

## Anaerobik Biyoreaktördeki Sığır Gübresinin Biyometan Veriminin Termal Ön İşlemlerle Artırılması

İlkay TÜRK ÇAKIR<sup>1\*</sup>, Halil ŞENOL<sup>2</sup>, Ersin KAYGUSUZ<sup>3</sup>

### Öz

Ülkemizde ve Dünyada hayvancılığın artması ile ortaya çıkan hayvansal atık miktarı çevre kirliliğinin en önemli kaynaklarından biri olmuştur. Hayvansal organik atıkların biyogaz üretiminde kullanılması, atık bertarafında ve atıklardan enerji geri kazanımında verimli bir atık yönetimi adımıdır. Bu çalışmada, sığır gübresinin mezofilik koşullar altında kesikli reaktörlerde anaerobik sindirim (AS) sonucu biyogaz ve metan (CH<sub>4</sub>) verimi incelenmiştir. Ardından kesikli reaktörlerdeki AS kalıntısına 60 °C, 80 °C, 100 °C ve 120 °C'de 4 saat termal ön işlemler uygulanmıştır. Ön işlemsiz sığır gübresinin CH<sub>4</sub> verimi 203,5 ml/g uçucu katı (UK) iken 120 °C termal ön işlemlerle sığır gübresinin kümülatif CH<sub>4</sub> verimi 251,7 ml/g UK olarak belirlenmiştir. Termal ön işlemler sayesinde sığır gübresinin birim kütle başına CH<sub>4</sub> verimi kümülatif olarak en fazla %23,6 kadar artırılmıştır. Termal ön işlemler ile lignoselülozik bileşenlerin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) çözünme verimleri incelenmiştir. Aynı zamanda tüm anaerobik süreç sonunda toplam kimyasal oksijen ihtiyaçları ve UK miktarlarının giderim verimleri belirlenmiştir. Çalışma bulguları Türkiye'de üretim yapan büyük ölçekli biyogaz tesisleri için kullanılabilir niteliktedir.

**Anahtar kelimeler:** Biyogaz, metan, anaerobik sindirim, sığır gübresi

## Increasing the Biomethane Production of Cattle Manure in Anaerobic Bioreactor by Thermal Pretreatments

### Abstract

The amount of animal waste resulting from the increase in animal husbandry in our country and in the world has become one of the most important sources of environmental pollution. The use of animal organic wastes in biogas production is an efficient waste management step in waste disposal and energy recovery from waste. In this study, biogas and methane (CH<sub>4</sub>) yield of cattle manure as a result of anaerobic digestion (AD) in batch reactors under mesophilic conditions were investigated. Then, thermal pretreatments were applied to the AD residue in batch reactors at 60 °C, 80 °C, 100 °C and 120 °C for 4 hours. While the CH<sub>4</sub> yield of untreated cattle manure was 203.5 mL/g volatile solids (VS), the cumulative CH<sub>4</sub> yield of 120 °C thermal pretreated cattle manure was determined as 251.7 mL/g VS. Thanks to thermal pretreatments, the CH<sub>4</sub> yield per unit mass of cattle manure was increased by a maximum of 23.6% cumulatively. The dissolution efficiency of lignocellulosic components (cellulose, hemicellulose and lignin) with thermal pretreatments were investigated. At the same time, at the end of the whole anaerobic process, the total chemical oxygen needs and the removal efficiency of VS amounts were determined. The findings of the study can be used for large-scale biogas plants producing in Turkey.

**Keywords:** Biogas, methane, anaerobic digestion, cattle manure

<sup>1</sup>Ankara Üniversitesi, Hızlandırıcı Teknolojileri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, [iturk@ankara.edu.tr](mailto:iturk@ankara.edu.tr) & [ilkay.turk.cakir@cern.ch](mailto:ilkay.turk.cakir@cern.ch)

<sup>2</sup>Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Giresun, Türkiye, [halil.senol@giresun.edu.tr](mailto:halil.senol@giresun.edu.tr)

<sup>3</sup>Netcon Endüstri Elektrik Elektronik San. ve Tic. Ltd, İstanbul, Türkiye, [ekaygusuz@netcon.com.tr](mailto:ekaygusuz@netcon.com.tr) & [ekaygusuz55@gmail.com](mailto:ekaygusuz55@gmail.com)

<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0003-3397-9238>

<sup>2</sup><https://orcid.org/0000-0003-3056-5013>

<sup>3</sup><https://orcid.org/0000-0001-5382-0190>

## 1. Giriş

Dünya 21. yüzyıla kadar çoğunlukla doğal enerji kaynaklarını kullanmıştır. Ancak bu enerji kaynaklarının tükenmekte olduğu ve rezervlerin sınırlı miktarlarda kaldığı bariz bir gerçektir. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim başlamıştır (Koçar ve ark., 2010). Biyogaz enerjisi yenilenebilir enerjiler arasında yer alan yanıcı bir gazdır. Biyokütlenin işlenmesi sonucunda biyogaz elde edilir. Organik hammaddeler gibi sadece hayvansal veya bitkisel kaynaklı diğer yanıcı gazlardan (örneğin doğal gaz) farklıdır (Şenol, 2019). Biyogaz, temiz yakıt ailesinin en önemli üyelerinden biridir. Yeşil, yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevreye duyarlı enerji kaynaklarından biri olup, kırsal kesimde yaşayan nüfus için birincil enerji kaynağı olmaktadır (Abd Allah ve ark., 2016). Biyogaz içeriğinde yaklaşık %50–70 metan ( $CH_4$ ), %30–50 karbondioksit ( $CO_2$ ), %0,1–1 nitrojen ( $N_2$ ), %0,01–0,2 oksijen ( $O_2$ ) ve 10–4000 ppm hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) içerir. Biyogazın yanıcılık özelliği, doğal gaza benzer olan  $CH_4$  gazından kaynaklanmaktadır (Şenol, 2022).

Dünyada endüstriyel ölçekte hayvancılığın artması ve bunun sonucunda ortaya çıkan hayvansal atık miktarı artık çevre kirliliğinin en önemli kaynaklarından biri haline gelmiştir. Ayrıca, büyük ölçekli hayvancılık, gübre depolama ve bertaraf etme açısından özellikle sorunlu olabilir. Uygun depolama alanına sahip olmayan hayvan gübreleri, dolaylı olarak yüzey sularına veya yeraltı sularına akabilir. Yoğun gübrelerden kaynaklanan gaz emisyonları ve kokuların çevre üzerinde olumsuz etkileri olabilir (Font-Palma, 2019). Hayvan gübreleri, hayvanlar ve insanlar için tehlike oluşturabilen ve gıda kontaminasyonuna ve hastalık salgınlarına neden olabilen çeşitli mikroorganizmalar içerir. Bu nedenle, çevre için riski azaltan ve çiftliklerde gübrenin depolanması, taşınması ve kullanılması yönetimine izin veren sürdürülebilir gübre yönetim sistemleri uygulanmalıdır. Anaerobik sindirim (AS) yoluyla  $CH_4$  üretim teknolojilerinde herhangi bir organik atığın kullanılması hem çevresel hem de ekonomik açıdan avantajlıdır. Biyometanasyon teknolojileri, atıktaki organik fraksiyonun geri dönüşümü için önemli bir alternatif olarak öne sürülmüştür (Rios ve Kaltschmitt, 2016). Bu sayede gübre bazlı biyometan elde edilmesinin yanı sıra bitkiler tarafından kolaylıkla özümselebilen, besin değeri yüksek organik gübre üretilmekte, AS sürecinde koku ve hastalığa neden olan mikroorganizmaları azaltmakta ve  $CH_4$  üretimi de bir gübre olması açısından avantajlı olmaktadır (Şenol ve ark., 2021).

Biyogaz üretiminde kullanılan hammaddeler ve özellikleri enerji verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Organik malzemelerden biyogaz üretimi,  $CH_4$  ve  $CO_2$ 'ye ayrışabilen maddelere bağlıdır. Bu nedenle, hayvan yemi ve enerji bitkilerinin bileşimi ve ayrışaabilirliği  $CH_4$  veriminde en önemli parametrelerdir (Şenol, 2020b). Sığır gübresindeki ham protein, ham petrol, lif, selüloz, hemiselüloz, nişasta ve şeker oranları  $CH_4$  oluşumunda oldukça etkilidir. Sığırlarda karbona dönüşen maddelerin büyük çoğunluğu işkembe ve bağırsaklarda sindirildiği için hayvanların beslenmesi  $CH_4$

üretimini ve biyogaz üretimini de etkiler. Bu nedenle sığır gübresi, domuz ve kümes hayvanlarının biyogaz üretim potansiyeli gübreye göre daha düşüktür. Sığır gübresinden elde edilen biyogaz en düşük CH<sub>4</sub> konsantrasyonuna sahiptir. AS sırasında gübrenin daha yüksek protein seviyelerinin daha yüksek CH<sub>4</sub> verimine sahip olduğu bildirilmiştir (Öztürk, 2005).

Literatürde daha önce sığır gübresinin AS verimini artırmaya yönelik birçok çalışma vardır. Bir çalışmada, sığır gübresi ile birlikte sindirildiğinde buğday samanının partikül boyutunu küçültme performansını karşılaştırmıştır (Xavier ve ark., 2015). Sığır gübresi sindiriminde parçacık boyutunun küçültülmesi, hidroliz ve asidojeniz aşamalarını hızlandırarak daha hızlı ve daha yüksek CH<sub>4</sub> verimine neden olduğu vurgulanmıştır. C/N oranları 25 ve 30 olan süt gübresi ve buğday samanının birlikte sindirimi için yapılan deneyler, kararlı pH ve düşük toplam amonyum nitrojen ve serbest NH<sub>3</sub> konsantrasyonları nedeniyle daha iyi sindirim performansları sergilenmiştir (Lehtomäki ve ark., 2007). Sığır gübresi ve briketlenmiş buğday samanı karışımı, tek başına sığır gübresine kıyasla %33 daha yüksek spesifik CH<sub>4</sub> verimi (263 l CH<sub>4</sub>. kg<sup>-1</sup> uçucu katı (UK)) ve hacimsel CH<sub>4</sub> veriminin %158'ini sağlamıştır. Önceki çalışmalar, sığır gübresinin birim kütle başına CH<sub>4</sub> verimi genellikle reaktöre giren substratın fizikokimyasal özelliklerini ya da birlikte sindirim yöntemlerini uygulamaya yönelik olmuştur. Fakat AS süreci tamamlanan ve içeriğinde yüksek oranda çözünmemiş organik maddeler içeren ön işlemlerden geçirilerek tekrardan AS'ye sokulmasını inceleyen çalışmalar literatürde bilindiği kadarıyla mevcut değildir. Lignoselülozik maddeler olarak bilinen suda çözünmeyen ve içeriği selüloz, hemiselüloz ve lignin barındıran maddelerin AS sırasındaki verimi kısıtlıdır veya yoktur. Bu nedenle lignoselülozik maddelerin AS'de değerlendirmek amacıyla ön işlem yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi de hem çevre açısından hem de uygulanabilirliğinin kolay olması açısından geliştirilen termal ön işlem yöntemleridir (Şenol ve ark., 2020c). Termal ön işlem, lignoselülozik biyokütlenin belirli bir sıcaklık ve basınçta ısıtmaya tabi tutulduğu bir tür fiziksel ön işlemdir ve bu doğrultuda termal ön işlem için sıcaklık aralığı 50–240 °C olabilir (Fang ve ark., 2015). Isıtma yönteminin türüne bağlı olarak termal ön işlem, hidrotermal ön işlem, buhar patlatma veya mikrodalga ısıtma olarak adlandırılabilir (Jaffar ve ark., 2016). Ancak yüksek enerji maliyeti gibi dezavantajlara sahiptir. (Rajput ve Visvanathan, 2018).

Bu çalışmanın amacı, endüstriyel biyoreaktörlerden çıkan sığır gübresine termal ön işlem yöntemleri uygulayarak birim kütle başına AS verimini artırmaktır. Bu kapsamda sığır gübresinin öncelikle normal AS süreci mezofilik koşullar altında incelenmiştir ve daha sonra reaktör atığı veya organik gübre olarak nitelendirilen gübreye termal ön işlemler uygulanarak CH<sub>4</sub> verimini artırılması sağlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Hammaddelerin hazırlanması

Sığır gübresi Samsun'un Bafra ilçesinden alınmıştır. Hammaddeler kullanılmadan önce +4°C' de muhafaza edilmiştir.

### 2.2. Anaerobik sindirim deneyleri

AS deneyleri için 500 ml kesikli reaktörler kullanılmıştır. Isıtma sıcaklığı  $37 \pm 2$  °C olarak ayarlanmıştır. Reaktörler AS süresince günde 2 defa manuel olarak karıştırılmıştır. AS için optimum pH değeri 7'dir (Cavinato ve ark., 2010). Deneylerin başında reaktörlerin pH'ı 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya NaOH çözeltisi kullanılarak 7.0'a ayarlanmıştır. Her AS deneyinin başlangıcında kesikli reaktörler, anaerobik koşulları sağlamak ve oksijeni reaksiyon ortamından çıkarmak için 5 dakika boyunca N<sub>2</sub> gazıyla süpürülmüştür. Biyogaz verimi suyun yer değiştirme yöntemine göre belirlenmiştir (Ayhan ve Şenol; Şenol, 2020b). Tüm reaktörlerde kuru madde oranı ağırlıkça %10 olarak alınmıştır. Biyogaz verimleri belirli günlerde ölçülmüştür. Kesikli reaktörler için AS süresi yaklaşık 40 gündü. Her bir AS deneyi çift katlı yürütülmüştür ve ortalama değerler eklenmiştir. Son ölçülen değer, önceden ölçülen değerlerin %2'sinden az olduğunda AS sonlandırılmıştır. Biyogaz üretimi toplam UK'nın gramı başına hacim (ml/g UK) cinsinden hesaplanmıştır (Şenol ve ark., 2022). Bütün hesaplamalarda aşı reaktörünün biyogaz verimi düşülmüştür ve sadece substratın verimi hesaplanmıştır.

### 2.3. Analitik metotlar

Organik maddelerin toplam katı (TK) ve UK, APHA standartlarına göre analiz edilmiştir (Rice ve ark., 2012). Organik substratların karbon:nitrojen oranı (C:N), COSTEC element analiz cihazı (Elementel Analyzer NA 2500) ile belirlendi. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri, fiber analiz cihazı (ANKOM A2000i, ABD) kullanılarak ölçülmüştür (Van Soest ve ark., 1991). Sıvı örnekler oda sıcaklığında 10.000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiş olup 0.45 µm membran filtre ile süzülerek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizi için hazırlanmıştır ve analizler kapalı reflux titrimetrik yöntemine göre yapılmıştır (Rice ve ark., 2012).

## 2.4. Termal ön işlemler

Termal ön işlemler, biyogaz üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rajput ve Visvanathan, 2018). Termal ön işlemler otoklav şişelerinde gerçekleştirildi. Her reaktör için 10 g kuru reaktör kalıntısı otoklav şişesine eklenmiştir. Termal ön işlem sırasında kuru biyokütlenin yanmasını önlemek için 10 g damıtılmış su ilave edildi. Bu çalışmada, 60 °C, 80 °C, 100 °C ve 120 °C'de 4 saat termal ön işlemler uygulanmıştır. Termal ön işlemler inkübatörde (DOL-EKO marka ILW-115-STD model, Almanya) uygulandı. Ön işlem sonucunda bulamacın cam pamuğu ile süzülmesi ile çözünürlük tayini yapılmıştır. Termal ön işlemlerden sonra % KOİ değerindeki artış hesaplanmıştır ve ilk değerle kıyaslanmıştır (Şenol; Şenol ve ark., 2020b).

## 2.5. Kinetik model

AS sürecinde kümülatif olarak belirlenen gaz hacimleri modifiye Gompertz denklemi ile modellenmiştir. Kümülatif ölçümlerde kinetik parametreleri elde etmek için MATLAB® (R2021a) programı kullanılmıştır. Daha sonra modifiye Gompertz denkleminin tahmini değerleri bulunmuştur. Modifiye Gompertz denklemi denklem 1'de verilmiştir (Şenol, 2020c).

$$y = Ae^{(-e^{\left[\frac{\mu_m \cdot e^{(\lambda-t)}}{A} + 1\right]})} \quad (1)$$

Denklem (1)'de;

A: Maksimum biyogaz üretim miktarı (ml/g UK)

e: 2,71828

$\lambda$  : Gecikme süresi (gün)

t: Zaman

$\mu_m$ : Spesifik biyogaz üretim hızı (ml/g UK. gün) olarak tanımlanmıştır.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad (2)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (3)$$

Denklem 2 ve 3' te; N: veri sayısı,  $y_i$ : model değeri,  $\hat{y}_i$ : deneysel bulgu.) Model değerlendirme için  $R^2$  ve RMSE'ler hesaplanmıştır.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Substratın fizikokimyasal özellikleri

Ham sığır gübresi AS'ye hazır hale getirildikten sonra TK, UK, kül, karbon (C), azot (N,) C/N, yoğunluk, KOİ, selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri Tablo 1'de verilmiştir. AS sonrası UK, KOİ ve lignoselülozik analiz yapılmıştır. Sığır gübresinin TK ve UK içerikleri sırasıyla  $15,12 \pm 1,15$  ve  $13,01 \pm 1,56$  değerinde bulunmuştur. Sığır gübresinde AS'den önce lignoselülozik oran  $51,95$  iken AS sonrası bu oran  $90,4$  olarak karşımıza çıkmaktadır. Buda AS süresince suda çözünen organik maddelerin başarılı bir şekilde sindirildiğini göstermektedir. AS sonrası reaktörde bulunan organik madde içeriğinin büyük kısmının lignoselülozlar oluşturduğu için bu maddeye lignoselülozik madde denilebilir. Sığır gübresinde bulunan bu lignoselülozik bileşenler yemlerden kaynaklı değişkenlik gösterebilir (Onwosi ve ark., 2022). AS sonrası oluşan bu lignoselülozik bileşene termal ön işlem yöntemleri uygulanarak birim kütle başına biyogaz verimi artırılmıştır.

**Tablo 1.** Sığır gübresinin fizikokimyasal özellikleri

Parametre	Anaerobik sindirimden önce	Anaerobik sindirimden sonra
Kuru madde oranı (% m/m)	$15,12 \pm 1,15$	-
Uçucu madde oranı (% m/m)	$13,01 \pm 1,56$	$7,02 \pm 1,80$
Kül oranı (%m/m)	$3,05 \pm 0,12$	-
C (% m/m)	$30,09 \pm 2,29$	-
N (% m/m)	$1,29 \pm 0,19$	-
C/N	$23,33 \pm 1,15$	-
Yoğunluk ( $\text{kg/m}^3$ )	$971,44 \pm 55$	-
KOİ (mg/L)	$22,785 \pm 511$	$15,440 \pm 800$
Selüloz oranı (% m/m, TK üzerinden)	$22,85 \pm 3,01$	$40,55 \pm 4,1$
Hemiselüloz oranı (% m/m, TK üzerinden)	$18,11 \pm 3,15$	$32,4 \pm 2,5$
Lignin oranı (% m/m, TK üzerinden)	$10,99 \pm 4,01$	$17,4 \pm 3,4$

#### 3.2. Anaerobik sindirim sonuçları

Bu çalışmada ilk olarak fizikokimyasal özellikleri belirlenen substratın mezofilik şartlarda AS süreci incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı substratın birim kütle başına biyogaz verimin artırılması olduğundan çalışmada herhangi bir aşı kullanılmamıştır. Ön işlemsiz biyogaz nihai verimi  $366,1$  ml/g UK olarak bulunmuştur (Tablo 2).  $\text{CH}_4$  verimi ise  $203,5$  ml/g UK olarak bulunmuştur. Bir çalışmada tarafından sığır gübresi  $\text{CH}_4$  verimi  $162,00$  ml/g TK olarak beyan edilmiştir (Şenol ve ark., 2020a). Sığır gübresinin biyogaz ve  $\text{CH}_4$  verimi; gübre kalitesi, ineğin türü, yem türleri, ağırlıkları ve metabolik süreçlerindeki farklılıklara bağlıdır (Onwosi ve ark., 2022). Ön işlemsiz AS sonrası gübrenin UK miktarları analiz edilmiştir ve UK giderimi  $44,65$  bulunmuştur. Ham sığır gübresinin içeriğinin TK üzerinden ağırlıkça yarısının lignoselülozik içerik olduğu düşünüldüğünde AS süresince UK giderimi oldukça makul bir değerdir. KOİ, suda bulunan organik materyali ve amonyak

veya nitrat gibi inorganik besin maddelerini kimyasal olarak oksitlemek için gereken oksijen miktarını ölçen bir testtir. KOİ analizinin yapılmasının amacı suda çözünen organik maddelerin giderimine farklı açıdan bakmaktır. KOİ değeri ön işlemsiz ham sığır gübresinde  $22.785 \pm 511$  mg/L değerinde olup AS süresince %32,1 oranında azalmıştır.

Ön işlemsiz ham substratın AS süreci tamamlandıktan sonra sıvı fraksiyona UK, KOİ ve katı fraksiyona lignoselülozik analiz yapılmıştır. Buna göre katı kısma 60, 80, 100 ve 120 °C' de 4 saat boyunca termal ön işlemler uygulanmış olup tekrardan AS süreci mezofilik koşullar altında başlatılmıştır. Bu sürecin sonunda her bir ön işlemler reaktörlerin biyogaz ve CH<sub>4</sub> verimi, toplam UK giderimi, toplam KOİ giderimi ve birim kütle başına kümülatif CH<sub>4</sub> verimleri hesaplanmıştır (Tablo 2). 60°C, 80°C, 100°C ve 120°C' de ön işlemler reaktörlerden sırasıyla gram başına 32,0, 55,55, 82,20 ve 84,5 ml biyogaz verimi alınmıştır. Termal ön işlemler sayesinde başlangıçta 203,5 ml/g UK olan CH<sub>4</sub> verimi 60°C, 80°C, 100°C ve 120°C' de ön işlemlerden sonra sırasıyla 221,26, 234,5, 250,3, 251,7 ml/g UK değerine ulaşmıştır. Birim kütle başına olan CH<sub>4</sub> verimi en az %8,7 ve en fazla %23,68 değerinde artış göstermiştir. Bir çalışmada, buğday samanına farklı sıcaklıklarda (120–180 °C) sabit süre termal ön işlem uygulanmış ve CH<sub>4</sub> veriminin %53 arttığını vurgulamışlardır (Rajput ve Visvanathan, 2018). Diğer bir çalışmada, buğday samanına 150–220 °C'de 1–15 dakika süreyle termal ön işlem uygulandı ve ardından CH<sub>4</sub> verimi %20 artış göstermiştir (Ferreira ve ark., 2013). Bir çalışmada, kentsel katı atıkların 60–120 °C'de 30 dakika termal ön işleminden sonra biyogaz veriminin %27–37 oranları arasında arttığını bildirmişlerdir (Ennouri ve ark., 2016). Literatürde farklı organik atıklara farklı sıcaklık ve sürelerde termal ön arıtma uygulanmıştır. Genel sonuçlar değerlendirildiğinde termal ön işlemlerin CH<sub>4</sub> verimindeki farklı artış oranlarının organik maddenin cinsine, termal ön işlemin sıcaklığına ve uygulama sürelerine bağlı olduğu söylenebilir.

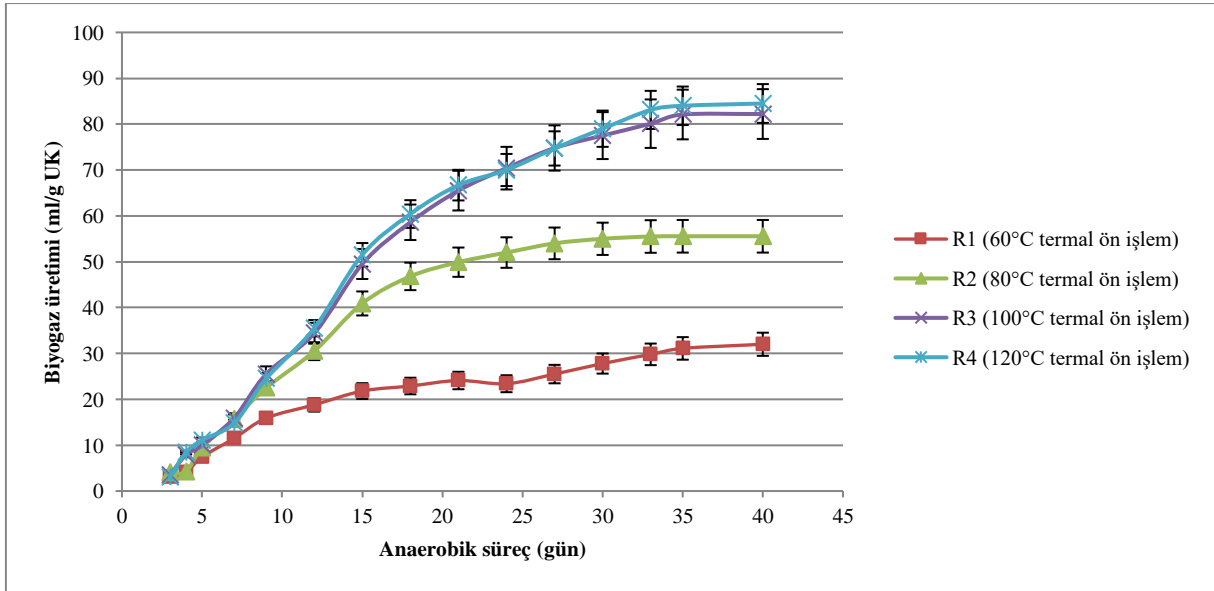
Ön işlemlerden sonraki AS süreci tamamlandıktan sonra reaktörlerde kalan sıvı fraksiyona KOİ analizleri yapılmış olup toplam kümülatif KOİ giderimleri ön işlemsiz AS sürecinden önceye kıyasla hesaplanmış ve % giderim olarak sunulmuştur (Tablo 2). Ön işlemsiz reaktörün KOİ giderimi %32,1 iken termal ön işlemler reaktörlerin KOİ giderimleri sırasıyla en az %35,4 ve en fazla %55,1 değerinde bulunmuştur.

**Tablo 2.** Ön işlemler ve ön işlemsiz sığır gübresinin anaerobik sindirim sonuçları

	R <sub>0</sub> Ön İşlemsiz	R <sub>1</sub> 60 °C ve 4 saat	R <sub>2</sub> 80 °C ve 4 saat	R <sub>3</sub> 100 °C ve 4 saat	R <sub>4</sub> 120 °C ve 4 saat
Nihai Biyogaz üretimimi (ml/g UK)	366,1	32,0	55,55	82,2	84,5
Nihai CH <sub>4</sub> üretimi (ml/g UK)	203,5	17,76	31	46,8	48,2

Kümülatif CH <sub>4</sub> üretimleri (ml/g UK)	203,5	221,26	234,5	250,3	251,7
Toplam kümülatif UK giderimi (%m/m)	%44,65	%52,5	%60,4	%75,9	%79,0
Toplam kümülatif KOİ giderimi (%m/m)	%32,1	%35,4	%42,4	%51,6	%55,1

Şekil 1’ de ön işlemlenmiş reaktörlerin AS süreçleri boyunca oluşturdukları biyogaz verimi kümülatif olarak verilmiştir. AS süreci 2 tekrarlı yürütülmüştür ve ortalama standart sapmalar şekil üzerinde gösterilmiştir. Şekil 1 incelendiğinde 100 °C ve 120 °C termal ön işlemlenmiş reaktörlerin standart sapmaları birbiri ile örtüştüğü görülmüştür. Buda kümülatif biyogaz verimleri açısından bu ön işlemlenmiş sıcaklıklar arasında anlamlı bir farkın olmadığını göstermektedir.



Şekil 1. Ön işlemlenmiş reaktörlerin kümülatif biyogaz verimleri

### 3.2.1. Kinetik çalışma sonuçları

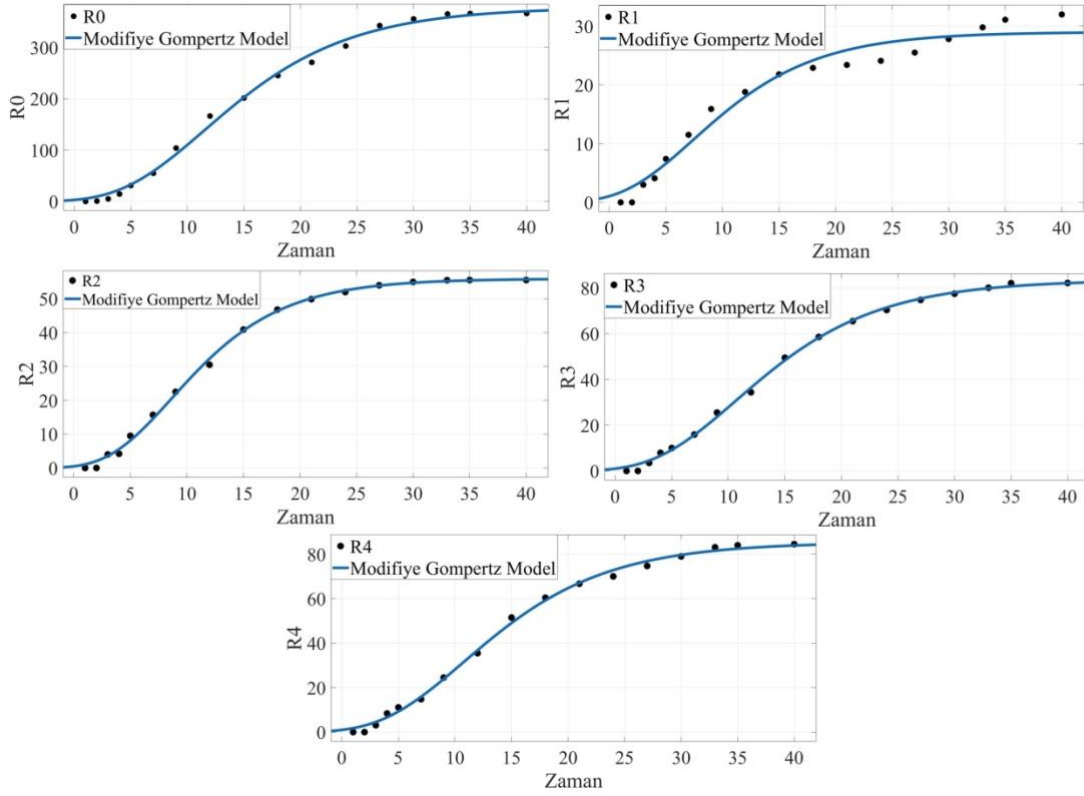
Matematiksel modeller, anaerobik mikroorganizmaların çalışma parametrelerinin etkileşimlerini ve teknik süreçlerin iyileştirilmesini tanımlayarak sistem performansını tahmin etmek için kullanılan bir araçtır. Kinetik modeller genellikle deneysel kümülatif biyometan/biyogaz verimlerini simüle etmek ve AS performansını kontrol etmek için kullanılır (Şenol, 2021). Ön işlemlenmiş ve ön işlemsiz reaktörlerin kümülatif biyogaz verim eğrileri sigmoidal büyüme eğrilerine benzer şekilde olduğundan modifiye Gompertz model ile uyumluluğu test edildi. Literatürde modifiye Gompertz model kümülatif biyogaz verim eğrileri için sıklıkla kullanılmaktadır (Deepanraj ve ark., 2017).



**Tablo 3.** Ön işlemlili ve ön işlemsiz reaktörlerin kinetik sabitleri ve model değerlendirme kriterleri

Kinetik parametreler	R <sub>0</sub> Ön işlemsiz	R <sub>1</sub> 60 °C ve 4 saat	R <sub>2</sub> 80 °C ve 4 saat	R <sub>3</sub> 100 °C ve 4 saat	R <sub>4</sub> 120 °C ve 4 saat
$\lambda$ (gün)	4,20	1,26	3,09	3,50	3,55
$\mu_m$ (ml/g UK)	18,96	1,73	3,69	4,28	4,36
A (gecikme süresi)	378,00	28,94	55,93	83,49	85,36
R <sup>2</sup>	0,9960	0,9682	0,9981	0,9984	0,9972
RMSE	10,03	2,12	1,04	1,41	1,88

Gecikme süreleri ( $\lambda$ ), anaerobik mikroorganizmaların substrata uyum sağlaması için gereken süreyi ifade etmektedir (Şenol, 2020a). Bu çalışmada ön işlemsiz reaktörün AS süresince elde edilen kümülatif biyogaz eğrisi için modifiye Gompertz modele göre  $\lambda$  değeri 4,20 gün iken ön işlemlili reaktörlerde en az 1,26 gün ve en fazla 3,55 gün değerlerinde elde edilmiştir. Bu çalışmada bildirilen ön işlemlili ve ön işlemsiz reaktörler için  $\lambda$  değerleri, bir çalışmada bildirilen  $\lambda$  (2,33 - 4,31) bulgularına benzerdir (Alqaralleh ve ark., 2019). Termal ön işlemliler sayesinde  $\lambda$  dolayısıyla anaerobik sürecin bir miktar azaldığı söylenebilir. Bu durum termal ön işlemliler sayesinde reaktördeki suda çözünebilir mikroorganizmaların varlığına atfedilebilir (Şenol ve ark., 2020c). Spesifik biyogaz üretim hızı ( $\mu_m$ ) bütün reaktörler için nihai biyogaz üretimi ile doğru orantılı şekilde bulunmuştur. Benzer durum önceki çalışmalarda da sunulmaktadır (Şenol, 2020a; Şenol ve ark., 2020c). A değeri yine nihai biyogaz üretimi ile doğru orantılı olarak bulunmuştur. Geliştirilen modifiye Gompertz modelleme sonucunda, modelden elde edilen çıktı verilerinin deneysel verilerle karşılaştırılmasında kullanılan performans kriterleri RMSE ve R<sup>2</sup> cinsinden ifade edilmiş olup, RMSE' nin düşük değerleri düşük tahmin hatalarını ve R<sup>2</sup>'nin 1'e yakınlığı da yine düşük tahmin hatalarını göstermektedir (Tufaner ve Demirci, 2020). Matematiksel olarak en uyumlu reaktör 100 °C ön işlemlili reaktör (R<sup>2</sup> = 0,9984) olarak bulunmuştur. RMSE değerlerine bakıldığında ise yine en iyi tahminlenen reaktörün 80°C ön işlemlili reaktör olduğu söylenebilir. Şekil 2 incelendiğinde modifiye Gompertz model eğrilerin deneysel bulgulara başarılı bir şekilde uyum sağlandığı gözlemlenebilir.



Şekil 2. Reaktörlerin modifiye Gompertz model eğrileri

#### 4. Sonuç

Nüfus artışı nedeniyle dünyanın artan enerji ihtiyacının üstesinden gelmek için yeni sürdürülebilir stratejiler kullanmak gereklidir. Biyogaz enerjisi hem organik atıkların bertarafı hem de organik gübre yan ürünlerinden dolayı avantajlıdır. Bu çalışmada sığır gübresinin mezofolik koşullar altında anaerobik sindirimi sonrası termal ön işlemler ile tekrar sindirimi sonucu birim kütle başına biyogaz verimi başarılı şekilde artırılmıştır. Çalışma bulguları incelendiğinde en iyi ön işlem koşulunun 100 °C ve 4 saat olduğu sonucuna varılabilir. Sığır gübresinin CH<sub>4</sub> verimi en fazla %23,6 oranında artırılmıştır.

Çalışma bulguları Türkiye’de bulunan endüstriyel ölçekte üretim yapan biyoreaktörler için bir öneri bulgusudur. Reaktörden çıkan atıkların doğrudan gübre olarak kullanılmasından ziyade tekrardan ön işlemlerden geçirilerek biyogaz üretiminde kullanılabilir. Bu durum, düzenli ham sığır gübresi bulmakta zorlanan biyogaz tesisleri için uygun olabilir. Gelecek çalışmalar için farklı biyogaz reaktör atıklarına farklı ön işlemler yöntemleri ile birim kütle başına enerji değerinin artırılması önerilmektedir.

## Teşekkür Beyanı

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FEN-BAP-A-250221-27 nolu proje ile desteklenmiştir. İlgili kuruma desteklerinden dolayı yazarlar olarak teşekkürlerimizi sunarız.

## Yazarların Katkısı

İTÇ: Çalışma ile ilgili Projenin Yürütücülüğü, Araştırma, Makale Yazımı

HŞ: Araştırma, Materyal ve Metot Belirlenmesi, Veri Temini, Veri Analizi, Makale Yazımı

EK: Modelleme çalışması, Makale Taslağının Derginin Taslağına Uyarlanması

Makale tüm yazarlar tarafından okunmuş ve onaylanmıştır.

## Çıkar Çatışması Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

## Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

## Kaynaklar

- Abd Allah, W.E., El-Wahab, A., Hassan, M., & Tawfik, M. (2016). Study on biogas unit using dairy cattle dung during winter in Egypt. *Zagazig Journal of Agricultural Research*, 43(3), 1051-1057.
- Alqaralleh, R.M., Kennedy, K., & Delatolla, R. (2019). Microwave vs. alkaline-microwave pretreatment for enhancing thickened waste activated sludge and fat, oil, and grease solubilization, degradation and biogas production. *Journal of Environmental Management*, 233, 378-392.
- Ayhan, K., & Şenol, H. (n.d.). Endüstriyel Anaerobik Reaktörler İçin Enerji Dönüşümünün Hızlandırılmasına Yönelik Bir Çalışma. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 17(2), 349-358.
- Cavinato, C., Fatone, F., Bolzonella, D., & Pavan, P. (2010). Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresource Technology*, 101(2), 545-550.
- Deepanraj, B., Sivasubramanian, V., & Jayaraj, S. (2017). Effect of substrate pretreatment on biogas production through anaerobic digestion of food waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(42), 26522-26528.
- Ennouri, H., Miladi, B., Diaz, S.Z., Güelfo, L.A.F., Solera, R., Hamdi, M., & Bouallagui, H. (2016). Effect of thermal pretreatment on the biogas production and microbial communities balance during anaerobic digestion of urban and industrial waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 214, 184-191.

- Fang, W., Weisheng, N., Andong, Z., Weiming, Y. (2015). Enhanced anaerobic digestion of corn stover by thermo-chemical pretreatment. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 8(1), 84-90.
- Ferreira, L., Donoso-Bravo, A., Nilsen, P., Fdz-Polanco, F., & Pérez-Elvira, S. (2013). Influence of thermal pretreatment on the biochemical methane potential of wheat straw. *Bioresource Technology*, 143, 251-257.
- Font-Palma, C. (2019). Methods for the treatment of cattle manure a review. *Journal of Carbon Research*, 5(2), 27.
- Jaffar, M., Pang, Y., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., Korai, R. M., Li, X. (2016). Wheat straw pretreatment with KOH for enhancing biomethane production and fertilizer value in anaerobic digestion. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(3), 404-409.
- Koçar, G., Eryaşar, A., Ersöz, Ö., Arıcı, Ş., & Durmuş, A. (2010). *Biogas technologies*. Izmir: Ege University Printing Office.
- Lehtomäki, A., Huttunen, S., & Rintala, J. (2007). Laboratory investigations on co-digestion of energy crops and crop residues with cow manure for methane production: effect of crop to manure ratio. *Resources, Conservation and Recycling*, 51(3), 591-609.
- Onwosi, C.O., Ozoegwu, C.G., Nwagu, T.N., Nwobodo, T.N., Eke, I.E., Igbokwe, V.C., Ugwuoji, E.T., Ugwuodo, C.J. (2022). Cattle manure as a sustainable bioenergy source: Prospects and environmental impacts of its utilization as a major feedstock in Nigeria. *Bioresource Technology Reports*, 101151.
- Öztürk, M. (2005). Biogas production from animal manure. *Republic of Turkey Ministry of Environment and Urbanisation*, Ankara, 5, 8-18.
- Rajput, A.A., Visvanathan, C. (2018). Effect of thermal pretreatment on chemical composition, physical structure and biogas production kinetics of wheat straw. *Journal of Environmental Management*, 221, 45-52.
- Rice, E.W., Bridgewater, L., Association, A.P.H. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American public health association Washington, DC.
- Rios, M., Kaltschmitt, M. (2016). Electricity generation potential from biogas produced from organic waste in Mexico. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 384-395.
- Şenol, H. (2019). Biogas potential of hazelnut shells and hazelnut wastes in Giresun City. *Biotechnology Reports*, 24, e00361.
- Şenol, H. (2020a). Anaerobic digestion of hazelnut (*Corylus colurna*) husks after alkaline pretreatment and determination of new important points in Logistic model curves. *Bioresource Technology*, 300, 122660.
- Şenol, H. (2020b). Enhancement in methane yield from anaerobic co-digestion of walnut shells and cattle manure. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39(6), e13524.
- Şenol, H. (2020c). Identification of new critical points for logistics model in cumulative methane yield curves after co-digestion of apple pulp and chicken manure with sulphuric acid pretreatment and @A new modelling study. *International Journal of Energy Research*, 44(7), 6078-6087.
- Şenol, H. (2020d). Karadeniz bölgesinin mutfak atıklarından biyogaz potansiyeli. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(7), 1291-1298.
- 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.
- Şenol, H. (2022). Anaerobic digestion of cattle manure after ultrasonic pretreatment under different conditions. *International Journal of Engineering and Innovative Research*, 4(3), 178-190.
- Şenol, H., Açıkel, Ü., Demir, S., Oda, V. (2020a). Anaerobic digestion of cattle manure, corn silage and sugar beet pulp mixtures after thermal pretreatment and kinetic modeling study. *Fuel*, 263, 116651.
- Şenol, H., Ayhan, K., Atasoy, S., Erşan, M. (2022). Anaerobik Sindirimde Nanopartikül Konsantrasyonunun Cevap Yüze Yöntemi ile Optimizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 17(1), 211-221.
- 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.
- Şenol, H., Erşan, M., Görgün, E. (2020b). Biogas production from the co-digestion of urban solid waste and cattle manure. *European Journal of Science and Technology*, 396-403.
- Şenol, H., Erşan, M., Görgün, E. (2020c). Optimization of temperature and pretreatments for methane yield of hazelnut shells using the response surface methodology. *Fuel*, 271, 117585.

- Tufaner, F., Demirci, Y. (2020). Prediction of biogas production rate from anaerobic hybrid reactor by artificial neural network and nonlinear regressions models. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 22, 713-724.
- URL-1:[https://proteus-instruments.com/parameters/chemical-oxygen-demand-cod-sensors/#:~:text=Chemical%20Oxygen%20Demand%20\(COD\)%20is,or%20Nitrate%2C%20present%20in%20water](https://proteus-instruments.com/parameters/chemical-oxygen-demand-cod-sensors/#:~:text=Chemical%20Oxygen%20Demand%20(COD)%20is,or%20Nitrate%2C%20present%20in%20water), (Eriřim Tarihi: 10 řubat 2023).
- Van Soest, P.v., Robertson, J.B., Lewis, B.A. (1991). Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of Dairy Science*, 74(10), 3583-3597.
- Xavier, C.A., Moset, V., Wahid, R., Møller, H.B. (2015). The efficiency of shredded and briquetted wheat straw in anaerobic co-digestion with dairy cattle manure. *Biosystems Engineering*, 139, 16-24.