

Protatif anaerobik biyoreaktör tasarımı ve üretim denemeleri

Portable anaerobic bioreactor design and production trials

Halil ŞENOL^{1,a}, Selçuk ATASOY^{*2,b}

¹ Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 28200, Giresun

² Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 28200, Giresun

• Geliş tarihi / Received: 10.05.2022

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 29.08.2022

• Kabul tarihi / Accepted: 11.09.2022

Öz

Biyogaz organik atıkların anaerobik sindirimi ile üretilen yanıcı bir gaz karışımıdır. Biyogaz içerisinde % 50-65 metan gazı, % 35-50 karbondioksit (CO₂) gazı ve 100-1000 ppm oranında hidrojen sülfür (H₂S) gazı ihtiva etmektedir. Biyogaz üretim teknolojilerinde en büyük dezavantajlardan biri biyogazı biyometana çeviren saflaştırma teknolojilerinin maliyetidir. Bu çalışmada protatif, kesikli çalışan bir anaerobik biyoreaktör ve 20 litrelik bir gazometre tasarlanmıştır. Gazometre kullanılmak üzere amaç biyoreaktörden çıkan ham biyogazın içinde bulunan H₂S ve CO₂ gazlarının dışarıdan herhangi bir müdahale gerektirmeden sadece biyogazın üretim gücünü kullanarak adsorpsiyonunu sağlamaktır. Bu kapsamda 5 litrelik etkili hacmi bulunan kesikli biyoreaktörün sadece üretilen biyogaz miktarı ve biyogaz içeriği iki tekrarlı test edilmiştir. Bu üretim kapsamında kesikli reaktörde gaz üretiminin başladığı andan itibaren her beş günde bir numune alınmış olup kimyasal oksijen ihtiyacının giderimi başlangıç durumuna göre kıyaslanmıştır. Her üretim denemesi 36 gün sürmüştür ve üretim denemeleri 2 tekrarlı yürütülmüştür. Daha sonra çalışmanın ikinci aşamasına geçilmiş olup biyogaz çıkışı doğrudan gazometre tankına bağlanmıştır. Bu aşamada gazometreden ve kesikli reaktörden her beş günde bir biyogaz ve organik atık numune örneği alınarak test edilmiştir. Gazometresiz denemeler sonucunda oluşan biyogazın H₂S ve CO₂ içerikleri sırasıyla 558 ± 55 ppm ve % 55.4 ± 2.9 iken gazometreli üretim sonucunda bu değerler sırasıyla 45 ppm ve % 24.5 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak endüstriyel ölçekli bir gazometreli sistemin ekstra bir biyogaz saflaştırma ünitesi gerektirmeden biyogaz içerisindeki H₂S'nin yaklaşık %88' ini ve CO₂'nin % 55' ini adsorpladığı tespit edilmiştir. Sonraki çalışmalar için, gazometre hacminin değişimi ve gazometredeki suyun bekleme sürelerinin artırılması, CO₂ ve H₂S konsantrasyonlarının daha da azaltılabileceği için tavsiye edilmektedir.

Anahtar kelimeler: Biyogaz, Hidrojen sülfür, Karbondioksit, Kesikli biyoreaktör, Metan

Abstract

Biogas is a flammable gas mixture that can be produced by anaerobic digestion of organic wastes. It contains 50-65% methane gas, 35-50% carbon dioxide (CO₂) gas and 100-1000 ppm hydrogen sulfide (H₂S) gas in biogas. One of the biggest disadvantages in biogas production technologies is the cost of purification technologies that convert biogas to biomethane. In this study, a portable, intermittent anaerobic bioreactor and a 20 liter gasometer were designed. The purpose of using gasometer is to ensure the adsorption of H₂S and CO₂ gases in the raw biogas coming out of the bioreactor, using only the production power of the biogas without requiring any external intervention. In this context, only the produced biogas amount and biogas content of the batch bioreactor with an effective volume of 5 liters were tested twice. Within the scope of this production, a sample was taken every five days from the start of gas production in the batch reactor and the removal of chemical oxygen demand was compared with the initial situation. Each production trial lasted 36 days. Then, the second stage of the study was started and the biogas outlet was directly connected to the gasometer tank. At this stage, biogas and organic waste samples were taken from the gasometer and batch reactor every five days and tested. While the H₂S and CO₂ contents of the biogas formed as a result of the experiments without gasometer were 558 ± 55 ppm and 55.4 ± 2.9%, respectively, these values were found to be 45 ppm and 24.5%, respectively, as a result of the production with gasometer. As a result, it has been determined that an industrial-scale gasometer system adsorbs approximately 88% of H₂S and 55% of CO₂ in biogas without requiring an extra biogas purification unit. For further studies, changing the gasometer volume and increasing the holding times of the water in the gasometer are recommended as CO₂ and H₂S concentrations can be further reduced.

Keywords: Biogas, Hydrogen sulfide, Carbon dioxide, Batch bioreactor, Methane

^{*b} Selçuk ATASOY; selcuk.atasoy@giresun.edu.tr, Tel: (0542) 655 61 25, orcid.org/0000-0003-0712-7904

^a orcid.org/0000-0003-3056-5013

1. Giriş

1. Introduction

Ülkelerin sanayi ve nüfus açısından hızla büyümesi ile birlikte dünya genelinde özellikle de endüstride önemli ilerlemeler kaydeden ülkelerde enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Enerji ihtiyacının artması, fosil kökenli yakıtların (kömür, petrokok, linyit ve doğalgaz vb.) azalmasına yol açmaktadır (R. Atelge, 2021b). Jeotermal, rüzgâr, hidro, dalga ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları dünyadaki enerji tüketiminin yaklaşık % 14'üne, sadece biyokütle ise yaklaşık % 10'una karşılık gelmektedir (Angelidaki vd., 2018).

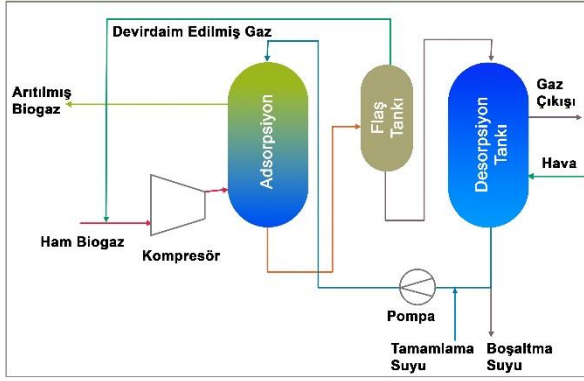
Yenilenebilir enerji kaynakları arasında bulunan enerji kaynaklarından biride biyogaz enerjisidir (Şenol vd., 2021). Biyogaz organik maddelerden anaerobik sindirim (AS) yöntemi ile üretilebilmektedir. Biyogazın içeriğinde bulunan metan gazı yanıcı özelliği vermektedir. Yüksek performanslı ve düşük maliyetli enerji elde edilmesi gibi avantajlarından dolayı AS, son yıllarda oldukça tercih edilen bir prosestir (Şenol, 2019). AS yöntemi, yaygın olarak kullanılan diğer arıtım teknikleri ile karşılaştırıldığında daha az enerji ve besin kaynağı gerektirmektedir (R. Atelge, 2021a). Ayrıca, düşük işletme maliyeti ile birlikte, ısı ve elektrik enerjisinde kullanılacak uygun formda metan gazı elde etme imkânı, AS yöntemi ile sağlanmaktadır (Miltner vd., 2017).

Biyogaz içeriğindeki CH₄ ve karbondioksit CO₂ oranı, kısmen substratın organik içeriğine ve pH'ına bağlı olarak çoğunlukla sırasıyla %50-70 ve %30-50 aralığındadır (Angelidaki vd., 2018). CH₄ ve CO₂ gazlarının yanı sıra reaktörlerde üretim başlangıcında kafa boşluğunun hacmine bağlı olarak %0-3 konsantrasyon aralığında N₂ gazı içerebilir (Şenol vd., 2021). En önemli minör bileşenler karbon monoksit (CO), oksijen (O₂), hidrojen sülfür, hidrojen (H₂) ve amonyaktır (NH₃) (Şenol, 2019). Reaktörlerdeki substrat kaynağına bağlı olarak biyogaz, siloksanlar (0 - 41 mg Si.m⁻³), uçucu hidrokarbonlar (alkoller, yağ asitleri, terpenler) veya florlu hidrokarbonlar, klorlu, ağır metal buharları ve aromalar gibi başka kirleticiler içerebilir (Miltner vd., 2017). Biyogazın içeriğinde bulunan CH₄ gazı dışındaki tüm gazlar istenmeyen gazlardır ve biyogaz kirleticileri olarak bilinirler. Biyogaz saflaştırma işlemi için ilk adım biyogaz temizliği ve ikinci adım biyogaz yükseltmesidir. Biyogaz temizliği, H₂S, Si, CO, siloksanlar, uçucu organik bileşikler ve NH₃ gibi zararlı veya toksik bileşenlerin uzaklaştırılmasıdır (Angelidaki vd., 2018). İkinci adım olan biyogaz yükseltme, biyogazın kalorifik değerini artırmayı

ve onu bir yakıt standardına dönüştürmeyi amaçlamaktadır. Ayrıca biyogaz yükseltme, CO₂ gazının ayrılmasını, nem içeriğini gidermek için gazın kurutulmasını, diğer küçük bileşenlerin çıkarılmasını ve sıkıştırılmasını içeren çok aşamalı bir gaz ayırma işlemidir (Miltner vd., 2017). Biyogazın farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi için metan içeriğinin en az %90 (v/v) olması gerekir (Şenol, 2021). Yükseltilmiş biyogazın %95 (v/v) metan içeriğine sahip olması durumunda biyometan olarak adlandırılır (Niesner vd., 2013).

Biyogazdaki yanmaz kısmın büyük bir kısmı CO₂ gazıdır ve bu da biyogazın birim hacmi başına kalorifik değeri düşürür. Bu durum, doğrudan yakma teknolojisinin gerekli olduğu pişirme ve aydınlatma gibi biyogaz kullanımlarını sınırlar. Ayrıca CO₂, biyogaz depolama alanının fazladan yer işgal etmesi ve biyogazın sıkıştırılmasında fazladan enerji kullanılması gibi dezavantajlar yaratmaktadır. Biyogazın CO₂ ile sıkıştırılması sonucu kuru buz oluşur ve bu da valflerde veya ölçüm noktalarında topaklanma ve donma sorunları yaratır. Bu gibi nedenlerle biyogaz içerisindeki CO₂'nin uzaklaştırılması daha geniş alanlarda kullanılması açısından önem kazanmaktadır (Şenol, 2021). CO₂'yi biyogazdan ayırmak için çeşitli ticari teknolojiler mevcuttur. CO₂'nin sudaki çözünürlüğü CH₄ gazından daha yüksek olması, sudaki çözünürlük farkından yararlanarak birbirlerinden ayrılmasını sağlar (Bauer vd., 2013). 25°C' de CO₂'nin sudaki çözünürlüğü CH₄'ün suda çözünürlüğünden 26 kat daha fazladır. Bu şekilde ayırma işlemi sonucunda %95-99 (v/v) CH₄ içeren biyometan elde edilebilir (Şenol, 2020). Biyogaz temizliğinde kullanılan en yaygın yöntemlerden biri su ile temizlemedir (Angelidaki vd., 2018). Şekil 1, devridaim yapan bir su yıkayıcısının proses akış diyagramının şemasını göstermektedir. Adsorpsiyon kolonuna alttan (6-10 bar) basınç uygulanarak biyogaz gönderilir ve aynı anda kolonun tepesinden su verilir. Kullanılan adsorpsiyon kolonu, daha etkin çalışabilmesi için rastgele ambalaj malzemesi ile doldurulur (Şenol, 2020). Doymuş su, metan kaybını en aza indirmek için basıncın yaklaşık üç bara düşürüldüğü flaş tankına aktarılır. Su, flaş tankını terk eder ve desorpsiyon kolonuna gider. Kısmi basıncını azaltarak CO₂ desorpsiyonunun itici gücünü arttırdığı için desorpsiyon tankına hava alınır. 1.000 Nm³/saatlik bir ham biyogaz su yıkayıcı yükseltme sisteminin, 20 °C' de sekiz bar basınçta 200 m³/saat suyu sirküle etmesi gerekir (Bauer vd., 2013). Su yıkayıcının yararı, H₂S' nin sudaki çözünürlüğü CO₂'den daha yüksek olduğu için CO₂'nin uzaklaştırılmasıyla H₂S' nin ortadan

kaldırılabilirliği (Atelge vd., 2021). H_2S aynı anda CO_2 ile giderilirse su kalitesi hızla düşebilir, bu nedenle tatlı su kullanılması tavsiye edilir. Kullanılan yükseltme sisteminin ekonomik olması, veriminin yüksek olması, ek kimyasal gerektirmemesi ve %97 'nin üzerinde yüksek metan geri kazanımı elde etmesi gibi avantajları vardır (Khan vd., 2017).



Şekil 1. Devirdaim yapan bir su yıkayıcının şematik akış şeması

Figure 1. Schematic flow chart of a circulating water washer

Biyogazdan CO_2 ve CH_4 ün ayrılmasında sudan daha etkili bir yıkama sıvısı seçerek adsorpsiyonun daha da iyileştirilmesi sağlanabilir. Bu bağlamda en çok kullanılan kimyasallar dietanolamin, metildietanolamin, monoetanolamin ve diglikolamin gibi aminlerin sulu çözeltileridir (Şenol, 2020). Bu tür biyogaz artırma yöntemlerine amin temizleme adı da verilir. Amin yıkama yönteminde ham biyogaz, emme tankına alttan girerken aminde çözücü tankın üstünden girer. Karşı akım akışı sırasında CO_2 , amin çözücü ile reaksiyona girer. Reaksiyon sırasında, ekzotermik reaksiyon nedeniyle sıcaklık $20-40^\circ C$ ' den $45-65^\circ C$ ' ye yükselir (Privalova vd., 2013). Genel olarak, sıcaklıktaki bu artış malzemelerin çözünürlüğünü azaltır, ancak sıcaklık arttıkça CO_2 ' nin amin çözücü içindeki çözünürlüğü artar (Khan vd., 2017). Reaksiyondan sonra sıvı, sıcaklığını artırmak için ısı eşanjörüne gider ve $120-150^\circ C$ ' de kaynatılır. Bu, amin çözücünün rejenerasyon aşamasıdır, çünkü amin çözeltilerinden CO_2 salınır. CO_2 ile reaksiyonun duyarlılığı nedeniyle CH_4 geri kazanımı %99' dan fazladır, ancak amin içinde çözünme nedeniyle metan kaybı %4' e kadar çıkabilir (Lasocki vd., 2015). Sistem yüksek hassasiyete ve düşük işletme maliyetlerine sahipken, yüksek ilk yatırım ve aminin rejenerasyonu için önemli enerji talebi dezavantajlarından bazılarıdır (Khan vd., 2017). Bu kimyasalların sıvı fazda çözücü olarak

kullanılması ile son derece düşük bir CH_4 adsorpsiyonu sağlanmakta ve yaklaşık %99,95 oranında CH_4 geri kazanımı sağlanmaktadır (Miltner vd., 2017). Ayrıca diğer tüm biyogaz iyileştirme teknolojilerine kıyasla bu kimyasallarla adsorpsiyon işlemlerinde daha düşük bir çalışma basıncına ihtiyaç duyulması bu teknolojileri avantajlı kılmaktadır. Birçok amin yıkama tesisinde kompresör yerine sadece bir üfleme kullanılır ve bu da elektrik enerjisi ihtiyacını önemli ölçüde azaltır. Bununla birlikte, amin temizlemenin bir dezavantajı, amin çözeltilerinin olası oksidatif veya termal bozunmasıdır. Bu, tehlikeli bozunma ürünlerinin kimyasal tüketimini, korozyon potansiyelini ve emisyon potansiyelini artırır (Voice vd., 2013).

Bahsedilen H_2S ve CO_2 temizleme yöntemleri olarak su ile yıkama ve kimyasal amin yıkama teknolojileri mevcut literatürde oldukça kullanılmıştır (Alonso-Vicario vd., 2010; Angelidaki vd., 2018; Awe vd., 2017; Voice vd., 2013). Ancak, su ile yıkama teknolojilerinde yüksek başlangıç yatırımı ve su rejenerasyonu sırasında yüksek enerji talebi, sistemin başlıca dezavantajlarıdır. Amin temizleme ise amin çözeltilerinin olası oksidatif veya termal bozunmasının olabirliği ve böylece tehlikeli bozunma ürünlerinin kimyasal tüketimini, korozyon ve emisyon potansiyelini artırması bir dezavantajdır (Voice vd., 2013). Bu nedenle bu çalışma yüksek su maliyetini gidermek ve kimyasal kullanımını sonlandırmak amacıyla kendi kendini temizleyebilen bir reaktör sisteminin tasarımını amaçlamıştır. Reaktör tasarımı ile ilgili ayrıntılı bilgi 'materyal ve metot kısmında verilmiştir.

2. Materyal ve metot

2.1. Material and method

Anaerobik biyoreaktör tasarımına ve üretim denemelerine ait yöntemler aşağıda verilmiştir.

2.1. Substratın hazırlanması

2.1.1. Preparation of the substrate

Çalışmada kullanılan organik madde taze sığır gübresi olarak belirlenmiştir. Taze sığır gübresi Giresun ilinin Boztekke köyünden toplanmıştır. Sığır gübresi bütün anaerobik sindirim deneyleri için taze olarak toplanmıştır.

2.2. Ham maddelere yapılan analizler

2.2.1. Analysis of raw materials

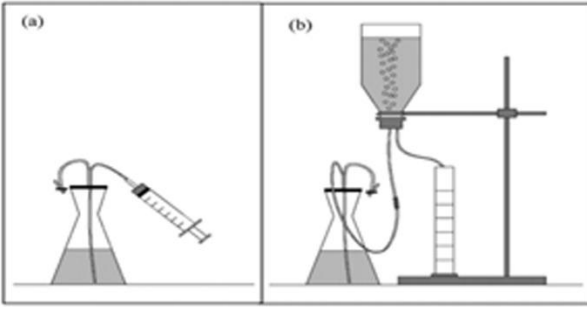
Organik atıklar toplandıktan sonra her bir numuneye nem, kuru madde, organik madde, % C,

% N, kül, selüloz, hemiselüloz ve lignin analizleri yapılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) kapalı geri akış titrimetrik yöntemle göre analiz edilmiştir (Şenol, 2021).

2.3. Kuru madde optimizasyonu ve anaerobik sindirim işlemi

2.3. Dry matter optimization and anaerobic digestion process

Bu aşamada her bir numuneye ayrı ayrı kuru madde optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Yapılacak olan deneyler 500 ml' lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Dış ortam ısıtma sıcaklığı 40 °C alınmıştır. Sığır gübresi için; toplamda her biri 2 tekerrürlü olmak üzere toplam kuru madde oranı kütleli olarak %1 - %3 - %5 - %7 - %9 - %11 - %13 olacak şekilde 500 ml' lik 8 adet erlenlerde biyogaz oluşumu için kurulum yapılmıştır. Isıtma işlemi çalkalamalı su banyoları kullanılmıştır. AS deneyleri görsel olarak aşağıdaki Şekil 2' de gösterilmiştir (Şenol, 2019).



Şekil 2. Anaerobik sindirim için ön deneme sistemi (a: AS deneyleri için ilk kurulum aşaması b: AS sürecindeki biyogaz ölçüm aşaması)

Figure 2. Pre-trial system for anaerobic digestion (a: Initial setup phase for AS experiments b: biogas measurement phase in the AS process)

Erlenlerin çıkış borusuna göre silikon hortum ve bu hortumun ucuna da 0.5 litrelik gaz toplama şişesi eklenerek ve ardından nuçe erlenleri alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Nuçe erlenleri bütün deneylerde %80' i (yani 400 ml) substrat ve su karışımıyla doldurulmuş ve %20' si boş bırakılmıştır (Şenol vd., 2020). Sistemde olası bir gaz kaçağının olmaması için hortumlarının giriş ve çıkışı bantlanmıştır. AS düzeneği bu şekilde kurulduktan sonra kuru madde optimizasyon denemeleri yapılmıştır. Şekil 2' nin (b) kısmında gösterilen gaz toplama şişesi gaz hacmini belirtmesi açısından ölçeklendirilmiştir. AS işlemi için her bir reaktörün pH ölçümü yapılacak ve ardından eğer pH biyogaz oluşumunda metan bakterilerinin üremesi için gerekli şartlar olan 6.6 – 7.6 değerinde değilse pH bu değerine göre hazırlanan 5 M NaOH ve 5 M H₂SO₄ çözeltileri ile

ayarlanmıştır. Biyogaz üretimi için optimum karıştırma oranları 4 saatte birdir (Şenol vd., 2020). Bu deneylerde su banyosu 4 saatte bir olmak üzere gaz oluşumu durana kadar sürdürülmüştür. AS süresi ise yine gaz toplama şişesinde biriken gaz oluşumu durana kadar devam etmiştir. Anaerobik sistem kurulumu yapılırken gaz kaçaklarının oluşmasına karşı önlem alınmış ve bağlantı noktaları sıklıkla kontrol edilmiştir. Benzer şekilde gaz toplama şişesinin içerisinde bulunan su miktarının tamamen bitmesi ve gaz oluşmaya devam etmesi durumunda (a) konumuna getirilerek gaz toplama şişesi su ile doldurulup sistem tekrardan (b) konumuna getirilmiştir. Sonuç olarak her bir kuru maddenin gaz oluşum hızı ml biyogaz/g uçucu katı olarak belirlenmiş ve zaman-biyogaz üretimi grafiği oluşturulmuştur. Gaz ölçümleri yapılmadan önce biyogaz içerisinde bulunan gazların suda çözünürlüğü dikkate alınmıştır. Metanojen bakteriler ışığa duyarlıdır (Miltner vd., 2017). Bu sebeple biyogaz üretim aşamasında reaktörlerin her biri alüminyum folyo ile sarılarak reaktörlerin ışık geçirgenliği yok edilmiştir. Deneylerin bu aşamasından sağlanan en uygun kuru madde oranı belirlenmiştir. En fazla verim veren kuru madde oranı büyük hacimli deneylere bu belirlenen kuru madde oranıyla devam edilmiştir. Kuru madde optimizasyonunun küçük hacimlerde denenip büyük hacimlerde uygulanmasının nedeni: fazla su miktarından kaçınmak ya da fazla organik madde miktarından kaçınmaktır. Literatürde genellikle kuru madde oranları %10 alınmaktadır (Şenol vd., 2020; Şenol vd., 2021). Fakat her organik atığın kuru madde optimizasyonunun yapılması bazı su sıkıntısı bulunan bölgeler açısından önemli olmaktadır.

2.4. Elementel analiz

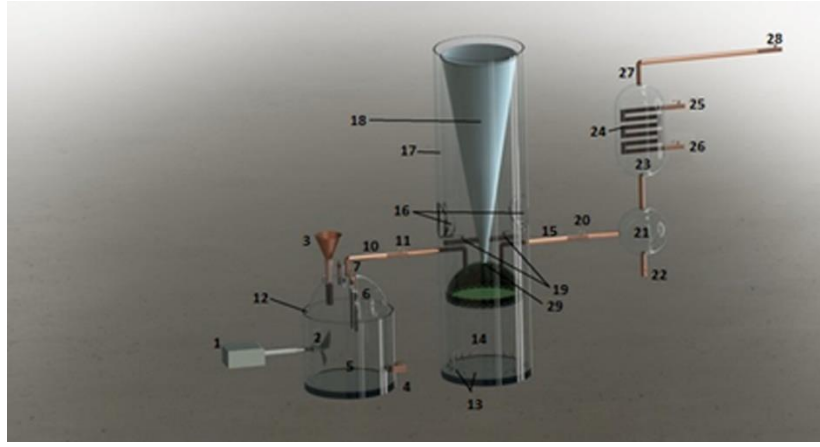
2.4. Elemental analysis

Organik numuneye C ve N değerlerini kütlece % bileşenlerini belirlemek amacıyla elementel analiz yapılmıştır. Elementel analiz Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Costech ECS 4010 Elementel Analiz Cihazı ile yapılmıştır.

2.5. Biyoreaktör ve kendi kendini arıtılabilir yeteneğine sahip gazometre tasarımı

2.5. Gasometer design with bioreactor and self-purification capability

Şekil 3'te biyogaz reaktörün bütün malzemeleri cam malzemeden tasarlanmıştır. Bu reaktör kesikli olarak çalıştırılmıştır.



Şekil 3. Biyogaz sisteminin her bir parçasının numaralandırılma görünümü
Figure 3. View of the numbering of each part of the biogas system

1- Motor	9- Higrometre	17- Gazometre suyunu yukarı taşıma yeri	25- Soğuk su girişi
2- Karıştırıcı çarkı (2 kanatlı/pervaneli)	10- Biyoreaktörden biyogaz çıkış borusu	18- Koni şeklindeki atmosfere açık tank	26- Soğuk su çıkışı
3- Besleme tankı	11- Biyoreaktör boru vanası	19- Koni tankının boşaltma vanaları	27- Nemden arıtılmış biyogaz çıkışı
4- Biyoreaktör boşaltma tankı	12- Yağ banyolu ısıtıcı ceketi	20- Arıtılmış biyogaz vanası	28- Arıtılmış biyoreaktör çıkışı
5- Biyoreaktör	13- Gazometre suyunun çıkış delikleri	21- Yoğuşan su tankı	29- Nozul
6- PH metre	14- Gazometre	22- Yoğuşan suyu çıkarmak için kullanılan vana	
7- Barometre	15- Gazometreden çıkan arıtılmış biyogaz	23- Isı değiştirici tankı	
8- Termometre	16- Vanaya uzanmak için açılmış delikler	24- Soğuk su ceketi	

Bu reaktörün tasarımı diğer geleneksel reaktörlerden farklı ve yenilikçi bir reaktör sistemidir. Tasarımındaki amaç oluşan biyogazın içerisindeki CO_2 ' yi ve H_2S ' yi olabildiğince uzaklaştırmaktır. Bu reaktör mezofilik ve termofilik şartlarda çalışmaya uygundur.

2.6. Biyoreaktör sisteminin çalışma yöntemi

2.6. Working method of bioreactor system

Biyoreaktörden çıkan gaz 14 numaralı tanka gelmektedir. Bu biyogazı taşıyan 10 numaralı borunun ucu 14 numaralı tanka aktarmaktadır. Bu nedenle oluşan biyogaz doğrudan içi su dolu olan 14 numaralı gazometreye geçmektedir ve tankın üst kısmında sıkışmaktadır. Suyun içindeki karbondioksit çözünürlüğü $85.1 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2/1000 \text{ cm}^3$ sudur. Aynı şekilde H_2S ' nin suda çözünürlüğü; $\text{H}_2\text{S} 25.0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{S}/1000 \text{ cm}^3$ sudur (Niesner vd., 2013). Bu şekilde 14 numaralı tankın içinde CO_2 ' ce doymuş su bulunmaktadır. Karbondioksit su ile

zayıf asit bağları kurar ve çok yoğun ortamdan az yoğun ortama geçmektedir (Yamamoto vd., 2004). Biyogaz oluşumu devam ettikçe 14 numaralı tankın üst kısmında sıkışan biyogaz miktarı artmıştır. Bu nedenle gazın hacmi arttıkça 14 numaralı tanktaki su 13 numaralı deliklerden çıkış yapıp 17 numaralı boşluklardan geçerek, 18 numaralı koni şeklindeki tankta birikmektedir. Aynı şekilde biyogaz oluştuğunda koni şeklindeki tankın en yukarisından aşağıya doğru yavaş yavaş gazometrede su akışı sağlanmaktadır. Bu nedenle yukarıdan aşağıya akan suyun yüzey alanı hava ile temas edecektir. Hava ile temas eden su yüzeyi artırıldıkça suyun içindeki karbondioksitin havaya geçişi de artmıştır. Bu prensiple çalışan gazometrenin koni hacmi biyoreaktör hacmi ile eşit olup 10 litredir. Koninin yüzey alanı atmosfere açıktır. Bu şekilde suyun içerisinde karbondioksit havanın içerisindeki karbondioksitten fazla olduğu için suyun içerisindeki karbondioksit sürekli olarak havaya geçmiştir. Aynı şekilde koni şeklindeki tanka dolan

suyun yüzey alanı koninin şeklinden dolayı su doldukça su yüzey alanı genişler. Bu genişleme sayesinde de biyogaz oluştuğunda atmosfere daha fazla karbondioksitin geçişi sağlanmaktadır. 16 numaralı delikler tankın 19 numaralı vanalarına ulaşmak için yapılmıştır. Bundan sonra koni şeklindeki tank dolduğu zaman ise 16 numaralı deliklerden uzanarak 19 numaralı vanalar açılarak ve su tekrar 14 numaralı tankın içine dökülmektedir. Fakat burada 29 numaralı kısma bir vana ve bu vananın ucuna da bir nozul yerleştirilmiştir. Bu nozul sayesinde biyogazın üzerine, tanktaki karbondioksitten arıtılmış olan su oluşturulan biyogaz basıncı ile püskürtülmektedir. Bu sayede biyogazın artırılması daha da artırılabilecektir. Biyogaz basıncı gaz depolama tankındaki su seviyesi arasındaki fark ile oluşan hidrolik basınca dayanmaktadır. Bu nedenle biyogaz depolanırken gaz ile suyun yer değiştirmesi prensibi temeline dayandırılmıştır. 18 numaralı tankın içindeki su boşalırken basınç farkından dolayı biyogaz gazometreden 15 numaralı boruya ve buradan da ısı değiştiriciye geçecektir. Suyun daha çok nozuldan akmasını sağlamak amacıyla 19 numaralı vanalar kısık şekilde çalıştırılmıştır. Kısık şekilde açılmasının sebebi basınç dengeli oluşturularak suyun nozula verilmesini sağlamak ve kısık vanalardan akan su sayesinde biyogazı alttan sıkıştırmaktır. Nozul sayesinde tanktaki su biyogazın üzerine püskürtülmüştür. Oluşan basınç farkı nedeniyle biyogaz 15 numaralı borudan geçiş yapmıştır. Yüzey alanı giderek artan bir koninin içerisindeki su tankının da yüzey alanı sürekli artmıştır ve bu sayede suyun içinde bulunan çözünmüş karbondioksitin havaya geçişi daha fazla olmuştur. Aynı şekilde gaz üretimi devam ettikçe su yukarıdan tankın en üst kısmından aşağıya doğru akmaktadır. Akışkan su en üst düzeyden en alt düzeye akarken hava ile teması daha fazla olacaktır. Bu şekilde havada daha az yoğun miktarda bulunan karbondioksit su ile fazlaca temas ederek suyun içindeki karbondioksiti havaya aktarmaktadır. Bu çalışma prensibi biyogazın üzerine su püskürterek karbondioksit adsorplama işlemi ile aynıdır. Bu şekilde çalışabilen bir gazometre sisteminin içinde bulunan su miktarı karbondioksitten arındırıldığı için tekrar tekrar kullanılabilir. Bu sistem özellikle kırsal kesimde su israfından kaçınmak için kullanılması çok uygundur. Aksi takdirde suyun tamamının boşaltılarak yeni su eklenmesi gerekmektedir. Bu da su israfına sebep olmaktadır. En son 27 numaralı borudan geçen biyogaz gaz toplama torbalarına alınmış olup biyogaz ölçüm cihazında analiz edilmiştir. Analiz sonucunda % metan, % karbondioksit, % hidrojen sülfür, % azot, % karbon

monoksit ve % su buharı değerleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

2.7. Reaktörün boyutları

2.7. Dimensions of the reactor

Sistemdeki bütün boru çapları 5 cm iç çapında oluşturulmuştur. Dış çapı ise 6 cm olarak belirlenmiş olup mekanik etkilere dayanıklı cam malzemeden tasarlanmıştır. Biyoreaktör (5 numaralı tank) 11.6 cm yarıçapında ve 46.6 cm yüksekliğindedir. Biyoreaktörün yüksekliği yaklaşık olarak çapına eşittir. 5.14 ve 18 numaralı tankların yarıçapları eşittir. Aynı şekilde 14 ve 18 numaralı tankın hacimleri birbirine eşit olup yarıçapları yaklaşık olarak 11.6 cm dir. 23 numaralı ısıtıcı hacmi 5 litredir. 10 ve 15 numaralı boruların uzunluğu 30 cm dir. 21 numaralı kürenin iç hacmi ise 2 litredir. 23 numaralı tank ile 21 numaralı tank arasındaki mesafe 2 cm dir. Bu sayede yoğunlaşan buhar kolayca sıvı olarak alt kısma geçebilecektir.

2.8. Fermantasyonun sonlandırılması

2.8. Ending the fermentation

Biyogaz oluşum sürecinin sona ermesi, gaz ölçüm sistemindeki toplanan gazın miktarının üst üste üç gün boyunca aynı hacimde kaldığı noktada (ortalama 36 gün) AS işlemi sonlandırıldı ve ölçülen gaz hacmi kaydedildi. Bütün küçük ve büyük hacimli denemeler için bu işlemler biyogaz üretiminin ayrıntılı, spesifik ve karşılaştırılmalı olarak yorumlandı. Fermantasyonun sonlanmasında yine kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) tayini yapıldı ve başlangıçtaki KOİ tayinine göre sonlandırılması gerekip gerekmediği yorumlandı (Bauer vd., 2013).

2.9. Gaz miktarının % hacimsel olarak belirlenmesi

2.9. Determination of gas amount by volume %

Yapılan bütün deneyler sonucunda oluşan gaz miktarının içeriği % hacimsel olarak belirlendi. Bu belirleme işlemi projenin yürütüleceği kurumda bulunan 'IRCD4 Multi-Gas Detecting Alarm Manual Instruction' (biyogaz ölçüm cihazı) ile belirlenmiştir. % Hacimsel olarak belirlenen gazlar; CH₄, CO₂, CO, O₂, N₂ ve H₂S (ppm biriminde) dir. Yapılan ölçümler kaydedildi ve metan miktarına göre gaz oluşum hızı hesaplanmıştır. Ayrıca oluşan gaz bileşenlerinin ve hangi organik atıktan hangi farklı bileşenlerden oluştuğu deneysel olarak incelenerek yorumlanmıştır.

2.10. SEM analizleri

2.10. SEM analyses

Organik numuneye ön işlem teknolojileri uygulandıktan sonra hammaddenin kristalitesindeki yapıyı yorumlamak için SEM analizleri yapılmıştır. Bu analizler Hitachi marka, Su 1510 model bir taramalı elektron mikroskopu kullanarak yapılmıştır. Organik numunelerin SEM görüntüleri incelenmeden önce daha iyi iletkenlik sağlayabilmesi için altın nanopartiküller ile kaplanmıştır. Altın kaplama cihazı 30 mA ve 0.1

mbar değerinde olup 120 saniyede kaplama işlemi tamamlanmıştır.

3. Bulgular ve tartışma

3. Results and discussion

Tablo 1' de sığır gübresine AS' ye başlanmadan önce toplam katı (TK), uçucu katı (UK), kül, C, N, KOİ ve pH analizleri yapılmıştır. Atığın biyogaz verimi kuru madde ve organik madde oranları dikkate alınarak yapılmıştır ve sonuç olarak biyogaz verimi ml/g uçucu katı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Sığır gübresinin fizikokimyasal özellikleri
Table 1. Physicochemical properties of cattle manure

Parametre	Sığır gübresi
Organik madde (% KM)	74.98
Kuru madde (kütlece %)	15.89
Kül (kütlece %)	3.14
% C (kütlece %)	31.09
% N (kütlece %)	1.54
KOİ (mg O ₂ /Lsulu karışım)	19.955
pH	6.25
C/N	20.18

C/N oranı anaerobik sindirim için en uygun 20-30 arasında olmalıdır (Koçar vd., 2010). Bu çalışmadaki organik maddenin C/N oranı bu aralıkta olup değeri 20.18 değerindedir. Bu aralık AS yöntemi ile biyogaz üretimi için uygun bir aralık olduğundan ikinci bileşen olarak herhangi bir dengeleyici kullanılmamıştır. Sığır gübresinin organik madde içeriği kuru maddenin %80.5 m/m değerinde analiz edilmiştir. Biyogaz ve metan verimi hesaplamaları bu organik madde üzerinden yapılmıştır. Sığır gübresinin %10 katı madde oranının KOİ değeri 19.998 mg O₂/L sulu karışım olarak belirlenmiştir. KOİ değerinin 10.000 mg/L değerinden yüksek olması, anaerobik mikroorganizmalar için yeterli miktarda organik maddenin bulunduğu göstergesidir (Şenol vd., 2020; Şenol vd., 2021).

3.1. Kuru madde optimizasyon sonuçları

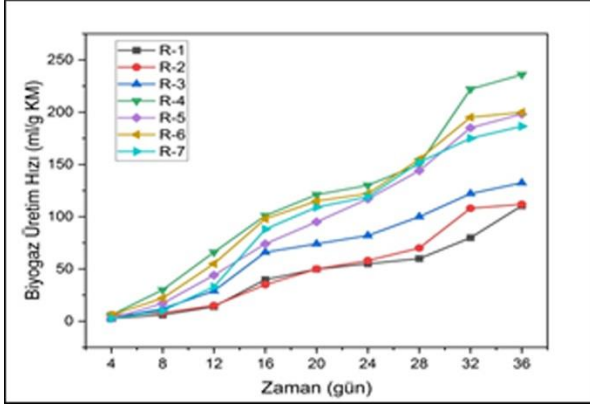
3.1. Dry matter optimization results

Sığır gübresinin biyogaz potansiyelini belirlemek için bazı laboratuvar analizleri yapılmıştır. Anaerobik çalışmalara anaerobik proseslerde organik maddelerden mümkün olabilecek en yüksek verimi alabilmek için çeşitli kütlece karışım oranları hazırlanarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Tablo 2' de farklı kuru maddelere göre hazırlanan reaktör R1' den R8' e kadar isimlendirilmiştir. Tablo 2 incelendiğinde biyogaz üretim hızı ve KOİ giderim verimi en yüksek R4' te meydana gelmiştir. Bu nedenle tasarlanan reaktördeki üretim denemeleri için kuru madde oranı R4 ile aynı olarak %7 seçilmiştir.

Tablo 2. Optimum karışım oranı çalışmaları sonucunda biyogaz üretim hızları
Table 2. Biogas production rates as a result of optimum mixing ratio studies

Reaktör adı	Kuru Madde Oranı	Biyogaz üretim hızı (ml/g KM)	Toplam KOİ giderimi (%)
R1	%1	110.5	29.5
R2	%3	111.8	35.8
R3	%5	132.4	39.8
R4	%7	235.9	67.5
R5	%9	198.2	51.9
R6	%11	199.8	38.8
R7	%13	186.5	30.5

Şekil 4 optimizasyon çalışmalarında belirtilen 7 adet reaktörün her 4 günde bir ölçülen kümülatif biyogaz verimlerini göstermektedir. Bu bağlamda sığır gübresinin en yüksek verimi 235.9 ml/g KM değerinde olup büyük hacimli tasarlanan reaktörde %7 kuru madde oranı kullanılmıştır. Süreç 36 günde tamamlanmıştır. Grafik incelendiğinde bütün reaktörler anaerobik süreç boyunca artan şekilde biyogaz üretimi gerçekleştirmiştir.



Şekil 4. Optimizasyon çalışmaları için reaktörlerin kümülatif biyogaz verimleri

Figure 4. Cumulative biogas yields of reactors for optimization studies

Tablo 3' te mevcut literatürde biyogaz reaktörlerindeki sığır gübresinin biyogaz verimleri gösterilmektedir.

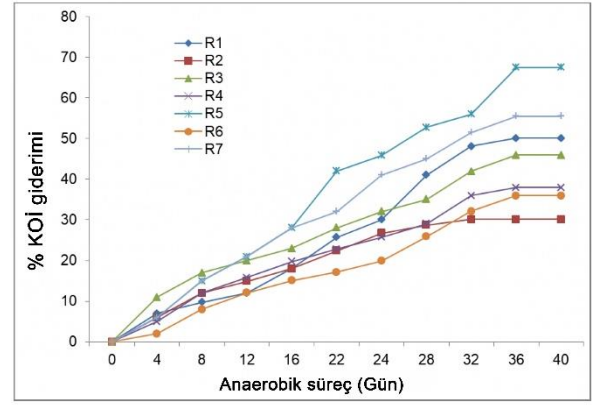
Tablo 3. Optimum üretim denemeleri sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması

Table 3. Comparison of the results of optimum production trials with the literature

Biyogaz üretim hızı (ml/g KM)	Referans
223.97	(Şenol vd., 2021)
212.0	(Selvaggi vd., 2018)
200.0	(Scarlat vd., 2018)
235.9	Bu çalışma

Önceki çalışmalar incelendiğinde biyogaz üretim denemelerinde elde edilen bulguların literatür ile uyumlu olduğunu anlaşılmaktadır.

Şekil 5' de optimizasyon çalışmalarındaki 7 adet reaktörün KOİ giderim süreci verilmiştir. % KOİ giderimi genellikle artan şekilde devam etmiştir. En yüksek % KOİ giderimi R5' te %67.5, en düşük % KOİ giderimi R2' de %29.5 oranında meydana gelmiştir.



Şekil 5. Optimizasyon çalışmalarındaki 7 adet reaktörün KOİ giderim süreci

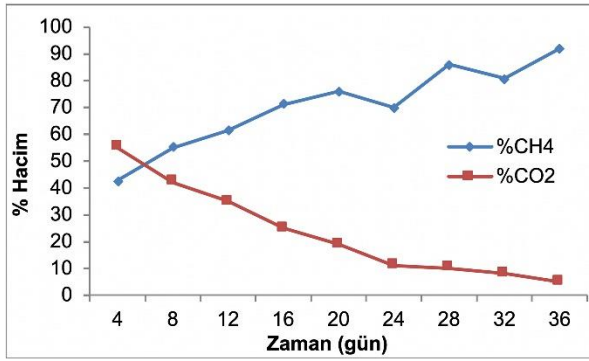
Figure 5. COD removal process of 7 reactors in optimization studies

3.2. Tam ölçekli reaktörde biyogaz üretim sonuçları

3.2. Biogas production results in full-scale reactor

Gübrede biyogaz üretim verimlerini etkileyen en önemli parametrelerden biri kuru madde oranıdır (Şenol vd., 2020). Önceden yapılan küçük hacimli üretim denemeleri sonucunda en iyi kuru madde oranı %7 olarak belirlenmişti. Bu nedenle tam ölçekli gazometre sistemli reaktörün tüm üretim denemeleri %7 kuru madde oranı dikkate alınmıştır

Tam ölçekli reaktörde (gazometresiz sistem) %7 kuru madde oranına göre 36 gün sabit değer alınarak yapılan üç tekrarlı denemelerin sonucunda ortalama biyogaz üretim hızı 240.0 ml/g KM değerinde meydana gelmiştir. Bu değerler küçük hacimdeki elde edilen en yüksek biyogaz üretim verimine (235 ml/g KM) nispeten yakındır. Tam ölçekli reaktörde biyogaz verim analizine ek olarak % CH₄ ve %CO₂ analizleri her 4 günde bir yapılmış olup sonuçlar Şekil 6' de gösterilmiştir. Gazometresiz üretim sonucunda toplanan biyogazın içerisindeki CH₄ ve CO₂ içerikleri sırasıyla %55.4 ve %42.9 değerinde analiz edilmiştir.



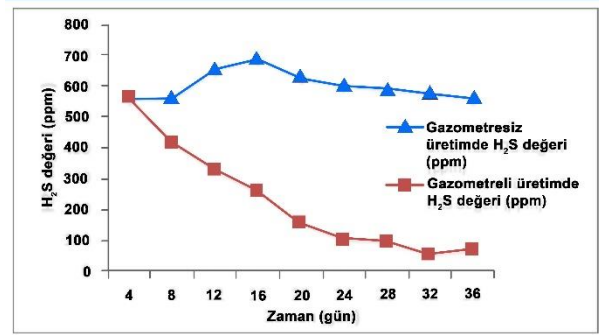
Şekil 6. Tam ölçekli reaktörün % CO₂ ve % CH₄ üretim verimleri

Figure 6. % CO₂ and % CH₄ production efficiencies of the full-scale reactor

Şekil 6' de görüldüğü gibi % CO₂ oranı 4. gün %88 değerinde başlamış olup 36. gün %12.5 değerine düşmüştür. Fakat % CH₄ oranı 4. gün %1.9 değerinde başlamış olup 36. gün %85.9 değerine çıkmıştır. Bu değer bize gazometrede bulunan suyun CO₂' yi kolaylıkla adsorpladığını göstermektedir.

İnorganik sülfür ve sülfat, fermentasyon sırasında H₂S'ye dönüşür. Sülfat indirgeyen bakteriler, asetik ve propiyonik asitten H₂S üretirler (Makaruk vd., 2010). H₂S'in kaynağı besleme materyalinde bulunan proteinler ve sülfürlü bileşenlerdir (Şenol vd., 2020). Çok miktarda nitrat ve sülfat içeren atık maddeler anaerobik fermentasyon sırasında, metan evresinden önce azot ve H₂S üretirler (Persson vd., 2006). Besleme materyalinin içerdiği sülfat miktarına bağlı olarak biyogaz içerisinde 1500 – 5000 ppm yani %0.15 – 0.5 veya 2.1 – 7 g H₂S/m³ bulunabilmektedir. H₂S fermente malzemede çözülmüş halde ve gaz halinde bulunur ve yüksek konsantrasyonlarda sistemin inhibe olmasına neden olur (Favre vd., 2009). Bu yüzden H₂S miktarı fazla olduğunda ayrı bir kimyasal reaktörde H₂S giderimi daha uygun olmaktadır (Baena-Moreno, Rodríguez-Galán, Vega, Vilches, & Navarrete, 2019; Chen, Vinh-Thang, Ramirez, Rodrigue, & Kaliaguine, 2015; Collet et al., 2017; Hosseinipour & Mehrpooya, 2019; Koçar, Eryaşar, Ersöz, Arıcı, & Durmuş, 2010; Malhautier, Gracian, Roux, Fanlo, & Le Cloirec, 2003; Sahota et al., 2018). Bu çalışmada anaerobik süreçte izlenen ve analiz edilen diğer bir parametre ise H₂S

konsantrasyon değeridir. Her 4 günde bir ölçülen H₂S konsantrasyonu Şekil 7' de gösterilmiştir.



Şekil 7. Tam ölçekli reaktörün H₂S üretim verimleri

Figure 7. H₂S production efficiencies of full-scale reactor

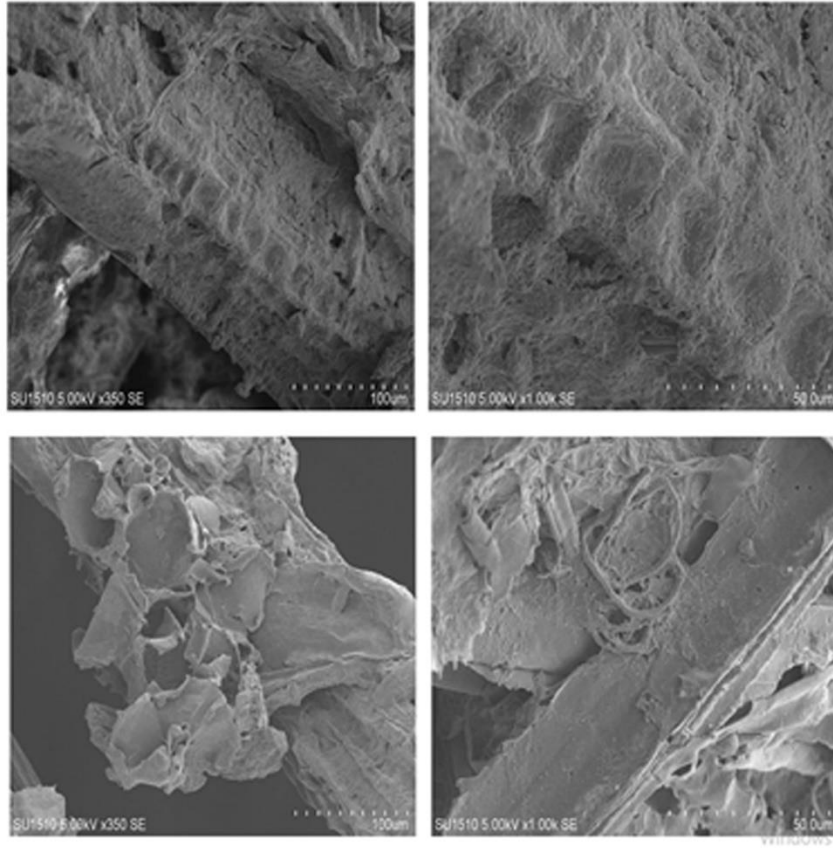
Gazometreli üretim sisteminde reaktörde başlangıçta 558 ppm H₂S olduğu analiz edilmiştir. Daha sonra bu değer gazometreli üretimde azaldığı gözlemlenirken, gazometre kullanılmadan yapılan üretimde arttığı gözlemlenmiştir. Gazometreli sistemde son değer 65 ppm olurken gazometre kullanılmayan sistemde bu değer 555 ppm olmuştur. Gazometresiz sistemde H₂S değerinin neredeyse hiç azalmadığı görülmektedir. Fakat gazometre kullanıldığında H₂S konsantrasyonunun değeri başlangıca göre yaklaşık %88'inin adsorplandığı görülmektedir.

Gazometre kullanıldıktan sonra biyogazın H₂S ve CO₂ içerikleri sırasıyla 558 ± 55 ppm ve %55.4 ± 2.9 iken gazometresiz üretim sonucunda bu değerler sırasıyla 45 ppm ve %75.5 değerlerine ulaşmıştır. Sonuç olarak bu şekilde üretilen endüstriyel ölçekli bir gazometreli sistemin ekstra bir biyogaz saflaştırma ünitesi gerektirmeden biyogaz içerisindeki H₂S' nin yaklaşık %88' ini ve CO₂' nin %55' ini adsorpladığı tespit edilmiştir.

3.3. Anaerobik sindirim sonrası sonucunda sem görüntülerinin incelenmesi

3.3. Examination of sem images as a result of anaerobic digestion

Sığır gübresinin tam ölçekli reaktörden elde edilen gübrelerin SEM görüntüleri incelenmiştir.



Şekil 8. Gazometresiz üretimde organik maddelerin SEM görüntüleri
Figure 8. SEM images of organic materials in production without gasometer

Şekil 8’ de organik numuneye ait yüzeyin 350 kat ve 1000 kat büyütülmüş halinin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülere göre organik numunenin yüzey kristalitesinin olduğu, gözenekli bir yapı olmadığı ve yüzey görünümünün sert bir tabakadan oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu görsellerde bulunan kristal yapıların sığır gübresinde bulunan diğer yabancı maddeler (sap, saman vb.) olduğu düşünülmektedir (Şenol vd., 2020).

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Anaerobik sindirim proseslerinden biyogaz üretimi, düşük enerji verimli bir proses olması ve yenilenebilir bir enerji formu olması gibi birçok olumlu faydaları nedeniyle son yirmi yılda büyük ilgi görmektedir. Biyogazın iyi optimize edilmiş bir sistemle üretilmesi tek zorluk değil, aynı zamanda fosil yakıtların yerine kullanılabilmesi ile belirli gereksinimleri karşılaması için biyogaz kalitesinin yükseltilmesi de gereklidir. Biyogaz temizleme teknolojileri şu anda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Ancak, ekonomik ve çevresel bilgiler dahil olmak üzere ticari ölçekli uygulamalar için mevcut bilgi eksikliği

bulunmaktadır. Temizleme işlemleri, yüksek enerji kullanımı ve ek kimyasalların girişini gerektirir.

Bu çalışmada önerilen yeni bir biyogaz temizleme tekniği ile dışarıdan herhangi bir müdahale olmaksızın biyogazın üretim gücünü kullanarak gazometrenin geometrik şeklinden dolayı CO₂ ve H₂S’in giderimi başarılı bir şekilde sağlanmıştır.

Genel olarak, biyogaz kullanımı, insanlığın çevre üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak için umut verici bir yoldur ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltabilir. Politika yapıcılar, biyogaz üretiminin yeterince kullanılmayan önemli potansiyelini düşünmeli ve biyogaz kullanımına yönelik desteklerini artırmalıdır. Onların desteği ve araştırmacıların çabaları ile biyogaz, sera gazı emisyonlarının azaltılmasına, yenilenebilir enerji üretimine ve atık bertarafının yönetimine yönelik önemli bir çözüm olabilir.

Teşekkür

Acknowledgement

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FEN-BAP-A-150219-68 numaralı proje kapsamında mali olarak desteklenmiştir. Yazarlar Giresun Üniversitesi

BAP Birimi'ne ve Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editör ve hakemlere çalışmanın inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılarından dolayı teşekkür eder.

Yazar katkısı

Author contribution

Bu makalenin yazarları çalışmaya eşit derecede katkı sağlamışlardır.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

Alonso-Vicario, A., Ochoa-Gómez, J. R., Gil-Río, S., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ramírez-López, C., Torrecilla-Soria, J., & Domínguez, A. (2010). Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 134(1-3), 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.014>

Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., & Kougias, P. G. (2018). Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology advances*, 36(2), 452-466. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>

Atelge, M. R., Senol, H., Djaafri, M., Hansu, T. A., Krisa, D., Atabani, A., Eskicioglu, C., Muratcobanoglu, H., Unalan, S., Kolloum, S., Azbar, N., & Kıvrak, H. D. (2021). A Critical Overview of the state-of-the-art methods for biogas purification and utilization processes. *Sustainability*, 13(20), 11515. <https://doi.org/10.3390/su132011515>

Atelge, R. (2021a). Co-digestion of orange pulp and cattle manure with different C/N ratios and a new modeling of biogas production. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 11(2), 557-569. <https://doi.org/10.31466/kfbd.937269>

Atelge, R. (2021b). Türkiye'de Sığır Gübresinden Biyoyakıt Olarak Biyogaz Üretiminin Potansiyeli ve 2030 ve 2053 Yıllarında Karbon Emisyonlarının Azaltılmasına Öngörülen Etkisi. *International Journal of Innovative Engineering Applications*, 5(1), 56-64. <https://doi.org/10.46460/ijiea.923792>

Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P., & Lyczko, N. (2017). A review of biogas utilisation, purification and upgrading technologies. *Waste and Biomass Valorization*, 8(2), 267-283. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4>

Baena-Moreno, F. M., Rodríguez-Galán, M., Vega, F., Vilches, L. F., & Navarrete, B. (2019). Recent advances in biogas purifying technologies. *International Journal of Green Energy*, 16(5), 401-412. <https://doi.org/10.1080/15435075.2019.1572610>

Bauer, F., Persson, T., Hultberg, C., & Tamm, D. (2013). Biogas upgrading—technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7(5), 499-511. <https://doi.org/10.1002/bbb.1423>

Chen, X. Y., Vinh-Thang, H., Ramirez, A. A., Rodrigue, D., & Kaliaguine, S. (2015). Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. *RSC Advances*, 5(31), 24399-24448. <https://doi.org/10.1039/C5RA00666J>

Collet, P., Flottes, E., Favre, A., Raynal, L., Pierre, H., Capela, S., & Peregrina, C. (2017). Techno-economic and Life Cycle Assessment of methane production via biogas upgrading and power to gas technology. *Applied Energy*, 192, 282-295. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.08.181>

Favre, E., Bounaceur, R., & Roizard, D. (2009). Biogas, membranes and carbon dioxide capture. *Journal of Membrane Science*, 328(1-2), 11-14. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.017>

Hosseinipour, S. A., & Mehrpooya, M. (2019). Comparison of the biogas upgrading methods as a transportation fuel. *Renewable Energy*, 130, 641-655. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.089>

Khan, I. U., Othman, M. H. D., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A., Rezaei-DashtArzhandi, M., & Azelee, I. W. (2017). Biogas as a renewable energy fuel—A review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management*, 150, 277-294. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.035>

Koçar, G., Eryaşar, A., Ersöz, Ö., Arıcı, Ş., & Durmuş, A. (2010). *Biyogaz teknolojileri*. Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 1-281.

- Lasocki, J., Kołodziejczyk, K., & Matuszewska, A. (2015). Laboratory-scale investigation of biogas treatment by removal of hydrogen sulfide and carbon dioxide. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(3), 1427-1434. <https://doi.org/10.15244/pjoes/35283>
- Makaruk, A., Miltner, M., & Harasek, M. (2010). Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*, 74(1), 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.05.010>
- Malhautier, L., Gracian, C., Roux, J.-C., Fanlo, J.-L., & Le Cloirec, P. (2003). Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture. *Chemosphere*, 50(1), 145-153. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00395-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00395-8)
- Miltner, M., Makaruk, A., & Harasek, M. (2017). Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. *Journal of Cleaner Production*, 161, 1329-1337. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.045>
- Niesner, J., Jecha, D., & Stehlík, P. (2013). Biogas upgrading technologies: state of art review in European region. *Chemical Engineering Transactions*, 35(86), 517-522. <https://doi.org/10.3303/CET1335086>
- Özarslan, S., Abut, S., Atelge, M., Kaya, M., & Unalan, S. (2021). Modeling and simulation of co-digestion performance with artificial neural network for prediction of methane production from tea factory waste with co-substrate of spent tea waste. *Fuel*, 306, 121715.
- Persson, M., Jönsson, O., & Wellinger, A. (2006). Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. *Paper presented at the IEA Bioenergy task*.
- Privalova, E., Rasi, S., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Rintala, J., Murzin, D. Y., & Mikkola, J.-P. (2013). CO₂ capture from biogas: Absorbent selection. *RSC Advances*, 3(9), 2979-2994. <https://doi.org/10.1039/C2RA23013E>
- Sahota, S., Shah, G., Ghosh, P., Kapoor, R., Sengupta, S., Singh, P., . . . Thakur, I. S. (2018). Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. *Bioresource Technology Reports*, 1, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.01.002>
- Scarlat, N., Fahl, F., Dallemand, J. F., Monforti, F., & Motola, V. (2018). A spatial analysis of biogas potential from manure in Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 915-930. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.035>
- Selvaggi, R., Pappalardo, G., Chinnici, G., & Fabbri, C. I. (2018). Assessing land efficiency of biomethane industry: A case study of Sicily. *Energy Policy*, 119, 689-695. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2018.04.039>
- Şenol, H. (2019). Eysel organik atıklardan biyogaz üretiminin incelenmesi. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(1), 132-142. <https://doi.org/10.17798/bitlisfen.444079>
- Şenol, H. (2020). Enhancement in methane yield from anaerobic co-digestion of walnut shells and cattle manure. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39(6), e13524. <https://doi.org/10.1002/ep.13524>
- Şenol, H. (2021). Effects of NaOH, thermal, and combined NaOH-thermal pretreatments on the biomethane yields from the anaerobic digestion of walnut shells. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(17), 21661-21673. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11984-6>
- Şenol, H., Açıklık, Ü., Demir, S., & Oda, V. (2020). Anaerobic digestion of cattle manure, corn silage and sugar beet pulp mixtures after thermal pretreatment and kinetic modeling study. *Fuel*, 263, 116651. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116651>
- Şenol, H., Açıklık, Ü., & Oda, V. (2021). Anaerobic digestion of sugar beet pulp after acid thermal and alkali thermal pretreatments. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(3), 895-905. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00539-6>
- Şenol, H., Dereli, M. A., & Özbilgin, F. (2021). Investigation of the distribution of bovine manure-based biomethane potential using an artificial neural network in Turkey to 2030. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111338. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111338>
- Şenol, H., Erşan, M., & Görgün, E. (2020). Optimization of temperature and pretreatments for methane yield of hazelnut shells using the response surface methodology. *Fuel*, 271, 117585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117585>
- Voice, A. K., Closmann, F., & Rochelle, G. T. (2013). Oxidative degradation of amines with high-temperature cycling. *Energy Procedia*, 37, 2118-2132. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.091>
- Yamamoto, T., Endo, A., Ohmori, T., & Nakaiwa, M. (2004). Porous properties of carbon gel microspheres as adsorbents for gas separation. *Carbon*, 42(8-9), 1671-1676. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.021>