve biyogaz içerisindeki metan yüzdesini büyük oranda etkilemektedir. Bu yüzden katı madde oranı da bir parametre olarak seçilmiştir. Yine katı madde oranı da literatür çalışmaları ve yaptığımız ön çalışmalardan yararlanılarak % 7-11 aralığında seçilmiştir.

4.4.4 Bekleme süresi

Dört günlük bir bekleme süresinde çalışılmıştır. Dört günlük bir bekleme süresinde çalışmamızın nedeni; ilk yirmi dört saatte aktivitenin yüksek olması, birinci günden dördüncü güne kadar aktivitenin yavaşlaması ve dördüncü günden sonra da aktivitenin tamamen durmasıdır.

4.4.5 Karıştırma

Deneylerde, pH denetimi yapıldığı için, sürekli karıştırma yapılmasıyla sistemde oksijen aktarımının artması nedeniyle sürekli karıştırma yerine periyodik karıştırma yapılmıştır. Periyodik karıştırma da, reaktörün üst kısımlarında birikimi engellemek ve gazın hortumlara iletimini sağlamak için pH denetimlerinden önce 5-10 dakika karıştırma yapılmıştır. Karıştırma işlemi için çalkalamalı sıcak su banyosu kullanılmıştır.

4.4.6 Parçacık büyüklüğü

Deneylerde kullanılmak üzere yemek atıkları, parçalayıcıdan geçirilerek belli bir parçacık büyüklüğüne getirilmiş ve çok iyi bir şekilde karıştırılarak homojen olması sağlanmıştır. Homojen hale getirilen atık kümesi 3.150 mm çaplı elekten geçirilmiştir.

4.5 Analiz Yöntemleri

Analizler Standart Metod'lara göre yapılmıştır (Standart Methods For The Examination of Water and Waste Water, 1989) .

4.5.1. Deneylerde izlenen parametreler

1. Toplam katılar
2. Toplam uçucu katılar
3. Toplam sabit katılar
4. Toplam organik karbon (TOK)
5. pH ve Alkalinite
6. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)
7. Amonyak azotu
8. Organik azot
9. Asetik asit tayini
10. Biyogaz

4.5.1.1 Toplam katılar

Bir tartım şişesi alınır, duyarlı terazide tartılır ve darası kaydedilir. Tartım şişesi sabit tartıma gelinceye kadar 103°C – 105°C de etüvde tutulur. Desikatörde 20 dakika soğutulur ve tekrar duyarlı terazide tartılır ve darası kaydedilir. Yemek atığının iki ayrı noktasından atık örneği alınarak tartım şişesine koyulur ve tekrar tartılır. Bulunan tartımdan dara çıkartılarak örnek ağırlığı (Ör1) bulunur. Katı madde içeriğini belirlemek için tartım şişesi, 103°C – 105°C de 24 saat etüvde tutulur. Tartım şişesi etüvden alınarak desikatörde 20 dakika soğutulur ve daha sonra tekrar tartılır. Bu değerden dara çıkartılarak örnek ağırlığı (Ör2) hesaplanır. Aşağıda yazılı olan formüle göre katı madde içeriği hesaplanır.

$$\% \text{ KM} = 100 - [(Ör1 - Ör2) / Ör1] * 100$$

Burada;

Ör1 : İlk tartım (örnek), gr.

Ör2: Son tartım (örnek, etüvden sonra), gr.

% KM: Katı madde içeriği

4.5.1.2 Toplam uçucu katılar (Organik madde içeriği)

Bir porselen kroze alınır, duyarlı terazide tartılır ve darası kaydedilir. Porselen kroze sabit tartıma getirilmek için 550 °C-600 °C' de fırında tutulur. Daha önce etüvde kurutulmuş yemek atığının iki ayrı noktasından atık örneği alınarak porselen kroze koyulur. Tekrar tartılır ve yapılan tartımdan dara çıkartılarak örneğin ağırlığı (Ör1) hesaplanır. Porselen krezeler 550 °C-600 °C' de 3 saat süre ile fırında tutulur. Daha sonra krezeler fırından çıkartılarak desikatörde 20 dakika süre ile soğutulur ve daha sonra tartılır. Bulunan tartım sonucundan dara çıkartılarak örnek ağırlığı (Ör2) hesaplanır. Ör2 değeri, inorganik madde içeriğini verir. Ör1 ile Ör2 arasındaki fark ise organik madde içeriğidir.

$$\%Om: [(Ör1-Ör2) / Ör1]*100$$

Burada;

Ör1 : İlk tartım (örnek), gr.

Ör2: Son tartım (örnek, fırından sonra), gr.

%Om: Organik madde içeriği (%)

4.5.1.3 Toplam sabit katılar (İnorganik madde içeriği)

Fırında yakıldıktan sonra porselen kroze kalan kısım, toplam sabit katıları göstermektedir.

$$\%İm = [Ör2 / Ör1]*100$$

Burada;

Ör1 : İlk tartım (örnek), gr.

Ör2: Son tartım (örnek, fırından sonra), gr.

%İm: İnorganik madde içeriği, (%)

4.5.1.4 Toplam organik karbon içeriği

Organik madde muhtevsından karbon içeriğine geçmek için korelasyon katsayısı $R^2=0,82$ olan bir regresyon denklemi kullanılır (Bayrakçeken, 1997).

$$C_t = 3,2 \sqrt{O_m}$$

C_t: Toplam karbon içeriği, %

O_m: Organik madde içeriği, %

4.5.1.5 pH

Deneyler sırasında pH denetimi, NEL markalı pH 900 model bir pH metre kullanılarak sağlanmıştır.

4.5.1.6 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), örneğin organik madde içeriğine eşdeğer oksijen miktarının bir ölçüsüdür. Organik madde içeren örnek, kromik ve sülfürik asidin kaynayan bir karışımı ile yükseltgenir. Örnek, kuvvetli asit çözeltisinde aşırı potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile işleme sokulur. Örnek içerisindeki organik madde, eşdeğer miktarda $K_2Cr_2O_7$ ' yi tüketir. Tüklenen $K_2Cr_2O_7$ ' nin miktarının (organik madde miktarının) belirlenmesi için, artan $K_2Cr_2O_7$ demir-2-amonyum sülfat (DAS) ile titre edilir. Böylece, oksitlenebilen organik maddeye eşdeğer oksijen miktarı hesaplanır. Organik maddenin oksijeni tüketme süresi yaklaşık olarak 2 saattir.

Deneyde kullanılan aletler

1. Geri soğutucu
2. 500 ml balon
3. Yeterli güce sahip ceketli ısıtıcı

Deneyde kullanılan reaktifler

1. Standart potasyum dikromat reaktifi, 0,0417 M : 2 saat süre ile 103°C' de önceden kurutulmuş primer standart 12,259 gram $K_2Cr_2O_7$ saf suda çözülür ve 1000 ml'ye seyreltilir.
2. Sülfürik asit reaktifi: 5,5 gram Ag_2SO_4 / 1 kg H_2SO_4 hızında derişik H_2SO_4 'e teknik, kristal veya toz Ag_2SO_4 eklenir. Ag_2SO_4 'ün çözünmesi için 1-2 gün bekletilir.
3. Ferroin indikatör reaktifi : 1,485 g. 1,10-fenantrolin monohidrat ve 695 mg. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ saf suda çözülür ve 100 ml' ye seyreltilir. Bu indikatör çözeltisi hazır da satın alınabilir.
4. Standart demir-2-amonyum sülfat (DAS) titrant, 0,25 M : 98 g. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ saf suda çözülür. 20 ml der. H_2SO_4 eklenir, soğutulur ve 1000 ml' ye seyreltilir. Bu çözeltinin günlük standardı, standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinden aşağıdaki gibi yapılır.

10 ml standart $K_2Cr_2O_7$, yaklaşık olarak 100 ml' ye seyreltilir. 30 ml der. H_2SO_4 eklenir ve soğutulur. 0,1- 0,15 ml (2-3 damla) ferroin indikatörü kullanılarak DAS titrantı ile titre edilir.

$$\text{DAS titrantının molaritesi} = \frac{0,0417 \text{ M. } K_2Cr_2O_7 \text{ reaktifinin hacmi, ml} \cdot 0,25}{\text{titrasyonda kullanılan DAS hacmi}}$$

5. Civa-2-sülfat : kristal veya toz

Deneyin Yapılışı

50 ml' ye seyreltilmiş küçük örnek parçaları, 500 ml' lik bir balona koyulur. 1 g. HgSO_4 , bir kaç cam boncuk ve 5 ml sülfürik asit reaktifi çok yavaş eklenir. Karıştırılarak HgSO_4 ' ün çözünmesi sağlanır. Uçucu maddelerin kaybını azaltmak için karıştırılırken soğutulur. 25 mL 0,0417 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ reaktifi eklenir ve karıştırılır. Erlen soğutucuya bağlanır ve soğuk su açılır. Kalan sülfürik asit reaktifi (70 ml), soğutucunun açık ucundan eklenir. Sülfürik asit reaktifi eklenirken sürekli döndürülür ve karıştırılır. Geri akan karışımdan yabancı maddeleri uzaklaştırmak için küçük bir beher ile soğutucunun açık ucu kapatılır ve 2 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Saf su ile soğutucu soğutulur ve temizlenir. Hacminin yaklaşık olarak iki katına saf su ile seyreltilen karışım ile geri soğutucunun bağlantısı kesilir. Oda sıcaklığına soğutulur ve DAS ile aşırı $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ titre edilir. 0,1-0.15 ml (2-3 damla) ferroin indikatörü kullanılır. Ferroin indikatörünün miktarı kritik olmamasına rağmen tüm titrasyonlar için aynı hacim kullanılır. Titrasyonun dönüm noktasında mavi-yeşilden kırmızı-kahverengine doğru şiddetli bir renk dönüşümü olur. Aynı yolla bir de tank deney yapılır.

Hesaplama

$$\text{KOl mgO}_2/\text{L} = (\text{A}-\text{B}) \cdot \text{M} \cdot 8000 / \text{mL örnek}$$

Burada;

A: tank deney için kullanılan DAS hacmi, mL

B: örnekli deney için kullanılan DAS hacmi, mL

M: DAS titrantının molaritesi

4. 5.1.7 Amonyak azotu tayini

Deneyde Kullanılan Reaktifler

1. Karışık indikatör reaktifi: 200 mg. Metil kırmızısı indikatörü, 100 mL %95'lik etil alkol veya izopropil alkol içinde çözülür. 100 mg. metilen mavisi indikatörü, 50 mL %95'lik etil alkol veya izopropil alkol içinde çözülür. Çözeltiler birleştirilir. Bu çözelti aylık hazırlanır.
2. Sodyum hidroksit-tiyosülfat reaktifi: 500 g. NaOH ve 25 g. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ suda çözülerek 1 L'ye tamamlanır.
3. Borik asit çözeltisi: 20 g. H_3BO_3 amonyak içermeyen suda çözülür. 10 mL karışık indikatör reaktifi eklenir ve saf su ile 1 L'ye tamamlanır.
4. Standart sülfürik asit çözeltisi: 0,02 N: 3 mL derişik H_2SO_4 saf su ile 1 L'ye tamamlanarak 0,1 N H_2SO_4 hazırlanır. 0,1 N H_2SO_4 çözeltisinden 200 mL alınarak saf su ile 1 L'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1,0 mL si = 280 μg N'dir.

Deneyin Yapılışı

Deneyde, 24 saat 105 °C 'de etüvde kurutulmuş örnekler kullanılır. Bir miktar örnek alınarak su ile 300 mL'ye seyreltilir. 50 mL hidroksit-tiyosülfat reaktifi eklenir. Bu sırada balonun dibinde bir bazik tabaka oluşur. Balon sallanarak karıştırılır ve damıtma aygıtına yerleştirilir. Soğutucunun ucu 50 mL borik asit çözeltisinin içine daldırılarak yaklaşık olarak 200 mL damıtma ürünü toplanır. Ön damıtma ile borik asit çözeltisinde absorplanan damıtma ürünü 1-2 damla karışık indikatör eklenerek standart 0,02 N H_2SO_4 ile titre edilir.

$Y = \text{alınan g. örnekteki azot miktarı} = \text{harcanan miktar} \cdot 280 \mu\text{g N.}$

Hesaplama

$$\text{mg NH}_3\text{-N/kg} = \frac{(A - B) \times 280}{g \cdot \text{kuru} \cdot \text{örnek}}$$

Burada;

A: Örnek için titrasyonda harcanan H_2SO_4 'ün hacmi, mL

B: Tanık deney için titrasyonda harcanan H_2SO_4 'ün hacmi, mL

4.5.1.8 Organik azot tayini

Organik azot, eksi üç değerlikli oksidasyon kademesinde organik olarak bağlı azottur. Analitik olarak organik ve amonyak azotu birlikte saptanabilir ve 'Kjeldahl azotu' olarak adlandırılır. Kjeldahl azotu ve amonyak azotu saptandıktan sonra farkından organik azot hesaplanır.

4.5.1.8.1 Yarı mikro Kjeldahl yöntemi

Kjeldahl yöntemi ile azot tayini, hem araştırma ve hem de endüstri laboratuvarlarında çok kullanılır. Kjeldahl yöntemi, üç negatif basamaktaki azotu saptar. Bu yöntemle; aminlerde, proteinlerde ve amidlerde bulunan amonyak azotları tayin edilir.

Yöntem, bileşikler içindeki azotun derişik sülfürik asit ile amonyağa dönüştürülmesi ve amonyanın ortamda amonyum sülfat halinde tutulması ilkesine dayanır. Sadece H_2SO_4 kullanıldığı zaman tepkime yavaş olduğundan, ortama sıcaklığı yükseltmek ve tepkime hızını arttırmak için potasyum sülfat, civa-2-sülfat ve selenyum gibi maddeler eklenir. Örnek bozunması sırasında, civa amonyum kompleksi oluşur ve sonra bu kompleks sodyum hidroksit ($NaOH$)- sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) ile bozulur. Özel balon içinde parçalanma tamamlandıktan sonra amonyak, bazik ortamdan damıtılır ve serbest kalan amonyak, borik asit veya sülfürik asit içine absorplanır. Amonyak, standart bir mineral asit kullanılarak titrasyon ile saptanır.

Deneyde Kullanılan Reaktifler

1. Parçalama Reaktifi: 134 g. K_2SO_4 , 650 mL saf su ve 200 mL derişik H_2SO_4 'de çözülür. Karıştırılarak 25 mL civa sülfat çözeltisi eklenir ve saf su ile 1 L' ye tamamlanarak 20 °C'de saklanır.

2. Karışık indikatör reaktifi: 200 mg. metil kırmızısı indikatörü, 100 mL %95'lik etil alkol veya izopropil alkol içinde çözülür. 100 mg. metilen mavisi indikatörü, 50 mL %95'lik etil alkol veya izopropil alkol içinde çözülür. Çözeltiler birleştirilir. Bu çözelti aylık hazırlanır.
3. Sodyum hidroksit-tiyosülfat reaktifi: 500 g. NaOH ve 25 g. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ suda çözülerek 1 L'ye tamamlanır.
4. Borik asit çözeltisi: 20 g. H_3BO_3 amonyak içermeyen suda çözülür. 10 mL karışık indikatör çözeltisi eklenir ve saf su ile 1 L'ye tamamlanır.
5. Standart sülfürik asit çözeltisi: 0,02 N: 3 mL derişik H_2SO_4 saf su ile 1 L'ye tamamlanarak 0,1 N H_2SO_4 hazırlanır. 0,1 N H_2SO_4 çözeltisinden 200 mL alınarak saf su ile 1 L'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 1,0 mL si = 280 μg N'dir.

Deneyin Yapılışı

Deneyde, 24 saat 105 °C 'de etüvde kurutulmuş örnekler kullanılır. Örneğe, 50 mL parçalama reaktifi eklenir. Biraz cam boncuk koyulur ve beyaz bir duman çıkışı gözlenir. Çözelti, berrak veya sarı oluncaya kadar bu işleme devam edilir. Balon soğutulup su ile 300 mL'ye seyreltilir. 50 mL hidroksit-tiyosülfat reaktifi eklenir. Bu esnada balonun dibinde bir bazik tabaka oluşur. Balon sallanarak karıştırılır ve damıtma aygıtına yerleştirilir. Siyah HgS çökeleği oluşur ve pH 11'i geçer. Soğutucunun ucu 50 mL borik asit çözeltisinin içine daldırılarak yaklaşık olarak 200 mL damıtma ürünü toplanır. Ön damıtma ile borik asit çözeltisinde absorplanan damıtma ürünü, 1-2 damla karışık indikatör eklenerek standart 0,02 N H_2SO_4 ile titre edilir.

$Y = \text{alınan g. örnekteki azot miktarı} = \text{harcanan miktar} \cdot 280 \mu\text{g N.}$

Hesaplama

$$\text{mg TKN/kg} = \frac{(A - B) \times 280}{g \cdot \text{kuru} \cdot \text{örnek}}$$

Burada;

A: Örnek için titrasyonda harcanan H_2SO_4 'ün hacmi, mL

B: Tanık deney için titrasyonda harcanan H_2SO_4 'ün hacmi, mL

4.5.1.9 Asetik asit tayini

Örnekten yaklaşık olarak 5 mL alınır ve saf su ile 25 mL'ye tamamlanır. 2-3 damla fenolftalein indikatörü kullanılarak 0,1 N NaOH ile titre edilir.

4.5.1.10 Biyogaz

Atıkların anaerobik arıtımı süresince oluşan gazın toplanması için, 1 L hacimli dereceli büretler kullanılmıştır. Büretlerin içine yer değiştirme sıvısı olarak sulu $Na_2SO_4 - H_2SO_4$ 'in doygun çözeltisi kullanılmıştır (Standart Methods).

Sodyum sülfat-sülfürik asit çözeltisinin hazırlanışı: 800 mL saf su içinde 200 g Na_2SO_4 çözülür ve 30 mL derişik H_2SO_4 eklenir.

Oluşan gazın analizi, Gas monitoring flame ionization monitor type 47720 Autofim cihazıyla EGO'da yapılmıştır. Ancak küçük hacimlerde çalışıldığı için yeterince anaerobik şartlar sağlanamadığından dolayı gaz üretimi basamağında aksamalar olduğu için biyogazın metan içeriği 0-3 ppm arasında bulunmuştur.

4.6 Box – Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi ile Anaerobik Arıtım ve Biyogaz Üretimi İçin Optimum Koşulların Bulunması

Biyogaz üretimi için deneysel tasarım değişkenleri, seviye ve aralıkları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Deneysel tasarım değişkenleri, seviye ve aralıkları

Bağımsız değişken	Aralık ve seviyeleri				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
Sıcaklık, °C	32,64	34	36	38	39,36
pH	5,66	6,0	6,5	7,0	7,34
Katı madde içeriği, %	5,64	7	9	11	12,36

Deneysel tasarım matrisinin kodlanmış ve gerçek değerleri ile 2^3 faktoriyel merkezi bileşim değerleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Deneysel tasarım matrisinin kodlanmış ve doğal değerleri ile 2^3 faktoriyel merkezi bileşim değerleri

Deney no	U_1	U_2	U_3	X_1 T, °C	X_2 pH	X_3 KM, %
1	+1	+1	+1	38	7,0	11
2	+1	+1	-1	38	7,0	7
3	+1	-1	+1	38	6,0	11
4	+1	-1	-1	38	6,0	7
5	-1	+1	+1	34	7,0	11
6	-1	+1	-1	34	7,0	7
7	-1	-1	+1	34	6,0	11
8	-1	-1	-1	34	6,0	7
9	+1,682	0	0	39,36	6,5	9
10	-1,682	0	0	32,64	6,5	9
11	0	+1,682	0	36	7,34	9
12	0	-1,682	0	36	5,66	9
13	0	0	+1,682	36	6,5	12,36
14	0	0	-1,682	36	6,5	5,64
15	0	0	0	36	6,5	9
16	0	0	0	36	6,5	9
17	0	0	0	36	6,5	9
18	0	0	0	36	6,5	9
19	0	0	0	36	6,5	9
20	0	0	0	36	6,5	9

5 DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

5.1 Başlangıç Analiz Sonuçları

Deneyisel çalışmanın ilk aşamasında, yemek atığının analizleri Standart Metod'lara göre yapılmış ve Çizelge 5.1'de verilmiştir (Standart Methods For The Examination of Water and Waste Water, 1989).

Çizelge 5.1. Yemek atığının özellikleri

	Yemek atığı
Katı madde içeriği, %	26,8
Organik madde içeriği, % (katı bazda)	95,3
Karbon içeriği, % (katı bazda)	31,2
Azot içeriği, %	1,018
C/N oranı	30,64
KOI, mg O ₂ /L g katı	2727,27
Asetik asit miktarı, mg/g katı	25,09

5.2 Deney Sonuçları

5.2.1 Oluşan biyogaz hacimleri ve üretim hızları

Deneyler süresince oluşan biyogaz hacimleri ve üretim hızları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Anaerobik arıtım reaktörlerinde 24., 48. ve 96. saatlerde oluşan biyogaz hacimleri ve üretim hızları

Zaman, saat	0-24	24-48	48-96	0-24	24-48	48-96
Deney no	Biyogaz hacmi, mL/ g katı atık			Biyogaz üretim hızı, mL/g katı.saat		
1	17,0	9,3	10,8	0,71	0,39	0,45
2	23,3	20,5	0,7	0,97	0,85	0,03
3	16,8	0,5	15,2	0,70	0,02	0,63
4	26,2	18,3	2,2	1,09	0,76	0,09
5	21,7	16,7	10,8	0,90	0,70	0,45
6	19,4	19,1	2,2	0,81	0,80	0,09
7	19,1	1,9	12,9	0,80	0,08	0,54
8	16,1	14,7	7,0	0,67	0,61	0,29
9	20,4	15,3	3,4	0,85	0,64	0,14
10	21,8	11,6	11,4	0,91	0,48	0,48
11	14,9	23,3	6,4	0,62	0,97	0,27
12	15,9	1,1	13,6	0,66	0,05	0,57
13	23,8	4,2	12,2	0,99	0,18	0,51
14	26,2	15,6	2,8	1,09	0,65	0,12
15	28,3	14,8	3,9	1,18	0,62	0,16
16	28,7	12,7	4,5	1,20	0,53	0,19
17	27,8	13,6	1,7	1,16	0,57	0,07
18	30,0	12,4	0	1,25	0,52	0,00
19	28,9	14,0	0,2	1,20	0,58	0,01
20	26,6	13,0	1,1	1,11	0,54	0,05

5.2.2 KOİ analiz sonuçları

24. Saatte alınan örneklerin KOİ analiz sonuçları, Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. 24. saatte alınan örneklerdeki KOİ deney sonuçları ve % KOİ azalma değerleri

Zaman, saat	24	24
Deney no	KOİ, mg O ₂ /L g katı atık	KOİ'lerdeki azalma, %
1	2095,09	23,18
2	1848,82	32,21
3	2098,36	23,06
4	1747,36	35,93
5	1893,00	30,59
6	1997,73	26,75
7	2008,36	26,36
8	2125,09	22,08
9	1922,73	29,50
10	1881,27	31,02
11	2171,46	20,38
12	2142,27	21,45
13	1837,64	32,62
14	1747,64	35,92
15	1622,18	40,52
16	1689,00	38,07
17	1690,91	38,00
18	1711,09	37,26
19	1666,64	38,89
20	1644,55	39,70

5.2.3 Oluşan asitlerin asetik asit cinsinden miktarları ve oluşum hızları

Zaman ile alınan örneklerde oluşan asitlerin asetik asit cinsinden miktarları ve oluşum hızları Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Zaman ile alınan örneklerde oluşan asitlerin asetik asit cinsinden miktarları ve oluşum hızları

	24	48	96	24	48	96
Deney no	Asetik asit, mg/ g katı atık			Asetik asit, mg/ g katı atık.saat		
1	96,97	149,30	164,92	4,04	3,11	1,72
2	80,00	104,42	121,45	3,33	2,59	1,47
3	89,76	164,16	236,43	3,74	3,42	2,46
4	114,24	180,29	221,54	4,76	3,76	2,31
5	70,98	96,91	118,73	2,96	2,02	1,24
6	93,14	112,76	125,26	3,88	2,35	1,30
7	91,76	149,69	175,83	3,82	3,12	1,83
8	84,75	104,54	121,42	3,53	2,18	1,26
9	124,29	139,34	153,86	5,18	2,90	1,60
10	60,26	100,57	121,93	2,51	2,10	1,27
11	78,21	107,73	135,20	3,26	2,24	1,41
12	67,69	100,19	106,29	2,82	2,09	1,11
13	86,52	146,69	167,43	3,61	3,06	1,74
14	117,36	157,26	177,26	4,89	3,28	1,85
15	121,92	175,20	123,62	5,08	3,65	1,29
16	121,44	178,08	129,51	5,06	3,71	1,35
17	124,32	149,28	156,06	5,18	3,11	1,63
18	119,52	155,10	210,60	4,98	3,23	2,19
19	122,64	194,40	149,50	5,11	4,05	1,56
20	120,48	201,6	136,93	5,02	4,20	1,43

5.3 Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi ile Optimum Koşulların Belirlenmesi

Yemek atıklarının anaerobik arıtımı ve biyogaz üretimi için optimum koşulların belirlenmesi amacıyla istatistiksel optimizasyon yöntemi olan Cevap Yüzey Yöntemi kullanılmıştır. Yemek atıklarının anaerobik arıtımı ve biyogaz üretimi üzerine pH, sıcaklık ve katı madde oranının etkisinin incelendiği çalışmada, 2^3 tam faktöriyel merkezi bileşen tasarımı kullanılarak parametrelerin en uygun koşulları belirlenmiştir. Bu parametrelerin gerçek ve kodlu değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu değişkenlerin maksimum ve minimum değerleri, yaptığımız ön çalışmalarla ve literatür değerleri ile belirlenmiştir. Deney tasarım yönteminde kullanılan bağımsız proses değişkenleri Çizelge 5.5' de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Deneyisel tasarım yönteminde kullanılan bağımsız değişkenler

Bağımsız değişken	Tasarım değişkeni
Sıcaklık, T (°C)	X ₁
pH	X ₂
Katı madde oranı, % KM	X ₃

Deneyisel tasarım yönteminde kullanılan bağımlı değişkenler, Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Deneyisel tasarım yönteminde kullanılan bağımlı değişkenler

Bağımlı değişken	
Biyogaz üretim hızı, mL/g katı.h	Y ₁
KOİ'deki azalma, %	Y ₂
Asetik asit üretim hızı, mg/ g katı.sa	Y ₃

Çizelge 4.3'te oluşturulan deneyisel tasarım matrisine göre elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Deneysel sonuçlar

NO	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
1	38	7,0	11	0,71	23,18	4,04
2	38	7,0	7	0,97	32,21	3,33
3	38	6,0	11	0,70	23,06	3,74
4	38	6,0	7	1,09	35,93	4,76
5	34	7,0	11	0,90	30,59	2,96
6	34	7,0	7	0,81	26,75	3,88
7	34	6,0	11	0,80	26,36	3,82
8	34	6,0	7	0,67	22,08	3,53
9	39,36	6,5	9	0,85	29,50	5,18
10	32,64	6,5	9	0,91	31,02	2,51
11	36	7,34	9	0,62	20,38	3,26
12	36	5,66	9	0,66	21,45	2,82
13	36	6,5	12,36	0,99	32,62	3,61
14	36	6,5	5,64	1,09	35,92	4,89
15	36	6,5	9	1,18	40,52	5,08
16	36	6,5	9	1,20	38,07	5,06
17	36	6,5	9	1,16	38,00	5,18
18	36	6,5	9	1,25	37,26	4,98
19	36	6,5	9	1,20	38,89	5,11
20	36	6,5	9	1,11	39,70	5,02

Essential Regression istatistiksel paket programı ile Eşitlik 2.6 her bir deney sonucu için çözülmüştür.

5.3.1 Biyogaz üretim hızı için elde edilen sonuçlar

5.3.1.1 Biyogaz üretim hızı için model denkleminin kurulması

Çözüm sonucu biyogaz üretim hızı için hesaplanan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar Çizelge 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Biyogaz üretim hızı için parametreler arasında ihmal yapılmadan bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

$Y_1 = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_4 \cdot X_1 \cdot X_1 + b_5 \cdot X_1 \cdot X_2 + b_6 \cdot X_1 \cdot X_3 + b_7 \cdot X_2 \cdot X_2 + b_8 \cdot X_2 \cdot X_3 + b_9 \cdot X_3 \cdot X_3$			
Model Parametresi	Hesaplanan Katsayılar	P değeri	Standart Hata
Sabit	-85,84	3,322e-07	7,252
X1	2,476	5,918e-06	0,286
X2	11,51	5,140e-07	1,019
X3	1,113	0,000492	0,220
X1 ²	-0,02694	1,810e-05	0,00354
X1X2	-0,04375	0,04372	0,01896
X1X3	-0,02719	0,000189	0,00474
X2 ²	-0,771	8,786e-08	0,05661
X2X3	0,01125	0,566	0,01896
X3 ²	-0,01277	0,00478	0,00354

Çözüm sonucu biyogaz üretim hızı için elde edilen model eşitliği gerçek değerler cinsinden, hiç bir model parametresi ihmal edilmeden, aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$Y_1 = -85,84 + 2,476X_1 + 11,51X_2 + 1,113X_3 - 0,02694X_1^2 - 0,04375X_1X_2 - 0,02719X_1X_3 - 0,771X_2^2 + 0,01125X_2X_3 - 0,01277X_3^2 \quad (5.1)$$

$$R^2 = 0,965$$

Bulunan bu eşitlikte, biyogaz üretim hızı; pH, sıcaklık ve katı madde oranına bağlı olarak bulunmuştur. Bu denklemler, Essential Regression istatistiki paket programı ile lineer olmayan regresyon analizi (full quadratic), güven aralığı 0,05 alınarak yapılmıştır. Burada görülen R ve R² değerleri, bağımlı değişkenin bağımsız

değişkenler tarafından ne kadar iyi açıklandığını gösterir. Bu durum istatistiksel olarak ifade edilirse; regresyon modelindeki bağımlı değişkenlerin ortalamadan sapmalarının, deneysel olarak elde edilen bağımlı değişkenlerin ortalamadan sapmalarına oranı olarak ifade edilir. R^2 değerinin 0,7-1,0 aralığında olması bize modelin doğruluğu hakkında bilgi vermektedir.

Çözüm sonucu elde edilen modelin biyogaz üretim hızı için regresyon katsayısı $R^2=0,965$ olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, biyogaz üretim hızı için regresyon modelimizin R^2 değerinin 0,965 olarak bulunması, oluşturulan modelin bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi iyi ifade ettiğini yani modelden hesaplanan değerle deneysel değerler karşılaştırıldığında deneysel sonuçların kabul edilebilir bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

X_1 , X_2 ve X_3 birbirleriyle olan bütün etkileşimleri yaptırıldığında ve parametreler arasında gerekli ihmallere yapıldığında, parametre sayısının az ve R^2 değerinin büyük olmasından dolayı en uygun parametre ve etkileşimlerinin X_1 , X_2 , X_3 , X_1^2 , X_1X_2 , X_1X_3 , X_2^2 , X_3^2 olduğu görülmüştür.

Burada, X_2 parametresi (pH) ile X_3 parametresinin (katı madde oranının) ikili etkileşiminin model üzerine bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Ayrıca, P değerleri her bir katsayının sistem için önemini göstermektedir. P değeri küçük olan parametrelerin modele olan etkisi diğerlerinden daha önemlidir. Çizelge 5.8'deki değerlere bakıldığında, kesikli sistemde biyogaz üretim hızı üzerine en etkin parametrenin X_2 (pH) olduğu [$(X_2^2$ için $P = 8,786e-08$) ve $(X_2$ için $P = 5,140e-07$)] görülmektedir. Sistem için pH'dan sonra etkin olan diğer parametre ise X_1 (sıcaklık) olduğu [$(X_1$ için $P = 5,918e-06$) ve $(X_1^2$ için $P = 1,810e-05$)] görülmektedir.

Parametreler arasındaki iç etkileşimler değerlendirildiğinde ise, X_1 (sıcaklık) ile X_3 (katı madde oranı) arasındaki etkileşimin en fazla (X_1X_3 için $P = 0,000189$) olduğu, X_2 (pH) ile X_3 (katı madde oranı) arasındaki etkileşimin de tüm sistemde etkisinin en az olduğu (X_2X_3 için $P = 0,566$) görülmektedir.

5.3.1.2. Biyogaz üretim hızı için ANOVA testi sonuçları

Katı madde oranı ile pH arasındaki etkileşim ihmal edildikten sonra kalan model denkleminde ANOVA testi uygulanarak elde edilen sonuçların doğruluğu kontrol edilmiştir (Çizelge 5.9).

Çizelge 5.9. Biyogaz üretim hızı için kullanılan modelin ANOVA testi

	Karelerin Toplamı	Karelerin Toplamı, %	Karelerin Oranı			Serbestlik Derecesi
Kaynak	KT	KT%	KO	F	F Signif	df
Model	0,796	96	0,09948	36,75	7,297e-07	8
Hata	0,02978	4	0,00271			11
Toplam	0,826	100				19

Regresyon katsayısının $R^2 = SSM/SST = 0,964$ olduğu görülmektedir. Bu değer, oluşturulan modelin bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi iyi ifade ettiğini göstermektedir.

Çözüm sonucu biyogaz üretim hızı için hesaplanan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Biyogaz üretim hızı için parametreler arasında ihmal yapıldıktan sonra bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

$Y1 = b0 + b1*X1 + b2*X2 + b3*X3 + b4*X1*X1 + b5*X1*X2 + b6*X1*X3 + b7*X2*X2 + b8*X3*X3$			
Model Parametresi	Hesaplanan Katsayılar	P değeri	Standart Hata
Sabit	-86,50	8,016e-08	6,953
X1	2,476	2,302e-06	0,278
X2	11,61	1,249e-07	0,974
X3	1,187	3,333e-05	0,177
X1 ²	-0,02694	7,826e-06	0,00343
X1X2	-0,04375	0,03662	0,01840
X1X3	-0,02719	0,000101	0,00460
X2 ²	-0,771	2,276e-08	0,05491
X3 ²	-0,01277	0,00338	0,00343

Çözüm sonucu biyogaz üretim hızı için elde edilen model eşitliği gerçek değerler cinsinden, pH ile katı madde oranının etkileşimi ihmal edildikten sonra, aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$Y_1 = -85,84 + 2,476X_1 + 11,61X_2 + 1,187X_3 - 0,02694X_1^2 - 0,04375X_1X_2 - 0,02719X_1X_3 - 0,771X_2^2 - 0,01277X_3^2 \quad (5.2)$$

P değerlerine bakıldığında, pH ile sıcaklık parametreleri arasındaki etkileşimin, tek tek gösterdikleri etkiden daha az olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak en uygun denklem Eşitlik 5.2. deki gibidir.

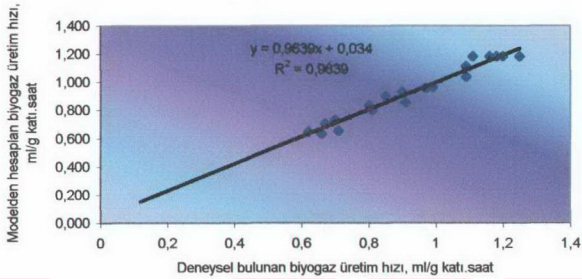
5.3.1.3 Biyogaz üretim hızı için deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin karşılaştırılması

Çizelge 5.11 ve Şekil 5.1’de, belirlenen parametreler için deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan biyogaz üretim hızının karşılaştırmalı değerleri ve % hata oranı verilmiştir. Hata oranı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%Hata = \left| \frac{Y_{model} - Y_{deneysel}}{Y_{deneysel}} \right| * 100 \quad (5.3)$$

Çizelge 5.11. Biyogaz üretim hızı için deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan Y değerleri ve % hata değerleri

Deney No	Sıcaklık °C X1	pH X2	Katı oranı % X3	Deneysel Bulunan Y1	Modelden Hesaplanan Y1	Hata %
1	38	7	11	0,71	0,654	7,90
2	38	7	7	0,97	0,959	1,13
3	38	6	11	0,7	0,732	4,60
4	38	6	7	1,09	1,037	4,83
5	34	7	11	0,9	0,931	3,46
6	34	7	7	0,81	0,801	1,07
7	34	6	11	0,8	0,834	4,31
8	34	6	7	0,67	0,705	5,17
9	39,36	6,5	9	0,85	0,903	6,18
10	32,64	6,5	9	0,91	0,856	5,94
11	36	7,34	9	0,62	0,647	4,35
12	36	5,66	9	0,66	0,632	4,31
13	36	6,5	12,36	0,99	0,966	2,46
14	36	6,5	5,64	1,09	1,113	2,10
15	36	6,5	9	1,18	1,183	0,29
16	36	6,5	9	1,2	1,183	1,39
17	36	6,5	9	1,16	1,183	2,02
18	36	6,5	9	1,25	1,183	5,33
19	36	6,5	9	1,2	1,183	1,39
20	36	6,5	9	1,11	1,183	6,61



Şekil 5.1. Deneyisel olarak bulunan ve modelden hesaplanan biyogaz üretim hızlarının karşılaştırması

Çizelge 5.11’de görüldüğü gibi, biyogaz üretim hızının deneyisel olarak bulunan ve modelden hesaplanan değerleri, birbirine yakın çıkmıştır. Ayrıca Şekil 5.1’de hemen bütün değerlerin diagonalin üzerinde ve diagonale yakın olması deneyisel ve modelden hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

5.3.1.4 Biyogaz üretim hızı için optimum koşulların belirlenmesi

Elde edilen model denkleminde biyogaz üretim hızını maksimum yapan sıcaklık, pH ve katı madde oranının optimum değerleri Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Parametrelerin biyogaz üretim hızını optimum yapan değerleri

Parametre	X1 (Sıcaklık, °C)	X2 (pH)	X3 (Katı madde oranı, %)
Min. değer	32,64	5,66	5,64
Ort. değer	36,00	6,50	9,00
Max. değer	39,36	7,34	12,36
Optimum değer	37,27	6,47	6,79

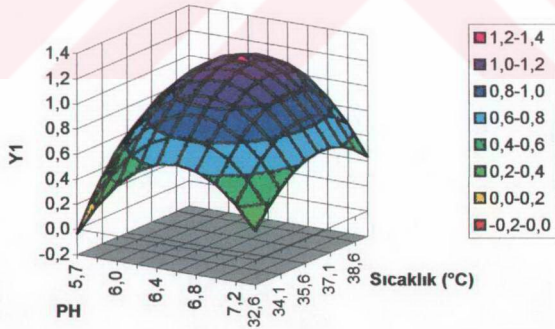
Maksimum biyogaz üretim hızı (mL/g katı.saat): 1,21

5.3.1.5 Biyogaz üretim hızı için cevap yüzey eğrilerinin çizilmesi

Biyogaz üretim hızını maksimum yapan sıcaklık, pH ve katı madde oranını belirledikten sonra, bu değişkenlerin birini sabit tutarak (maksimum biyogaz üretim hızında), diğer iki değişkenin değişimini incelemek üzere cevap yüzey eğrileri (response surface) Essential Regression istatistiksel programı ile çizilmiştir. Bu tür eğrilerde, x ve y koordinat eksenleri bağımsız değişkenlerin değerini, z koordinat eksenini bağımlı değişkenin değerini göstermektedir. Burada; x ve y eksenlerinde sabit olmayan değişkenlerin değeri, z ekseninde de biyogaz üretim hızı değeri görülmektedir.

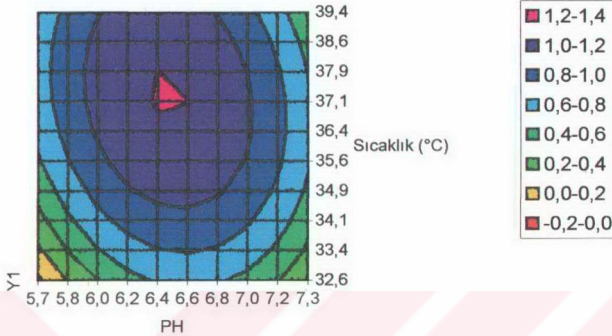
5.3.1.5.1 Biyogaz üretim hızına sıcaklığın ve pH'nın etkisi

Maksimum biyogaz üretim hızının, sıcaklığın ve pH'nın fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. Sabit katı madde oranında (6,79), sıcaklık ve pH'nın biyogaz üretim hızı üzerine etkisi

Cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Sabit katı madde oranında (6,79), sıcaklık ve pH'nın biyogaz üretim hızı üzerine etkisi için contour plot

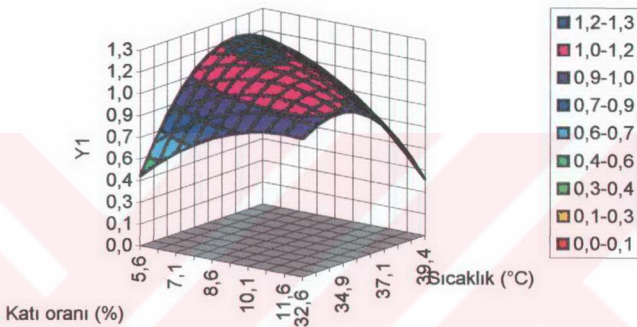
Y₁ : biyogaz üretim hızı (mL/g katı.h)

Maksimum biyogaz üretim hızı, yaklaşık olarak 37,27 °C sıcaklık ve pH-6,47 ve 6,79 katı madde oranında elde edilmiştir. Sıcaklık ve katı madde oranının etkisini incelemek için, katı madde oranı optimum noktada sabit tutulmuştur. Belli bir pH'da sıcaklık arttıkça biyogaz üretim hızı artmakta, bunun sebebi sıcaklık arttıkça bakteri, bulamaç içerisindeki besini daha hızlı kullanmaktadır. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar mezofilik bakteriler için kararsız bölge olduğu için biyogaz üretim hızı azalmaktadır.

Belli bir sıcaklıkta pH'nın biyogaz üretim hızı üzerine etkisi incelendiğinde ise, biyogaz üretim hızı pH-6,4'e kadar artmakta, pH-6,4-6,6 arasında maksimum değerine ulaşmakta ve pH-6,6'nın üzerinde biyogaz üretim hızı azalmaktadır. pH-6,0'ın altında olduğu zaman asit üreten ve tüketen bakteriler arasında denge sağlanamadığından metan bakterilerinin aktivitesi büyük ölçüde düşüktür.

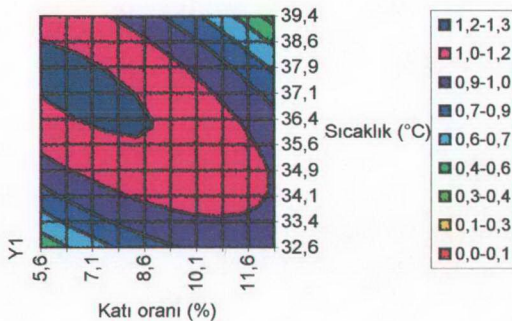
5.3.1.5.2 Biyogaz üretim hızına sıcaklığın ve katı madde oranının etkisi

Maksimum biyogaz üretim hızının, sıcaklığın ve katı madde oranının fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4. Sabit pH'da (6,47), sıcaklık ve katı madde oranının biyogaz üretim hızı üzerine etkisi

Cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.5'de gösterilmiştir.



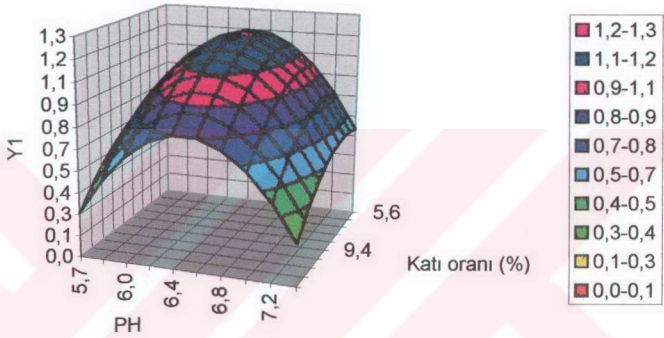
Şekil 5.5. Sabit pH'da (6,47), sıcaklık ve katı madde oranının biyogaz üretim hızı üzerine etkisi için contour plot
y₁ : 24. saatteki biyogaz üretim hızı (mL/g katı.h)

Maksimum biyogaz üretim hızı, yaklaşık olarak 37,27 °C sıcaklık, % 6,79 katı madde oranında ve 6,47 pH değerinde elde edilmiştir. pH değeri optimum noktada sabit tutularak sıcaklık ve katı madde oranının etkisi incelenmiştir. Belli bir katı madde oranında sıcaklık arttıkça biyogaz üretim hızı artmakta, 37,27 °C'de maksimuma ulaşmakta ve bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar mezofilik bakteriler için kararsız bölge olduğu için biyogaz üretim hızı azalmaktadır.

Belli bir sıcaklıkta katı madde oranının biyogaz üretim hızı üzerine etkisi incelendiğinde ise, katı madde oranı azaldıkça biyogaz üretim hızının arttığı görülmektedir. Bu durum, kesikli sistemde çalışıldığı için, deneyler süresince katı madde oranı sabit kalmayıp sürekli olarak azalmasıyla açıklanabilir. Kesikli sistemde çalışıldığı için, bizim için üretimin ilk aşamaları daha önemlidir. Bu yüzden, biyogaz üretim hızı için ilk 24 saatteki değişim önem kazanmıştır. 24. saatten sonraki biyogaz üretim hızı istatistiki olarak değerlendirilememektedir.

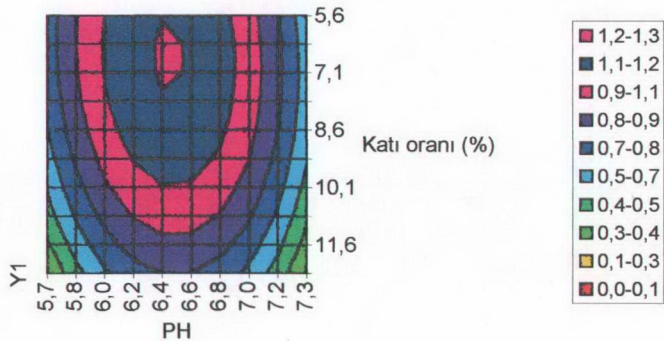
5.3.1.5.3 Biyogaz üretim hızına pH ve katı madde oranının etkisi

Biyogaz üretim hızının, pH ve katı madde oranının fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi Şekil 5.6'de verilmiştir.



Şekil 5.6. Sabit sıcaklıkta (37,27), pH ve katı madde oranının biyogaz üretim hızı üzerine etkisi

Cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Sabit sıcaklıkta (37,27), pH ve katı madde oranının biyogaz üretim hızı üzerine etkisi için contour plot

Sıcaklık optimum noktada sabit tutularak biyogaz üretimi üzerine pH ve katı madde oranının etkisi incelenmiştir. Belli bir pH'da katı madde oranı azaldıkça biyogaz üretim hızı artmaktadır. Bu durum, kesikli sistemde çalışıldığı için, deneyler süresince katı madde oranı sabit kalmayıp sürekli olarak azalmasıyla açıklanabilir. Kesikli sistemde çalışıldığı için, bizim için üretimin ilk aşamaları daha önemlidir. Bu yüzden, biyogaz üretim hızı için ilk 24 saatteki değişim önem kazanmıştır. 24. saatten sonraki biyogaz üretim hızı istatistiki olarak değerlendirilememektedir.

Belli bir katı madde oranında pH'ın biyogaz üretim hızı üzerine etkisi incelendiğinde ise, biyogaz üretim hızı pH-6,4'e kadar artmakta, pH-6,4-6,6 arasında maksimum değerine ulaşmakta ve pH-6,6'nın üzerinde biyogaz üretim hızı azalmaktadır. pH-6,0'ın altında olduğu zaman asit üreten ve tüketen bakteriler arasında denge sağlanamadığından metan bakterilerinin aktivitesi büyük ölçüde düşüktür.

5.3.2 KOİ'deki % azalma için elde edilen sonuçlar

5.3.2.1 KOİ'deki % azalma için model denkleminin kurulması

Çözüm sonucu elde edilen modelin KOİ'deki % azalma için hesaplanan katsayıları ve istatistiksel hesaplamaları Çizelge 5.13'de verilmiştir.

Çizelge 5.13. KOİ'deki % azalma için parametreler arasında ihmalleri yapılmadan bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

$Y_2 = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_4 \cdot X_1 \cdot X_1 + b_5 \cdot X_1 \cdot X_2 + b_6 \cdot X_1 \cdot X_3 + b_7 \cdot X_2 \cdot X_2 + b_8 \cdot X_2 \cdot X_3 + b_9 \cdot X_3 \cdot X_3$			
Model Parametresi	Hesaplanan Katsayılar	P değeri	Standart Hata
Sabit	-2718,1	1,055e-07	203,39
X1	74,11	3,294e-06	8,029
X2	384,83	9,777e-08	28,57
X3	37,73	0,000114	6,172
X1 ²	-0,768	1,572e-05	0,09922
X1X2	-1,563	0,01484	0,532
X1X3	-0,938	3,474e-05	0,133
X2 ²	-25,53	1,787e-08	1,588
X2X3	0,425	0,443	0,532
X3 ²	-0,413	0,00195	0,09922

Çözüm sonucu KOİ'deki % azalma için elde edilen model eşitliği gerçek değerler cinsinden, hiç bir model parametresi ihmal edilmeden, aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$Y_2 = -2718,1 + 74,11X_1 + 384,83X_2 + 37,73X_3 - 0,768X_1^2 - 1,563X_1X_2 - 0,938X_1X_3 - 25,53X_2^2 + 0,425X_2X_3 - 0,413X_3^2 \quad (5.4)$$

$R^2 = 0,974$ olarak bulunmuştur.

Bulunan bu eşitlikte, KOİ'nin % azalması; pH, sıcaklık ve katı madde oranına bağlı olarak bulunmuştur.

Çözüm sonucu elde edilen modelin KOİ'deki % azalması için R^2 değeri 0,974 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, KOİ'deki % azalma için regresyon modelimizin R^2

değerinin 0,974 olarak bulunması, modelden hesaplanan değerle deneysel değerler karşılaştırıldığında deneysel sonuçların kabul edilebilir bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

X_1 , X_2 ve X_3 birbirleriyle olan bütün etkileşimleri yaptırıldığında ve parametreler arasında gerekli ihmallere yapıldığında, parametre sayısının en az ve R^2 değerinin büyük olmasından dolayı en uygun parametre ve etkileşimlerinin X_1 , X_2 , X_3 , X_1^2 , X_1X_2 , X_1X_3 , X_2^2 , X_3^2 olduğu görülmüştür.

Burada, X_2 ve X_3 parametrelerinin ikili etkileşimlerinin, % KOİ'deki azalma üzerine etkisinin olmadığı görülmektedir.

Ayrıca, P değerleri her bir katsayının sistem için önemini göstermektedir. P değeri küçük olan parametrelerin modele olan etkisi diğerlerinden daha önemlidir. Çizelge 5.13'deki değerlere bakıldığında, kesikli sistemde KOİ'deki % azalmaya en etkin parametrenin X_2 (pH) olduğu [$(X_2^2$ için $P = 1,787e-08$) ve $(X_2$ için $P = 9,777e-08$)] görülmektedir. Sistem için pH'dan sonra etkin olan diğer parametre ise X_1 (sıcaklık) olduğu [$(X_1$ için $P = 3,294e-06$) ve $(X_1^2$ için $P = 1,572e-05$)] görülmektedir.

Parametreler arasındaki iç etkileşimler değerlendirildiğinde ise, X_1 (sıcaklık) ile X_3 (katı madde oranı) arasındaki etkileşimin en fazla (X_1X_3 için $P = 3,474e-05$) olduğu, X_2 (pH) ile X_3 (katı madde oranı) arasındaki etkileşimin de tüm sistemde etkisinin en az olduğu (X_2X_3 için $P = 0,443$) görülmektedir.

5.3.2.2 KOI'deki % azalma için ANOVA testi sonuçları

Katı madde oranı ile pH arasındaki etkileşim ihmal edildikten sonra, kalan model denkleminde ANOVA testi uygulanarak elde edilen sonuçların doğruluğu kontrol edilmiştir (Çizelge 5.14).

Çizelge 5.14. KOI'deki azalma için kullanılan modelin ANOVA testi

ANOVA	Karelerin Toplamı	Karelerin Toplamı, %	Karelerin Oranı			Serbestlik Derecesi
Kaynak	KT	KT%	KO	F	F Signif	df
Model	844,42	97	105,55	48,23	1,752e-07	8
Hata	24,07	3	2,188			11
Toplam	868,50	100				19

Regresyon katsayısının $R^2 = SSM/SST = 0,972$ olduğu görülmektedir. Bu değer, oluşturulan modelin bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi iyi ifade ettiğini göstermektedir.

Çözüm sonucu KOI'deki % azalma için hesaplanan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar Çizelge 5.15'de verilmiştir.

Çizelge 5.15. KOI'deki % azalma için parametreler arasında ihmallere yapıldıktan sonra bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

$Y_2 = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_1 + b_5X_1X_2 + b_6X_1X_3 + b_7X_2X_2 + b_8X_3X_3$			
Model Parametresi	Hesaplanan Katsayılar	P değeri	Standart Hata
Sabit	-2743,0	2,578e-08	197,67
X1	74,11	1,387e-06	7,896
X2	388,65	2,294e-08	27,70
X3	40,49	6,133e-06	5,028
X1 ²	-0,768	7,635e-06	0,09758
X1X2	-1,562	0,01235	0,523
X1X3	-0,938	1,810e-05	0,131
X2 ²	-25,53	4,578e-09	1,561
X3 ²	-0,413	0,00141	0,09758

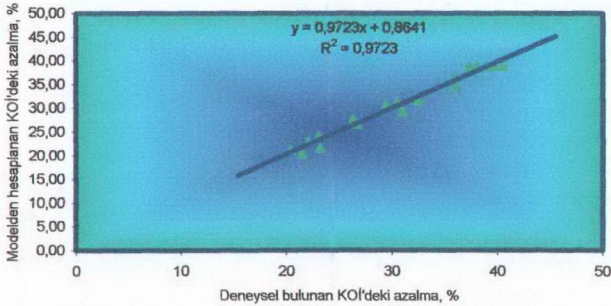
Çözüm sonucu KOİ'deki % azalma için elde edilen model eşitliği gerçek değerler cinsinden, pH ile katı madde oranının eş etkileşimi ihmal edildikten sonra, aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$Y_2 = -2743,0 + 74,11X_1 + 388,65X_2 + 40,49X_3 - 0,768X_1^2 - 1,562X_1X_2 - 0,938X_1X_3 - 25,53X_2^2 - 0,413X_3^2 \quad (5.5.)$$

P değerlerine bakıldığında, pH ile sıcaklık parametreleri arasındaki etkileşimin, tek tek gösterdikleri etkiden daha az olduğu görülmektedir. Sonuç olarak en uygun denklem Eşitlik 5.5'deki gibidir.

5.3.2.3 KOİ'deki % azalma için deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin karşılaştırılması

Çizelge 5.16 ve Şekil 5.8'de, belirlenen parametreler için deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan KOİ'deki % azalmanın karşılaştırmalı değerleri ve % hata oranı verilmiştir. Hata oranı Eşitlik 5.3'deki formülle hesaplanmıştır.



Şekil 5.8. Deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan KOİ'deki % azalmaların karşılaştırması

Çizelge 5.16. KOL'deki azalma için deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan Y değerleri ve % hata değerleri

Deney No	Sıcaklık °C X1	pH X2	Katı oranı % X3	Deneysel Bulunan Y2	Modelden Hesaplanan Y2	Hata %
1	38	7	11	23,18	21,61	6,75
2	38	7	7	32,21	31,95	0,80
3	38	6	11	23,06	24,23	5,06
4	38	6	7	35,93	34,56	3,80
5	34	7	11	30,59	31,36	2,51
6	34	7	7	26,75	26,69	0,24
7	34	6	11	26,36	27,72	5,16
8	34	6	7	22,08	23,05	4,38
9	39,36	6,5	9	29,5	30,83	4,50
10	32,64	6,5	9	31,02	29,34	5,43
11	36	7,34	9	20,38	21,17	3,87
12	36	5,66	9	21,45	20,31	5,34
13	36	6,5	12,36	32,62	31,71	2,78
14	36	6,5	5,64	35,92	36,47	1,53
15	36	6,5	9	40,52	38,75	4,37
16	36	6,5	9	38,07	38,75	1,79
17	36	6,5	9	38	38,75	1,98
18	36	6,5	9	37,26	38,75	4,00
19	36	6,5	9	38,89	38,75	0,36
20	36	6,5	9	39,7	38,75	2,39

Şekil 5.8'de birkaç değer dışında bütün değerlerin hemen hemen diagonalin üzerinde ve diagonale yakın olması deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

5.3.2.4 KOI'deki % azalma için optimum koşulların belirlenmesi

Elde edilen model denkleminde KOI'deki % azalmayı maksimum yapan sıcaklık, pH ve katı madde oranının optimum değerleri Çizelge 5.17'de verilmiştir.

Çizelge 5.17. Parametrelerin KOI'deki % azalmayı optimum yapan değerleri

Parametre	X1 (Sıcaklık, °C)	X2 (pH)	X3 (Katı madde oranı, %)
Min. değer	32,64	5,66	5,64
Ort. değer	36,00	6,50	9,00
Max. değer	39,36	7,34	12,36
Optimum değer	38,26	6,44	5,64

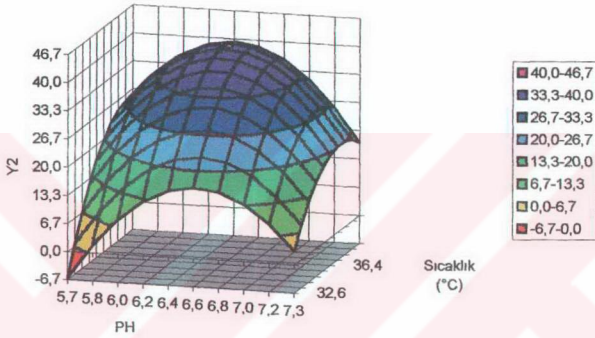
KOI'deki maksimum azalma (%): 40,26

5.3.2.5 KOI'deki % azalma için cevap yüzey eğrilerinin çizilmesi

KOI'deki % azalmayı maksimum yapan sıcaklık, pH ve katı madde oranını belirledikten sonra, bu değişkenlerin birini sabit tutarak maksimum biyogaz oluşum hızında, diğer iki değişkenin değişimini incelemek üzere cevap yüzey eğrileri (response surface) çizilmiştir.

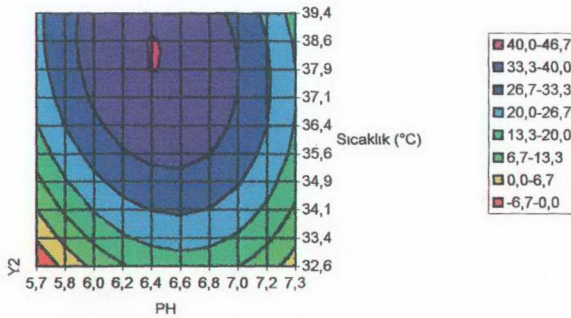
5.3.2.5.1 KOİ'deki % azalmaya sıcaklığın ve pH'nın etkisi

Maksimum KOİ'deki % azalmanın, pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9. Sabit katı madde oranında (5,64), sıcaklık ve pH'nın KOİ'deki % azalma üzerine etkisi

Cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



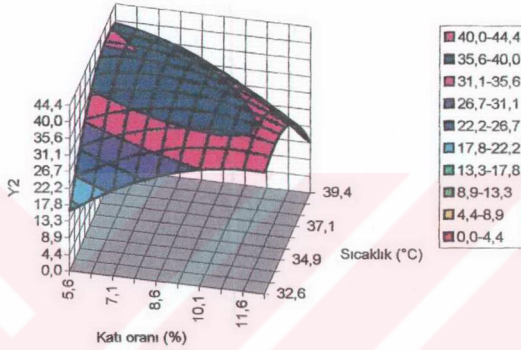
Şekil 5.10. Sabit katı madde oranında (5,64), sıcaklık ve pH'nın KOİ'deki % azalma üzerine etkisi için contour plot
Y₂ : KOİ'deki azalma (%)

KOI'deki maksimum % azalma, yaklaşık olarak 38,26 °C sıcaklık, 5,64 katı madde oranında ve pH-6,44'de elde edilmiştir. Katı madde oranı optimum değerinde sabit tutularak KOI'deki % azalmaya sıcaklık ve pH'ın etkisi incelenmiştir. Belli bir pH'da sıcaklık arttıkça KOI'deki azalma (anaerobik arıtım) artmakta, 38,26 °C sıcaklıkta maksimuma ulaşmakta ve bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar mezofilik bakteriler için kararsız bölge olduğu için, anaerobik arıtım azalmıştır.

Belli bir sıcaklıkta pH'ın KOI'deki % azalma üzerine etkisi incelendiğinde ise, KOI'deki azalma pH-6,4'e kadar artmakta, pH-6,4-6,5 arasında maksimum değerine ulaşmakta ve pH-6,5 in üzerinde KOI'deki azalma azalmıştır. pH-6,0'ın altında olduğu zaman asit üreten ve tüketen bakteriler arasında denge sağlanamadığından dönüşüm olmamakta ve bu yüzden de KOI'deki azalma düşük çıkmaktadır. Yüksek pH'larda da sistemde amonyak üretimi artmakta, amonyağın fazla miktarı sistemde zehirliliğe yol açmakta ve metan bakterilerinin aktivitesini düşürerek arıtımı engellemektedir.

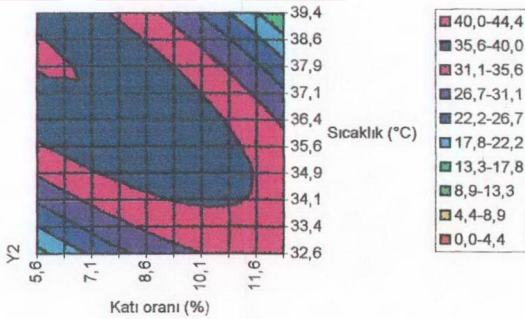
5.3.2.5.2 KOİ'deki % azalmaya sıcaklığın ve katı madde oranının etkisi

KOİ'deki maksimum % azalma için, katı madde oranı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11. Sabit pH'da (6,44), sıcaklık ve katı madde oranının KOİ'deki % azalma üzerine etkisi

Cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



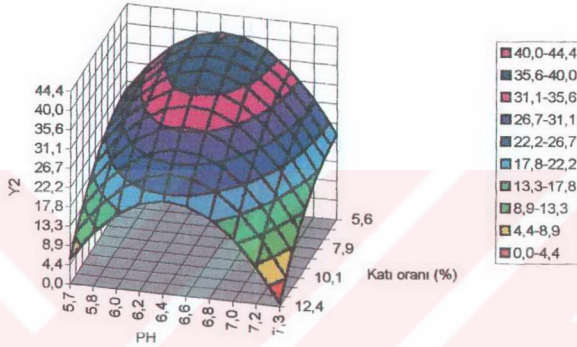
Şekil 5.12. Sabit pH'da (6,44), sıcaklık ve katı madde oranının KOİ'deki % azalma üzerine etkisi için contour plot
Y₂ : KOİ'deki azalma (%)

Maksimum KOİ'deki % azalma, yaklaşık olarak 38,26 °C sıcaklık ve % 5,64 katı madde oranında elde edilmiştir. Belli bir katı madde oranında sıcaklık arttıkça KOİ'deki azalma artmakta, 38,26 °C'de maksimuma ulaşmakta ve bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda mezofilik bakteriler için kararsız bölge olduğu için anaerobik arıtım azalmakta, dolayısı ile KOİ'deki azalma düşmektedir.

Belli bir sıcaklıkta katı madde oranının KOİ'deki % azalması üzerine etkisi incelendiğinde ise, katı madde oranı azaldıkça KOİ'deki azalmanın arttığı görülmektedir. Bu durum, kesikli sistemde çalışıldığı için, deneyler süresince katı madde oranı sabit kalmayıp sürekli olarak azalmasıyla açıklanabilir. Kesikli sistemde çalışıldığı için, bizim için arıtımın ilk aşamaları daha önemlidir. Bu yüzden, KOİ'deki azalma için ilk 24 saatteki değişim önem kazanmıştır. 24. saatten sonraki KOİ'deki azalma istatistiki olarak değerlendirilememiştir.

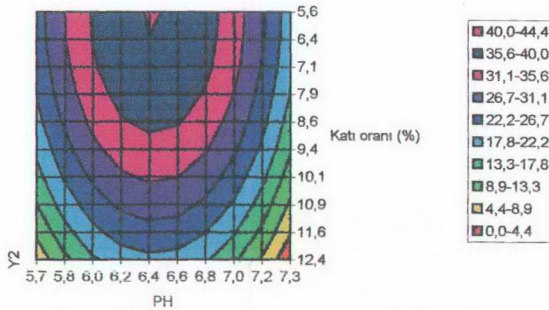
5.3.2.5.3 KOİ'deki % azalmaya pH ve katı madde oranının etkisi

KOİ'deki maksimum % azalma için, katı madde oranı ve pH'ın fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi Şekil 5.13'de verilmiştir.



Şekil 5.13. Sabit sıcaklıkta (38,26), pH ve katı madde oranının KOİ'deki % azalma üzerine etkisi

Cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.14'de gösterilmiştir.



Şekil 5.14. Sabit sıcaklıkta (38,26), pH ve katı madde oranının KOİ'deki % azalma üzerine etkisi için contour plot
Y₂ : KOİ'deki azalma (%)

KOI'deki maksimum % azalma, yaklaşık olarak % 5,64 katı madde oranında ve pH-6,44'de elde edilmiştir. Belli bir pH'da katı madde oranı azaldıkça KOI'deki azalma artmaktadır. Bu durum, kesikli sistemde çalışıldığı için, deneyler süresince katı madde oranı sabit kalmayıp sürekli olarak azalmasıyla açıklanabilir.

Belli bir katı madde oranında pH'ın KOI'deki azalma üzerine etkisi incelendiğinde ise, KOI'deki azalma pH-6,4'e kadar artmakta, pH-6,4-6,5 arasında maksimum değerine ulaşmakta ve pH-6,5'in üzerinde azalmaktadır. pH-6,0'ın altında olduğu zaman asit üreten ve tüketen bakteriler arasında denge sağlanamadığından dönüşüm azalmakta ve bu yüzden de KOI'deki azalma düşük çıkmaktadır. Yüksek pH'larda da sistemde amonyak üretimi artmakta, amonyanın fazla miktarı sistemde zehirliliğe yol açmakta ve metan bakterilerinin aktivitesini düşürerek arıtımı engellemektedir.

5.3.3 Oluşan asitlerin asetik asit cinsinden oluşum hızları için elde edilen sonuçlar

5.3.3.1 Oluşan asitlerin asetik asit cinsinden oluşum hızları için model denkleminin kurulması

Çözüm sonucu elde edilen modelin asetik asit oluşum hızı için hesaplanan katsayıları ve istatistiksel hesaplamaları Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.18. Asetik asit üretim hızı için parametreler arasında ihmallere yapılmadan bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

Y3 = b0 + b1*X1 + b2*X2 + b3*X3 + b4*X1*X1 + b5*X1*X2 + b6*X1*X3 + b7*X2*X2 + b8*X2*X3 + b9*X3*X3			
Model Parametresi	Hesaplanan Katsayılar	P değeri	Standart Hata
Sabit	-266,36	0,00438	72,74
X1	7,962	0,01969	2,871
X2	38,06	0,00394	10,22
X3	0,289	0,898	2,207
X1 ²	-0,102	0,01679	0,03549
X1X2	-0,07750	0,692	0,190
X1X3	0,01000	0,838	0,04755
X2 ²	-2,768	0,000647	0,568
X2X3	0,06500	0,740	0,190
X3 ²	-0,06582	0,09329	0,03549

Çözüm sonucu asetik asit oluşum hızı için elde edilen model eşitliği gerçek değerler cinsinden, hiç bir model parametresi ihmal edilmeden, aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$Y_3 = -266,36 + 7,962X_1 + 38,06X_2 + 0,289X_3 - 0,102X_1^2 - 0,07750X_1X_2 + 0,01000X_1X_3 - 2,768X_2^2 + 0,06500X_2X_3 - 0,06582X_3^2 \quad (5.6)$$

R² = 0,813 olarak bulunmuştur.

Bulunan bu eşitlikte, asetik asit oluşum hızı; pH, sıcaklık ve katı madde oranına bağlı olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, asetik asit oluşum hızı için regresyon modelimizin R² değerinin 0,813 olarak bulunması, modelden hesaplanan değerle deneysel

değerler karşılaştırıldığında deneysel sonuçların kabul edilebilir bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

X_1 , X_2 ve X_3 birbirleriyle olan bütün etkileşimleri yaptırıldığında ve parametreler arasında gerekli ihmallere yapıldığında, parametre sayısının az ve R^2 değerinin büyük olmasından dolayı en uygun parametrelerin ve etkileşimlerinin X_1 , X_2 , X_3 , X_1^2 , X_2^2 , X_3^2 olduğu görülmüştür. Burada, X_1 , X_2 ve X_3 parametrelerinin ikili etkileşimlerinin, asetik asit oluşum hızı üzerine etkisinin az olduğu görülmektedir.

Ayrıca, P değerleri her bir katsayının sistem için önemini göstermektedir. P değeri küçük olan parametrelerin modele olan etkisi diğerlerinden daha önemlidir. Çizelge 5.18'deki değerlere bakıldığında, kesikli sistemde 24. saatteki maksimum asetik asit oluşum hızına en etkin parametrenin X_2 (pH) olduğu [(X_2^2) için $P = 0,000647$] ve (X_2 için $P = 0,00394$)] görülmektedir. Sistem için pH'dan sonra etkin olan diğer parametre ise X_1 (sıcaklık) olduğu [(X_1^2) için $P = 0,01679$] ve (X_1 için $P = 0,01969$)] görülmektedir. Asetik asit üretim hızına en az etkin parametrenin de X_3 (katı madde oranı) olduğu (X_3 için $P = 0,898$) görülmektedir.

Parametreler arasındaki iç etkileşimler değerlendirildiğinde ise, ikili etkileşimlerin asetik asit üretim hızı üzerine etkilerinin az olduğu [(X_1X_3) için $P = 0,838$], (X_2X_3 için $P = 0,740$) ve (X_1X_2 için $P = 0,692$) görülmektedir.

X_3 , X_1X_3 , X_2X_3 ve X_1X_2 ihmal edildiğinde; $R^2 = 0,755$

X_3 , X_1X_3 ve X_2X_3 ihmal edildiğinde; $R^2 = 0,758$

X_3 , X_1X_3 ve X_1X_2 ihmal edildiğinde; $R^2 = 0,805$

X_1X_3 , X_2X_3 ve X_1X_2 ihmal edildiğinde; $R^2 = 0,807$ olarak en uygun ihmalin ikili etkileşimlerin olduğu bulunmuştur.

5.3.3.2 Asetik asit oluşum hızı için ANOVA testi sonuçları

Asetik asit oluşum hızı için parametreler arasındaki ikili etkileşimler ihmal edildikten sonra, kalan model denkleminde ANOVA testi uygulanarak elde edilen sonuçların doğruluğu kontrol edilmiştir (Çizelge 5.19).

Çizelge 5.19. Asetik asit üretim hızı için kullanılan modelin ANOVA testi

ANOVA	Karelerin Toplamı	Karelerin Toplamı, %	Karelerin Oranı			Serbestlik Derecesi
Kaynak	KT	KT%	KO	F	F Signif	df
Model	12,49	81	2,081	9,051	0,000504	6
Hata	2,989	19	0,230			13
Toplam	15,48	100				19

Regresyon katsayısının $R^2 = SSM/SST = 0,807$ olduğu görülmektedir. Bu değer, oluşturulan modelin bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi iyi ifade ettiğini göstermektedir.

Çözüm sonucu asetik asit oluşum hızı için hesaplanan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar Çizelge 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 5.20. Asetik asit üretim hızı için parametreler arasında ihmaller yapıldıktan sonra bulunan katsayılar ve istatistiksel hesaplamalar

Y3 = b0 + b1*X1 + b2*X2 + b3*X3 + b4*X1*X1 + b5*X2*X2 + b6*X3*X3			
Model Parametresi	Hesaplanan Katsayılar	P değeri	Standart Hata
Sabit	-255,27	0,000151	48,40
X1	7,548	0,00560	2,278
X2	35,85	0,000112	6,584
X3	1,072	0,08415	0,573
X1 ²	-0,102	0,00676	0,03163
X2 ²	-2,768	0,000108	0,506
X3 ²	-0,06582	0,05775	0,03163

Çözüm sonucu asetik asit oluşum hızı için elde edilen model eşitliği gerçek değerler cinsinden, parametrelerin ikili etkileşimleri ihmal edildikten sonra, aşağıdaki gibi bulunmuştur.

$$Y_3 = -255,27 + 7,548X_1 + 35,85X_2 + 1,072X_3 - 0,102X_1^2 - 2,768X_2^2 - 0,06582X_3^2 \quad (5.7)$$

$R^2 = 0,807$ olarak bulunmuştur.

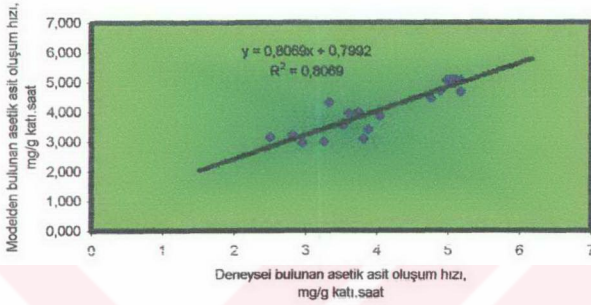
Sonuç olarak en uygun denklem Eşitlik 5.7'deki gibidir.

5.3.3.3 Asetik asit oluşum hızı için deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin karşılaştırılması

Çizelge 5.21 ve Şekil 5.15'de, belirlenen parametreler için deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan asetik asit oluşum hızlarının karşılaştırmalı değerleri ve % hata oranı verilmiştir. Hata oranı Eşitlik 5.3 ile hesaplanmıştır.

Çizelge 5.21. Asetik asit üretim hızı için deneysel olarak bulunan ve modelden hesaplanan Y değerleri ve % hata değerleri

Deney No	Sıcaklık °C X1	pH X2	Katı oranı % X3	Deneysel Bulunan Y3	Modelden Hesaplanan Y3	Hata %
1	38	7	11	4,04	3,865	4,34
2	38	7	7	3,33	4,318	29,66
3	38	6	11	3,74	3,997	6,86
4	38	6	7	4,76	4,450	6,52
5	34	7	11	2,96	2,961	0,03
6	34	7	7	3,88	3,414	12,02
7	34	6	11	3,82	3,093	19,04
8	34	6	7	3,53	3,546	0,45
9	39,36	6,5	9	5,18	4,678	9,69
10	32,64	6,5	9	2,51	3,160	25,90
11	36	7,34	9	3,26	3,003	7,88
12	36	5,66	9	2,82	3,225	14,36
13	36	6,5	12,36	3,61	3,944	9,24
14	36	6,5	5,64	4,89	4,705	3,79
15	36	6,5	9	5,08	5,067	0,25
16	36	6,5	9	5,06	5,067	0,14
17	36	6,5	9	5,18	5,067	2,18
18	36	6,5	9	4,98	5,067	1,75
19	36	6,5	9	5,11	5,067	0,84
20	36	6,5	9	5,02	5,067	0,94



Şekil 5.15. Deneyisel olarak bulunan ve modelden hesaplanan asetik asit oluşum hızı değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 5.15’de, hemen hemen bütün değerlerin diagonalin üzerinde ve diagonale yakın olması deneysel ve modelden hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

5.3.3.4 Asetik asit oluşum hızı için optimum koşulların belirlenmesi

Elde edilen model denkleminde asetik asit oluşum hızını maksimum yapan sıcaklık, pH ve katı madde oranının optimum değerleri Çizelge 5.22’de verilmiştir.

Çizelge 5.22. Parametrelerin asetik asit üretim hızını optimum yapan değerleri

Parametre	X1 (Sıcaklık, °C)	X2 (pH)	X3 (Katı madde oranı, %)
Min. değer	32,64	5,66	5,64
Ort. değer	36	6,5	9
Max. değer	39,36	7,34	12,36
Optimum değer	37,11	6,48	8,114

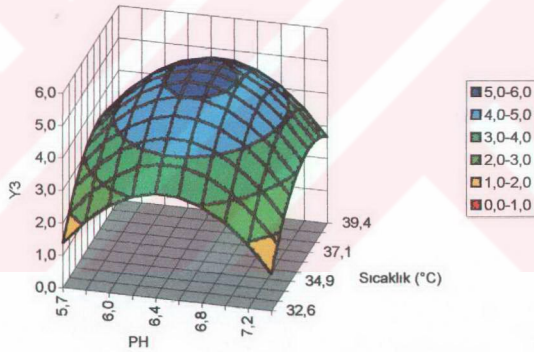
24. saatte asetik asit üretim hızı, mg/gkatı.saat : 5,24

5.3.3.5 Asetik asit oluşum hızı için cevap yüzey eğrilerinin çizilmesi

Asetik asit oluşum hızını maksimum yapan sıcaklık, pH ve katı madde oranını belirledikten sonra, bu değişkenlerin birini sabit tutarak maksimum biyogaz oluşum hızında, diğer iki değişkenin değişimini incelemek üzere cevap yüzey eğrileri (responce surface) Essential Regression istatistiksel programı ile çizilmiştir.

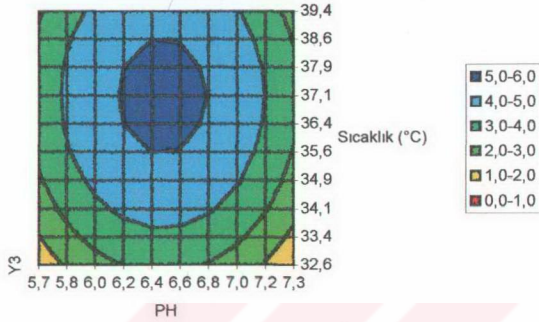
5.3.3.5.1 Asetik asit oluşum hızına sıcaklığın ve pH'ın etkisi

Asetik asit üretim hızının, pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi Şekil 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.16. Sabit katı madde oranında (8,14), sıcaklık ve pH'ın asetik asit oluşum hızı üzerine etkisi

Cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.17'de gösterilmektedir.



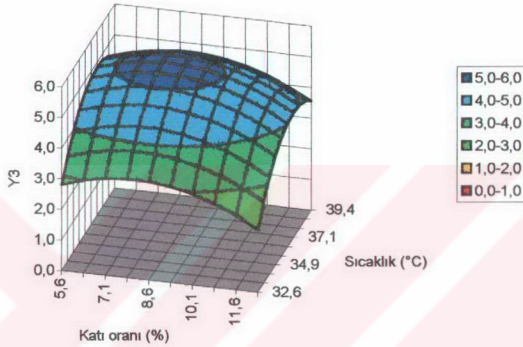
Şekil 5.17. Sabit katı madde oranında (8,14), sıcaklık ve pH'nın asetik asit oluşum hızı üzerine etkisi için contour plot
 Y_3 : Asetik asit oluşum hızı, mg/g katı.saat

Maksimum asetik asit üretim hızı, yaklaşık olarak 37,11 °C sıcaklık, 8,14 katı madde oranında ve pH-6,48'de elde edilmiştir. Katı madde oranı optimum noktada sabit tutulup asetik asit üretim hızına pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Belli bir pH'da sıcaklık arttıkça asit üreten bakteriler daha fazla bileşiği asetik aside dönüştüreceği için asetik asit üretim hızı artmakta, 37,11 °C sıcaklıkta maksimuma ulaşmakta ve bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar mezofilik bakteriler için kararsız bölge olduğu için asetik asit üretim hızı azalmaktadır.

Belli bir sıcaklıkta pH'nın asetik asit üretim hızı üzerine etkisi incelendiğinde ise, asetik asit üretim hızı pH-6,48'de maksimuma ulaşmaktadır. Asetik asit üretim hızı da KOI'nin gösterdiği davranışı gösterir.

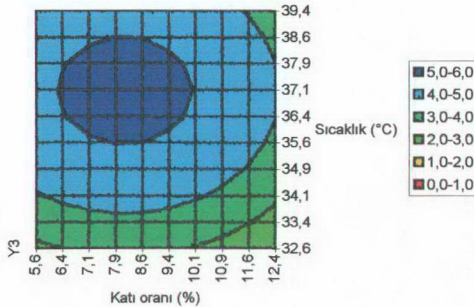
5.3.3.5.2 Asetik asit oluşum hızına sıcaklığın ve katı madde oranının etkisi

Asetik asit üretim hızının, sıcaklığın ve katı madde oranının fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.18. Sabit pH'da (6,48), sıcaklık ve katı madde oranının asetik asit oluşum hızı üzerine etkisi

Cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.19'da gösterilmektedir.



Şekil 5.19. Sabit pH'da (6,48), sıcaklık ve katı madde oranının asetik asit oluşum hızı üzerine etkisi için contour plot

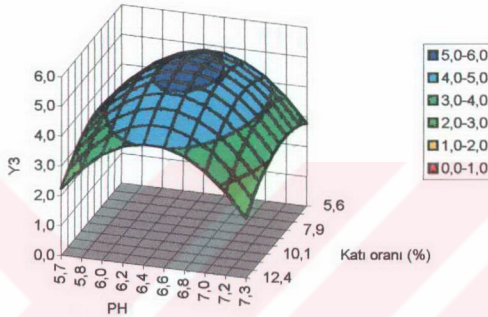
Y₃: Asetik asit oluşum hızı, mg/g katı.saat

Maksimum asetik asit üretim hızı, yaklaşık olarak 37,11 °C sıcaklık ve % 8,14 katı madde oranında elde edilmiştir. Belli bir katı madde oranında sıcaklık arttıkça asetik asit üretim hızı artmakta, bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar mezofilik bakteriler için kararsız bölge olduğu için asetik asit üretim hızı azalmaktadır.

Düşük katı madde oranlarında, organik madde miktarı az olacağı için aside dönüşüm az olmaktadır. Bundan dolayı, belli bir sıcaklıkta katı madde miktarı arttıkça asetik asit üretim hızı da artmaktadır. 8,14 katı madde oranında maksimuma ulaşmıştır ve daha yüksek katı madde oranlarında, substratla mikroorganizma birbirleri ile tam olarak etkileşemeyeceği için bu katı madde oranının üstünde asetik asit üretim hızı azalmaktadır.

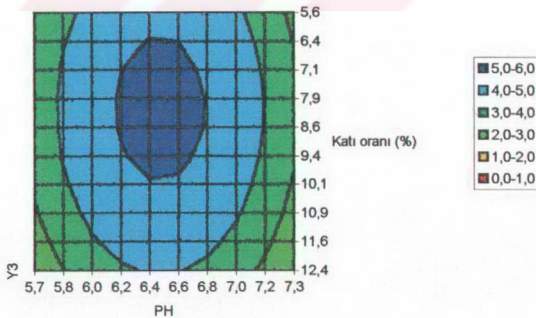
5.3.3.5.3 Asetik asit oluşum hızına pH ve katı madde oranının etkisi

Asetik asit üretim hızının, pH ve katı madde oranının fonksiyonu olarak üç boyutlu gösterimi Şekil 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5.20. Sabit sıcaklıkta (37,11), pH ve katı madde oranının asetik asit üretim hızı üzerine etkisi

Cevap yüzeyi için contour plot Şekil 5.21'de gösterilmektedir.



Şekil 5.21. Sabit sıcaklıkta (37,11), pH ve katı madde oranının asetik asit üretim hızı üzerine etkisi için contour plot

Y_3 : Asetik asit oluşum hızı, mg/g katı.saat

Maksimum asetik asit üretim hızı, yaklaşık olarak 37,11 °C sıcaklık, 6,48 pH değerinde ve % 8,14 katı madde oranında elde edilmiştir. Sıcaklık optimum koşullarda tutularak pH ve katı madde oranının asetik asit üretim hızı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Düşük katı madde oranlarında, organik madde miktarı az olacağı için aside dönüşüm az olmaktadır. Bundan dolayı, belli bir pH'da katı madde miktarı arttıkça asetik asit üretim hızı da artmaktadır. 8,14 katı madde oranında maksimuma ulaşmıştır ve daha yüksek katı madde oranlarında, substratla mikroorganizma birbirleri ile tam olarak etkileşemeyeceği için bu katı madde oranının üstünde asetik asit üretim hızı azalmaktadır.