

Termal Ön İşlem ile Anaerobik Sindirim Sonrası Tavuk Gübresi Artığından Metan Verimini ve Kinetiğinin İyileştirilmesi

Halil ŞENOL^{1*}, İlkey TÜRK ÇAKIR², Ersin KAYGUSUZ³

Öz

Bu çalışma, artan enerji talebi ve fosil yakıtların tükenmesi karşısında tavuk gübresinin biyometan üretiminde değerlendirilmesini amaçlamaktadır. İlk anaerobik sindirim (AS) aşaması sonrası reaktörde kalan katı artık, 60–100 °C aralığında iki saat süren termal ön işleme tabi tutulmuş ve ikinci bir sindirim döngüsünde yeniden değerlendirilmiştir. Ön işlemsiz durumda 232,9 mL/g TK olan kümülatif biyometan verimi, 100 °C termal ön işlemle 318,83 mL/g TK'ye yükselmiş ve belirgin bir iyileşme sağlanmıştır. Kinetik değerlendirme için kümülatif metan verileri Modifiye Gompertz ve Modifiye Lojistik modellerle analiz edilmiş; her iki model de yüksek uyum katsayısı ($R^2 > 0,996$) göstermiş, Lojistik model daha düşük RMSE ve SSE değerleriyle deneysel veriyi daha iyi temsil etmiştir. Artan ön işlem sıcaklığı, maksimum metan üretim hızını (μ_m) yükseltmiş ve gecikme süresini (λ) kısaltmıştır. Sonuçlar, AS sonrası tavuk gübresi artığının termal ön işlemle yeniden değerlendirilmesinin biyometan verimini ve süreç kinetiğini iyileştiren etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Tavuk gübresi, Termal ön işlem, Biyometan, Kinetik modelleme.

Improving Methane Yield and Kinetics from Post-Anaerobic Digestion Chicken Manure Residue Through Thermal Pretreatment

Abstract

This study evaluates poultry manure as a renewable substrate for biomethane production under increasing energy demand and declining fossil fuel reserves. After an initial anaerobic digestion (AD) step, the remaining solid residue was thermally pretreated at 60–100 °C for two hours and re-digested. The cumulative biomethane yield increased from 232.9 mL/g TS (untreated) to 318.83 mL/g TS after pretreatment at 100 °C. Kinetic analysis using the Modified Gompertz and Modified Logistic models demonstrated excellent agreement with experimental data ($R^2 > 0.996$), with the Logistic model providing slightly better accuracy. Increasing pretreatment temperature enhanced the maximum methane production rate (μ_m) and shortened the lag phase (λ). Overall, thermal pretreatment of post-AD residue is shown to be an effective strategy to accelerate hydrolysis and improve both methane yield and process kinetics.

Keywords: Poultry manure, Thermal pretreatment, Biomethane, Kinetic modeling.

¹Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Giresun, Türkiye, halil.senol@giresun.edu.tr

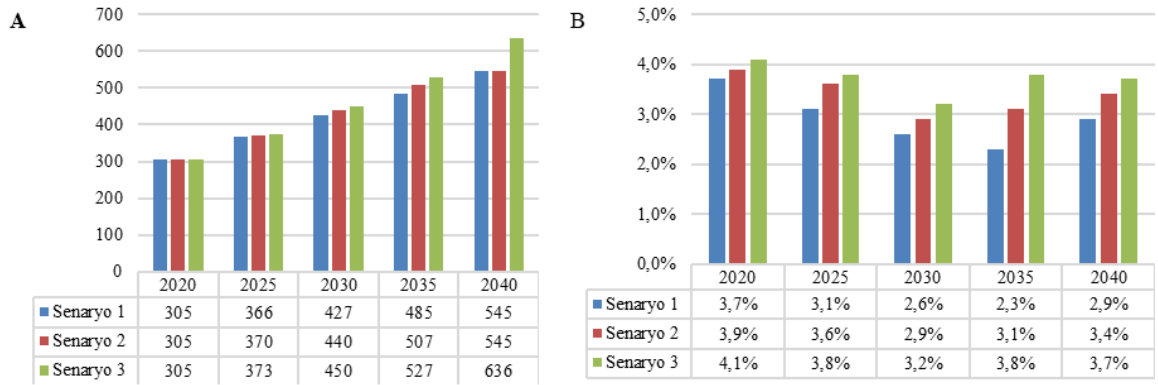
²Ankara Üniversitesi, Hızlandırıcı Teknolojileri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, iturk@ankara.edu.tr ilkay.turk.cakir@cern.ch

³Netcon Endüstri Elektrik Elektronik San. ve Tic. Ltd, İstanbul, Türkiye, ekaygusuz@netcon.com.tr ekaygusz55@gmail.com

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

1. Giriş

Artan nüfus yoğunluğu hem Türkiye’de hem de dünyada enerji talebinin her geçen gün artmasına neden olmaktadır. Küreselleşmenin etkisiyle ülkeler arası ticaret ve etkileşimler hızlanmış, enerji ekonomik ve sosyal refahın temel bileşenlerinden biri hâline gelmiştir. Türkiye’de enerji ihtiyacının önemli bir kısmının ithalat yoluyla karşılanması, yenilenebilir enerji kaynaklarının iç piyasa içerisine entegre edilmesini ve enerji arz güvenliğinin sürdürülebilir şekilde sağlanmasını zorunlu kılmaktadır (Bektaş ve Gülmez, 2012). Şekil 1 A ve B’de Türkiye’nin önümüzdeki 20 yıla ilişkin tahmini elektrik talebi ve yıllık ortalama talep artış oranları gösterilmekte olup, 2020 yılında 305 TWh olan elektrik talebinin yıllık ortalama %2,9–%3,7 oranında artarak 545–636 TWh aralığına ulaşacağı, kişi başı elektrik tüketiminin ise 5.430–6.336 kWh seviyelerine yükseleceği öngörülmektedir (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2020). Covid-19 pandemisi sürecinde küresel sanayi faaliyetleri önemli ölçüde yavaşlamasına rağmen, elektrik tüketimindeki düşüşün yalnızca %0,9 seviyesinde kalması, enerji talebinin ne denli kritik ve süreklilik arz eden bir ihtiyaç olduğunu ortaya koymaktadır (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2020).



Şekil 1. A) Elektrik talep serileri B) Yıllık ortalama talep artış oranları (Senaryo 1: Düşük, Senaryo 2: Referans, Senaryo 3: Yüksek).

Enerji kaynakları genel olarak yenilenebilir ve yenilenemez olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Jeotermal, rüzgâr ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklar, fosil yakıtlara alternatif olarak öne çıkmakla birlikte, günümüzde dünya enerji üretiminin yaklaşık %95’i hâlen yenilenemez kaynaklara dayanmaktadır (Şenol ve ark., 2021, Bilgitimi, 2022). Bu durum sera gazı emisyonlarının artmasına, küresel ısınmanın etkilerinin derinleşmesine ve çevresel risklerin büyümesine neden olmaktadır. Özellikle 1973 petrol krizi sonrasında fosil yakıtlara olan bağımlılığın yarattığı kırılganlıklar, ülkeleri yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneltmiş, iklim dostu güneş, rüzgâr, jeotermal ve hidrolik enerji kaynaklarının kullanımını stratejik bir gereklilik hâline getirmiştir (Çukurçayır ve Sağır, 2008). Nitekim bu kaynakların toplam tüketiminin, teknolojik gelişmelerin de

etkisiyle, 2040 yılına kadar 990 megatondan 2.260 megatona çıkacağı öngörülmektedir (Nurhayat ve Bilgin, 2022).

Bu çerçevede biyogaz ve biyometan üretimi, organik atıkların çevre dostu biçimde değerlendirilmesini ve enerjiye dönüştürülmesini sağlayan hem çevresel hem de ekonomik açıdan avantajlı sürdürülebilir bir enerji dönüşüm teknolojisi olarak öne çıkmaktadır. Özellikle tarım ve hayvancılık faaliyetlerinden kaynaklanan organik atıkların geri kazanımı, yenilenebilir enerji üretimi ile atık yönetimini bir arada mümkün kılmaktadır (Taherzadeh ve Karimi, 2008). Biyogaz üretiminde hayvansal kökenli atıklar önemli bir hammadde grubu oluşturmakta; bu kapsamda tavuk gübresi, geniş bulunabilirliği, düşük maliyetli temini ve yüksek biyometan potansiyeli ile dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, tavuk gübresinin yapısındaki lignoselülozik fraksiyon (selüloz, hemiselüloz ve lignin), anaerobik sindirim (AS) süreçlerinde çözünürlüğü ve biyoyararlanımı sınırlamakta, dolayısıyla biyometan veriminde önemli kayıplara yol açabilmektedir (Zheng ve ark., 2014).

Literatürde lignoselülozik materyallerin biyometan potansiyelini artırmak amacıyla çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön işlem teknikleri önerilmektedir (Lavrič ve ark., 2017). Fiziksel yöntemler (ezme, öğütme, ultrasonik işlem), kimyasal yöntemler (alkali ve asidik ön işlemler) ve biyolojik yöntemler (mikroorganizma destekli enzimatik süreçler), uygulama kolaylığı, maliyet etkinliği ve çevresel etkiler bakımından birbirinden farklılık göstermektedir (Mladenovska ve ark., 2006). Termal ön işlemler ise nispeten basit uygulanabilirlikleri, düşük kimyasal madde ihtiyacı ve etkili sonuçları nedeniyle öne çıkmaktadır. Termal ön işlem sonucunda lignoselülozik yapının parçalanması hızlanmakta, substratın sindirilebilirliği artmakta ve elde edilen metan verimi anlamlı ölçüde yükselebilmektedir (Ahmed ve ark., 2021). Bu çalışmanın literatürdeki benzer çalışmalardan temel farkı, tavuk gübresinin ilk AS sonrası geriye kalan lignoselülozik fraksiyonunun termal ön işlemle yeniden değerlendirilmesi ve böylece biyogaz tesislerinde genellikle artık olarak kabul edilen bu fraksiyondan ilave biyometan üretim potansiyelinin ortaya konulmasıdır.

Bu kapsamda bu çalışmada, tavuk gübresinin lignoselülozik fraksiyonuna 60, 70, 80, 90 ve 100 °C sıcaklıklarda yaklaşık iki saat süreyle uygulanan termal ön işlemlerin, AS yoluyla biyometan üretimine etkisi incelenmiştir. Uygulanan termal ön işlem ile substratın fizikokimyasal yapısı değiştirilerek lignin ve hemiselüloz bileşenlerinin parçalanması, böylece mikroorganizmaların selüloza erişiminin kolaylaştırılması hedeflenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen kümülatif biyometan verimleri, Modifiye Gompertz ve Modifiye Logistic modelleri kullanılarak başarıyla simüle edilmiş; böylece tavuk gübresinin biyometan verimini optimize etmeye yönelik termal ön işlem koşullarının etkinliği ve modelleme yaklaşımlarının doğruluğu ortaya konularak, biyogaz üretim süreçleri için sürdürülebilir bir yöntem önerisi geliştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Hammaddenin hazırlanması

Bu çalışmada organik hammadde olarak kullanılan kuru tavuk gübresi (TG), Giresun iline bağlı Boztekke köyünden temin edilmiştir. Laboratuvara getirilen numune, AS öncesinde içerdiği çakıl, saman, sap vb. yabancı maddelerden dikkatlice arındırılmıştır. Daha sonra tavuk gübresine AS uygulanmış, sindirim sonrası geriye kalan kısım lignoselülozik biyokütle olarak kabul edilmiş ve termal ön işlem çalışmaları için kullanıma hazır hâle getirilmiştir.

2.2. Analitik metotlar

AS deneylerine başlamadan önce, organik atık numunesinde toplam katı (TK), uçucu katı (UK), kül, nem, karbon (C), azot (N), çözülmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (SCOD), pH, selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri belirlenmiştir. Bu ön analizlere ilişkin özet veriler Tablo 1’de sunulmaktadır. TK ve UK analizleri, APHA standart metotlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir (Vanegas ve ark., 2022). Lignoselülozik substratların karbon/azot (C:N) oranı COSTEC Elemental Analyzer NA 2500 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri ise fiber analizörü (ANKOM A2000i, ABD) ile ölçülmüştür (Baird ve ark., 2012).

2.3. Termal ön işlemler

Biyogaz üretiminde termal ön işlemler yaygın olarak kullanılan, substratın biyolojik parçalanabilirliğini artırmaya yönelik etkili bir yöntemdir (Ahmed ve ark., 2021). Bu çalışmada önce en yüksek biyogaz üretimini sağlayan karışım oranı belirlenmiş, ardından bu optimum karışım üzerinden termal ön işlem çalışmaları yürütülmüştür.

Termal ön işlemler otoklav şişelerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir şişeye, optimum karışımdan 50 g olacak şekilde lignoselülozik tavuk gübresi eklenmiştir. Kuru biyokütlenin ısı işlem sırasında yanmasını önlemek amacıyla her şişeye ilave olarak 10 g damıtılmış su ilave edilmiştir.

Termal ön işlemler, DOL-EKO marka ILW-115-STD model (Almanya) inkübatörde, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C ve 100 °C sıcaklıklarda, 120 dakikalık süre boyunca uygulanmıştır. Bu şekilde farklı sıcaklık kademelerinde ön işlem görmüş lignoselülozik biyoküteller, sonraki AS deneylerinde substrat olarak kullanılmıştır.

2.4. Anaerobik sindirim deneyleri

AS süreçlerini incelemek amacıyla, farklı sıcaklıklarda termal ön işlem uygulanmış ve kontrol gruplarının da yer aldığı bir biyoreaktör düzeneği oluşturulmuştur. Toplamda 13 adet biyoreaktör hazırlanmış; bunların içerisinde 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C ve 100 °C’de ön işlem görmüş gruplar ile ön işlem uygulanmamış iki tekrarlı kontrol reaktörleri ve yalnızca aşım maddesi (inokulum) içeren bir referans reaktör yer almıştır.

Deneylerde kullanılan tüm biyoreaktörlerin sıcaklığı, alttan ısıtmalı HEIDOLPH marka MR HEI–TEC model manyetik karıştırıcı kullanılarak $37,5 \pm 1$ °C’de sabit tutulmuştur. Biyoreaktörlerde katı madde oranı (KM) %10 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Kontrol grubu biyoreaktörler 500 mL kapasiteli Nuçe erlenler kullanılarak hazırlanmış; ön işlem görmüş reaktörler ise 50 mL kapasiteli daha küçük erlenlerde yürütülmüştür. Ön işlem görmüş reaktörlere, %100 TK kabul edilen 2 g termal ön işlem uygulanmış tavuk gübresi yerleştirilmiş ve TK oranı %10 olacak şekilde saf su ilave edilmiştir.

Reaktörlerin iç ortamındaki oksijen, N₂ gazı ile 5 dakika süreyle süpürme yapılarak uzaklaştırılmış ve böylece anaerobik koşullar sağlanmıştır. Her bir reaktörün gaz çıkış hattına silikon hortumlar bağlanmış ve hortum uçlarına 0,3 L hacimli gaz toplama torbaları takılmıştır. Metanojenik mikroorganizmaların ışığa duyarlı olması nedeniyle tüm reaktörler alüminyum folyo ile kaplanmış, böylece fermentasyon süreci karanlık ortamda yürütülmüştür. Nuçe erlenler ile kurulan biyoreaktörlerin hacimlerinin yaklaşık %80’i sulu karışım ile doldurulmuş, üstte kalan %20’lik hacim ise gaz fazı için boş bırakılmıştır. Deney süresi boyunca reaktörler her 24 saatte bir manuel olarak karıştırılmıştır.

AS yaklaşık 45 gün sürmüş ve bu süreçte her 5 günde bir reaktörlerden çıkan biyogaz hacmi ile CH₄ içeriği ölçülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak biyogaz üretim hızı (mL biyogaz/g TK) hesaplanmış; toplam biyogaz miktarı ve gaz bileşenleri hacimsel yüzde olarak değerlendirilmiştir.

2.5. Kinetik modelleme

AS sürecinde substratın davranışını anlamak ve biyogaz üretim potansiyelini optimize edebilmek için metan üretim kinetiğinin matematiksel olarak modellenmesi büyük önem taşımaktadır (Şenol ve ark., 2024). Kümülatif biyometan/biyogaz verim eğrilerinin analizi, substratın biyolojik ayrışma dinamiklerinin ortaya konulmasını ve metan üretim sürecinin daha etkin kontrol edilmesini sağlamaktadır.

Bu çalışmada, metan üretimini tahmin etmek ve simüle etmek amacıyla Modifiye Lojistik Model ve Modifiye Gompertz Model kullanılmıştır (Oda ve ark., 2022). Söz konusu modeller, hem

ön işlem uygulanmamış (kontrol) reaktörler hem de farklı sıcaklıklarda termal ön işlem görmüş reaktörler için uygulanmıştır. Böylece deneysel kümülatif biyometan verimleri, ilgili modellerin tahminleri ile karşılaştırılarak substratın ayrışma kinetiği ayrıntılı biçimde değerlendirilmiştir. Modellerin matematiksel ifadeleri Denklem 1 ve Denklem 2’de sunulmaktadır.

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

$$y(t) = \frac{A}{\left\{ 1 + \exp \left[\left(4 \cdot \frac{\mu_m}{A} \right) \cdot (\lambda - t) + 2 \right] \right\}} \quad (2)$$

Modellerde kullanılan başlıca parametreler:

- A : Maksimum biyometan üretim miktarı (mL/g TK)
- λ : Gecikme süresi (gün)
- t : Zaman (gün)
- μ_m : Spesifik biyogaz üretim hızı (mL/g TK·gün)
- e : Doğal logaritmanın tabanı (e = 2,71828)

Doğrusal olmayan regresyon modellerinin performansı, hata tahminlerinin karelerinin toplamı (SSE) (Denklem 3), hata tahminlerinin karekök ortalaması (RMSE) (Denklem 4) ve belirleme katsayısı (R^2) (Denklem 5) kullanılarak değerlendirilmiştir. Model uyumluluğu; SSE ve RMSE değerlerinin düşük, R^2 değerinin ise yüksek olması durumu üzerinden yorumlanmıştır (Şenol ve ark., 2021). Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, en yüksek R^2 değerine sahip model, deneysel verilerle en iyi uyumu sağlayan model olarak kabul edilmiştir (Şenol, 2021).

$$SSE = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (5)$$

Bu yaklaşım sayesinde, AS sürecindeki biyometan üretim dinamikleri daha ayrıntılı biçimde ortaya konmuş ve gelecekte yapılabilecek model tabanlı optimizasyon çalışmalarına temel oluşturacak veriler elde edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Substratın fizikokimyasal özellikleri ve biyometan verimleri

Çalışmada substrat olarak kullanılan TG ile aşı maddesinin fizikokimyasal özellikleri Tablo 1’de özetlenmiştir. Buna göre ham TG’nin toplam TK içeriği $175,7 \pm 6,2$ g/kg, UK içeriği ise $148,8 \pm 7,0$ g/kg olarak belirlenmiştir. Çözünür KOİ değeri $129,4 \pm 2,15$ g/kg, pH değeri $8,11 \pm 0,05$ olup, bu değerler TG’nin yüksek organik yük taşıdığını ve hafif alkali karakterde olduğunu göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre karbon ve azot içerikleri sırasıyla $409,2 \pm 4,1$ g/kg TK ve $38,8 \pm 1,2$ g/kg TK, C/N oranı ise 10,54 olarak hesaplanmıştır. Bu nispeten düşük C/N oranı, substratın azotça zengin olduğunu ve tek başına kullanıldığında amonyak inhibitörü açısından dikkat edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Aşı olarak kullanılan sindirilmiş tavuk gübresinin ise TK (10,0 g/kg), UK (6,66 g/kg) ve pH (7,29) değerleri daha düşük olup, daha stabilize bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan tavuk gübresi ve aşının fizikokimyasal özellikleri

Ölçüm Parametreleri	Tavuk Gübresi	Aşı
Toplam katı (TK)	$175,7 \pm 6,2$ g/kg	10,0
Uçucu katı (UK)	$148,8 \pm 7,0$ g/kg	6,66
Çözünür KOİ	$129,4 \pm 2,15$ g/kg	–
pH	$8,11 \pm 0,05$	7,29
C	$409,2 \pm 4,1$ g/kg TK	–
N	$38,8 \pm 1,2$ g/kg TK	–
C/N	10,54	–

Çalışmanın ilk aşamasında, herhangi bir ön işlem uygulanmamış ham TG’nin AS gerçekleştirilmiş ve biyometan verimi belirlenmiştir. Kesikli reaktörlerde yürütülen bu aşamada, her 5 günde bir gaz ölçümü yapılmış ve elde edilen kümülatif biyometan verimleri Tablo 2’de sunulmuştur. Deneysel sonuçlara göre ham TG’nin 45 günlük AS süreci sonunda biyometan verimi $232,9 \pm 16$ ml/g TK olarak elde edilmiştir. Aynı koşullarda yalnızca aşı maddesi içeren reaktörde ise nihai biyometan verimi 55,9 ml/g TK seviyesinde kalmıştır. Bu fark, ölçülen gazın büyük bölümünün ham TG’den kaynaklandığını, aşidan gelen metan katkısının ise sınırlı olduğunu göstermektedir. Literatürde tavuk gübresinin biyometan verimi değerinin 200–320 mL/g TK aralığında değiştiği bildirilmektedir (Şenol, 2020). Bu çalışmada ön işlemsiz TG için elde edilen 232,9 mL/g TK değeri, söz konusu aralık içinde yer almakta ve benzer koşullarda raporlanan sonuçlarla uyum göstermektedir.

Tablo 2. Aşı ve ön işlemsiz tavuk gübresinin biyometan verimleri
(ml/g TK cinsinden kümülatif biyometan verimi)

Gün	Aşı (ml/g TK)	Ön işlemsiz TG – Biyometan verimi (ml/g TK)
0	0,0	0,0
5	5,17	9,1
10	29,9	29,9
15	31,2	78,9
20	34,8	151,4
25	42,7	201,2
30	50,4	225,4
35	53,2	230,1
40	55,9	232,5
45	55,9	232,9

AS öncesi ve sonrası yapılan çözünür organik madde ve KOİ analizleri de bu bulguları desteklemektedir. Ham TG'nin AS öncesi çözünür KOİ değeri ile süreç sonunda ölçülen değer karşılaştırıldığında, organik maddenin önemli bir bölümünün biyogaza dönüştüğü görülmüştür. AS sonrası çözünür KOİ konsantrasyonu 54,35 g/kg olarak ölçülmüş ve ilk değere göre yaklaşık %58 KOİ giderimi hesaplanmıştır. Aynı süreçte organik madde gideriminin yaklaşık %70 seviyesinde olduğu dikkate alındığında, KOİ ve uçucu katı madde giderimleri arasında iyi bir tutarlılık bulunduğu söylenebilir. Literatürde de organik madde giderimi ile KOİ giderimi arasındaki bu paralelliği vurgulayan çalışmalar mevcuttur (Şenol ve ark., 2020, Şenol, 2020).

İlk AS aşamasının tamamlanmasının ardından, sindirim sonrasında reaktörde kalan sulu karışım tamamen kurutulmuş ve bu kısım %100 kuru TG olarak kabul edilerek lignoselülozik bileşen analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, söz konusu fraksiyonun selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri sırasıyla $159,8 \pm 10,9$ g/kg TK, $242,5 \pm 9,7$ g/kg TK ve $450,2 \pm 7,5$ g/kg TK olarak belirlenmiştir. Bu değerler, ilk aşamada kolayca bozunabilen fraksiyonun önemli ölçüde uzaklaştırıldığını; geriye ise yüksek lignin içeriğine sahip, parçalanması daha güç olan bir lignoselülozik yapı kaldığını göstermektedir. Bu nedenle, bu fraksiyon “lignoselülozik atık” olarak değerlendirilmiş ve çalışmanın ikinci aşamasında termal ön işlemlere tabi tutulmuştur.

Çalışma iki ana aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada, yukarıda açıklanan şekilde ön işlem uygulanmamış TG'nin biyometan verimi değeri belirlenmiş; ikinci aşamada ise ilk aşama sonunda geriye kalan lignoselülozik gübreye 60, 70, 80, 90 ve 100 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle termal ön işlemler uygulanmıştır. Bu ön işlemler sonrasında aynı biyometan test prosedürü izlenerek AS deneyleri tekrar gerçekleştirilmiş ve her sıcaklık için biyometan üretim verimleri hesaplanmıştır. İki paralel deneyin ortalaması alınarak elde edilen kümülatif biyometan verimleri Tablo 3'te özetlenmiştir. Böylece hem substratın başlangıç fizikokimyasal özellikleri hem de farklı termal ön işlem koşulları altındaki biyometan verimleri birlikte değerlendirilerek, tavuk gübresinin

lignoselülozik fraksiyonundan biyometan üretiminin iyileştirilmesine yönelik kapsamlı bir analiz yapılmıştır. 60 °C’de uygulanan termal ön işlem sonucunda 292,53 mL/g TK biyometan değeri elde edilmiş ve ön işlemsiz duruma kıyasla ortalama %25 oranında artış sağlanmıştır. Bu artış, literatürde belirtilen tavuk gübresi için bildirilen %18–39 aralığı ile uyumlu olup, termal ön işlemin özellikle yüksek sıcaklıklarda biyometan potansiyelini belirgin biçimde artırdığını göstermektedir (Konkol ve ark., 2023).

Tablo 3. Termal ön işlem uygulanmış tavuk gübresinin ortalama biyometan üretim verimi (ml/g TK cinsinden kümülatif biyometan verimi, iki deney ortalaması)

Gün	Aşı	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	2,9475	5,975	7,225	9,675	10,275	11,85
10	14,675	13,9	17,3	22,512	17,525	32,625
15	16,675	26,95	26,85	35,875	37,45	49,475
20	18,925	39,95	40,95	48,5	54,725	65,3
25	23,4	50,025	52,35	59,3	65,0	74,85
30	25,575	56,75	60,725	67,725	78,975	82,525
35	26,475	59,8	65,375	67,4	81,975	85,3
40	27,15	59,63	65,45	69,05	82,25	85,925
45	27,175	59,63	65,45	69,3	82,25	85,925

Tablo 4’ten görüldüğü üzere, yalnızca ilk aşama (ön işlemsiz TG) dikkate alındığında biyometan verimi 232,9 ml/g TK iken, ikinci aşamada uygulanan termal ön işlemlerle birlikte nihai toplam biyometan değeri tüm koşullarda belirgin şekilde artmaktadır. 60 °C’de yaklaşık 292,5 ml/g TK olan toplam verim, sıcaklığın 100 °C’ye yükseltilmesiyle 318,83 ml/g TK’ye ulaşmakta ve referansa göre yaklaşık %35–37 oranında bir artış sağlamaktadır. Sıcaklık yükseldikçe toplam biyometandaki bu artış eğilimi, termal ön işlemin TG’nin lignoselülozik yapısını bozarak ikinci aşamadaki biyolojik parçalanabilirliği anlamlı ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir.

Tablo 4. Nihai toplam biyometan verimleri

Koşul	1. Aşama biyometan – Ön işlemsiz TG (ml/g TK)	Nihai Toplam biyometan (ml/g TK)
Sadece 1. aşama (referans)		232,90
60 °C	232,90	292,53
70 °C		298,35
80 °C		302,20
90 °C		315,15
100 °C		318,83

3.2. Kinetik çalışma sonuçları

Bu çalışmada, ön işlem uygulanmamış ve farklı sıcaklıklarda termal ön işlem uygulanmış reaktörlerin kümülatif biyometan verimleri, Modifiye Gompertz ve Modifiye Lojistik modeller kullanılarak analiz edilmiştir. Modelleme kapsamında, deneysel veriler ile modellerden elde edilen tahmini değerler karşılaştırılmış; böylece kullanılan modellerin metan üretim sürecini temsil etme başarıları değerlendirilmiştir. Tüm hesaplamalar doğrusal olmayan regresyon yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve optimizasyon işlemleri için MATLAB (R2021a) yazılımı kullanılmıştır.

Deneyler süresince her 5 günde bir reaktörlerden kümülatif biyometan verimi (ml/g TK) ölçülmüş, yaklaşık 45 günlük AS süreci sonunda elde edilen veriler her bir reaktör (R0–R5) için modele giriş olarak kullanılmıştır. Reaktörler; ön işlem uygulanmamış tavuk gübresi (R0) ile 60, 70, 80, 90 ve 100 °C’de 2 saat süreyle termal ön işlem uygulanmış tavuk gübresini temsil eden R1–R5 biçiminde adlandırılmıştır.

Aşağıda, her iki modelin kinetik parametreleri ve istatistiksel performans göstergeleri tek bir tabloda birleştirilerek verilmiştir.

Tablo 5’te göre her iki model de tüm reaktörler için oldukça yüksek belirleme katsayısı (R^2) değerlerine sahiptir. Modifiye Gompertz modelinde R^2 değerleri 0,9962–0,9972 aralığında, Modifiye Lojistik modelde ise 0,9994–0,9999 aralığında değişmektedir. Özellikle Lojistik modelde RMSE ve SSE değerlerinin Gompertz modeline kıyasla belirgin şekilde daha düşük çıkması, bu modelin deneysel verileri istatistiksel açıdan biraz daha iyi temsil ettiğini göstermektedir.

Tablo 5. Modifiye Gompertz ve Modifiye Lojistik modellerin kinetik parametreleri ve performans kriterleri

Reaktör	Model	λ (gün)	μ_m	A (ml/ gTK)	R^2	RMSE	SSE
			(ml/g TK·gün)				
R0	Gompertz	9,146	14,64	238,7	0,9972	5,920	245,4
	Lojistik	9,765	14,85	233,3	0,9999	1,297	11,77
R1	Gompertz	8,327	17,21	301,4	0,9970	7,690	414,0
	Lojistik	9,024	17,55	293,8	0,9998	2,059	29,67
R2	Gompertz	8,112	16,90	308,5	0,9965	8,336	486,5
	Lojistik	8,891	17,36	300,0	0,9997	2,474	42,84
R3	Gompertz	7,600	16,98	312,2	0,9962	8,786	540,4
	Lojistik	8,401	17,45	303,7	0,9995	3,090	66,84
R4	Gompertz	8,060	18,01	325,3	0,9968	8,403	494,3
	Lojistik	8,750	18,34	316,8	0,9995	3,231	73,09
R5	Gompertz	6,922	17,40	329,8	0,9967	8,559	512,8
	Lojistik	7,790	17,97	320,5	0,9994	3,527	87,06

Elde edilen R^2 değerleri, literatürde fındık kabuklarının sıcaklık ve ön işlem optimizasyonuna yönelik yapılan bir çalışmada bildirilen 0,993–0,999 aralığındaki kümülatif metan verimi korelasyonlarıyla uyumludur (Şenol ve ark., 2020). Dolayısıyla hem Modifiye Gompertz hem de Modifiye Lojistik modelin bu çalışmada kullanılan tavuk gübresi substratı için güvenilir ve literatürle tutarlı sonuçlar verdiği söylenebilir.

Termal ön işlemin kinetik parametreler üzerindeki etkisi incelendiğinde, her iki model için de benzer eğilimler gözlenmektedir:

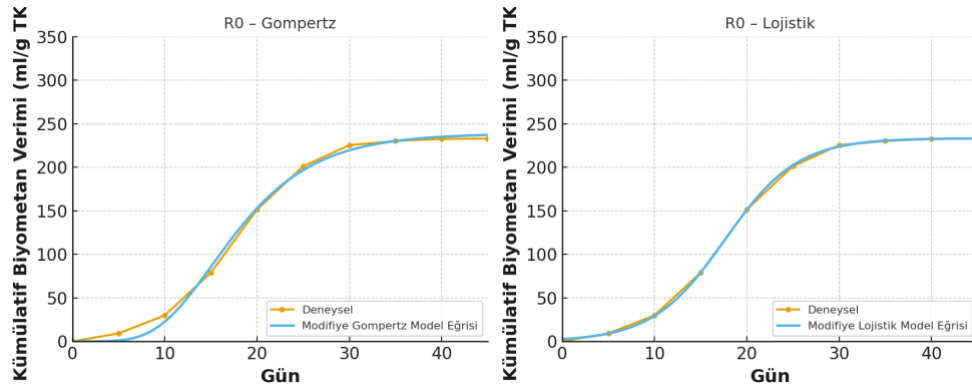
- **Gecikme süresi (λ)**, ön işlem uygulanmamış R0 reaktöründe yaklaşık 9–9,8 gün civarındayken, 100 °C’de ön işlem uygulanmış R5 reaktöründe Gompertz modeline göre **6,922 gün**, Lojistik modele göre **7,790 gün** seviyesine düşmüştür. Bu sonuç, termal ön işlemin hidroliz ve ilk biyobozunma basamaklarını hızlandırarak metan üretim sürecinin daha erken başlamasını sağladığını göstermektedir.
- Spesifik biyogaz üretim hızı (μ_m), her iki modelde de termal ön işlemlerle birlikte artış eğilimi göstermiş; Gompertz modelinde R0 için 14,64 ml/g TK·gün iken R4–R5 reaktörlerinde 17–18 ml/g TK·gün aralığına, Lojistik modelde ise 14,85 ml/g TK·gün’den 17–18,34 ml/g

TK·gün aralığına yükselmiştir. Bu artış, termal ön işlemin özellikle aktif metan üretim fazında reaksiyon hızını iyileştirdiğini ortaya koymaktadır.

- Maksimum biyometan verimi (A) parametresi de tüm reaktörlerde sıcaklık artışıyla birlikte düzenli bir artış göstermiştir. Gompertz modeline göre A, R0 için 238,7 ml/g TK iken R5'te 329,8 ml/g TK'ye; Lojistik modele göre ise 233,3 ml/g TK'den 320,5 ml/g TK'ye yükselmiştir. Bu bulgular, termal ön işlemin toplam biyometan potansiyelini anlamlı şekilde artırdığını doğrulamaktadır.

Sonuç olarak, iki modelden elde edilen birleşik veriler, tavuk gübresinin lignoselülozik fraksiyonuna uygulanan termal ön işlemlerin hem süreç kinetiğini (λ ve μ_m) hem de maksimum biyometan verimini (A) olumlu yönde etkilediğini açıkça göstermektedir. Modifiye Lojistik model, daha yüksek R^2 ve daha düşük RMSE/SSE değerleri sayesinde deneysel verilerle biraz daha iyi uyum sergilemekte; ancak her iki model de termal ön işlem koşullarının optimizasyonu ve süreç tasarımı için kullanılabilecek güvenilir araçlar olarak öne çıkmaktadır.

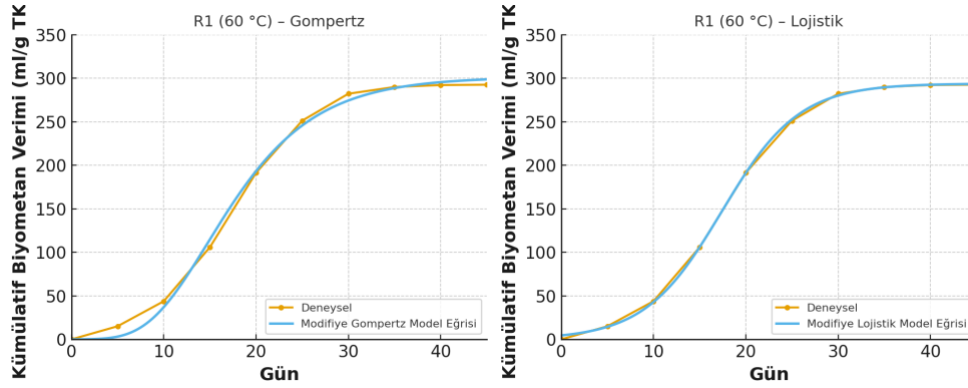
Bu çalışmada, ön işlem uygulanmamış (R0) ve 60–100 °C aralığında termal ön işlem uygulanmış (R1–R5) reaktörlere ait kümülatif biyometan verimleri Modifiye Gompertz ve Modifiye Lojistik modeller ile analiz edilmiştir. Her bir reaktör için deneysel veriler ile model eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 2'de sunulmuştur.



Şekil 2. Ön işlemsiz reaktör (R₀) ve Modifiye Gompertz ve Lojistik modellerin biyometan verimlerinin karşılaştırması.

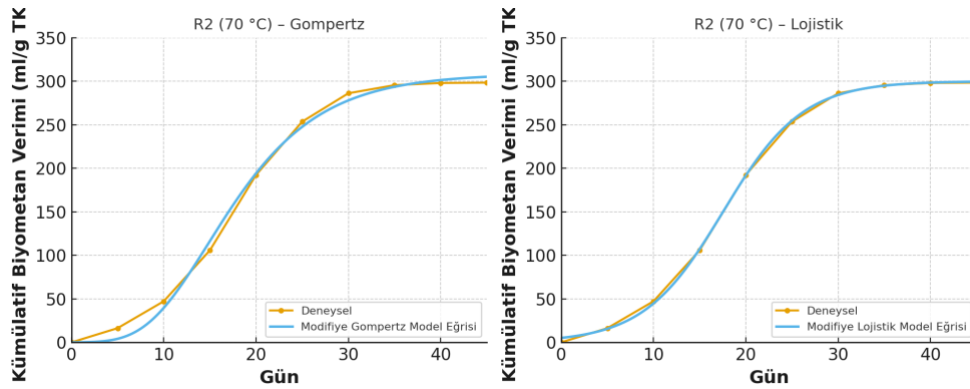
Şekil 2'de, ön işlem uygulanmamış reaktör (R0) için elde edilen kümülatif biyometan eğrisi ile Modifiye Gompertz ve Modifiye Lojistik model eğrileri birlikte gösterilmektedir. R0'da yaklaşık 9–10 günlük belirgin bir gecikme süresinin ardından metan üretiminin hızlandığı ve 30. günden sonra plato bölgesine ulaştığı tipik bir S-eğrisi profili gözlenmiştir. Gompertz modeli için gecikme süresi $\lambda = 9,146$ gün, spesifik biyogaz üretim hızı $\mu_m = 14,64$ ml/g TK·gün ve maksimum biyometan verimi $A = 238,7$ ml/g TK olarak hesaplanmış, belirleme katsayısı $R^2 = 0,9972$ bulunmuştur. Lojistik modelde ise $\lambda = 9,765$ gün, $\mu_m = 14,85$ ml/g TK·gün, $A = 233,3$ ml/g TK ve $R^2 = 0,9999$ elde

edilmiştir. Her iki model de R0 verilerini yüksek doğrulukla temsil etmekle birlikte, çok yüksek R^2 değeri ve düşük hata kriterleri nedeniyle Lojistik modelin referans reaktörü için biraz daha iyi uyum sağladığı söylenebilir.



Şekil 3. R1 (60 °C) reaktörü için deneysel ve Modifiye Gompertz / Lojistik model eğrileri.

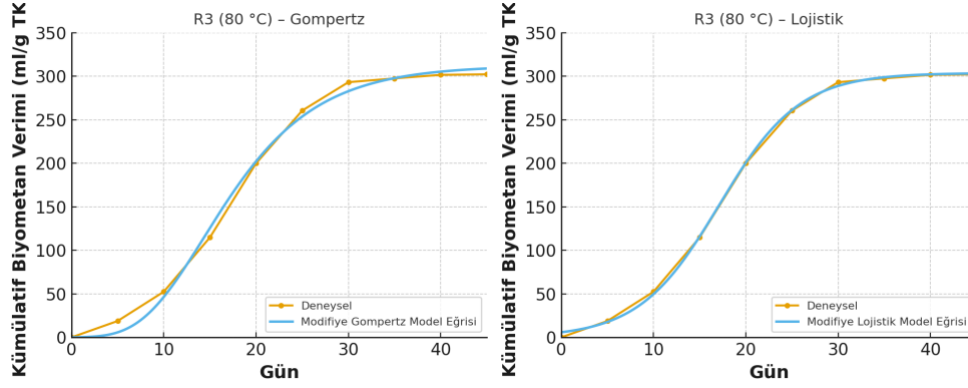
Şekil 3, 60 °C’de termal ön işlem uygulanmış reaktör (R1) için deneysel kümülatif biyometan verimi ile Gompertz ve Lojistik model eğrilerinin karşılaştırmasını göstermektedir. Ön işlem sonrası gecikme süresinin kısaldığı ve metan üretim eğrisinin daha dik bir yükseliş sergilediği görülmektedir. Gompertz modeline göre $\lambda = 8,327$ gün, $\mu_m = 17,21$ ml/g TK·gün ve $A = 301,4$ ml/g TK iken; Lojistik modelde $\lambda = 9,024$ gün, $\mu_m = 17,55$ ml/g TK·gün ve $A = 293,8$ ml/g TK olarak bulunmuştur. R^2 değerlerinin Gompertz için 0,9970, Lojistik için 0,9998 olması, her iki modelin de veriyi başarıyla temsil ettiğini, ancak Lojistik modelin yine daha yüksek uyum sergilediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4. R2 (70 °C) reaktörü için deneysel ve Modifiye Gompertz / Lojistik model eğrileri.

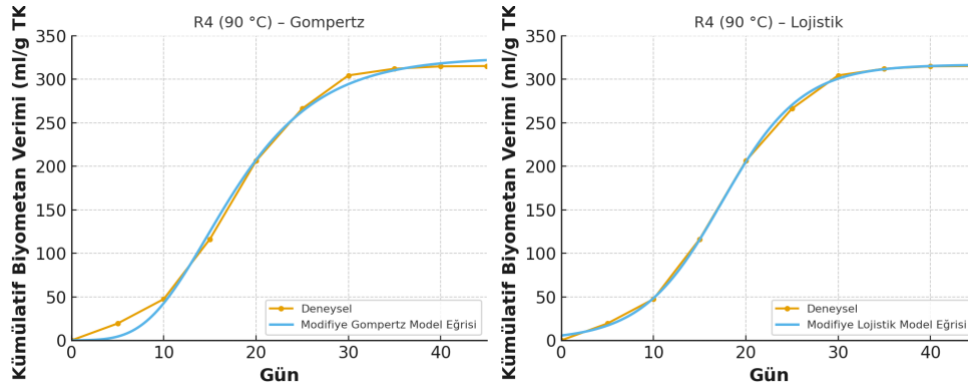
Şekil 4’te, 70 °C’de ön işlem görmüş reaktör (R2) için deneysel ve tahmini kümülatif biyometan eğrileri yer almaktadır. Metan üretiminin özellikle 10–25. günler arasında hızlandığı ve modellerin bu davranışı gerçekçi şekilde yakaladığı görülmektedir. Gompertz modeli için $\lambda = 8,112$ gün, $\mu_m =$

16,90 ml/g TK·gün, $A = 308,5$ ml/g TK ve $R^2 = 0,9965$; Lojistik model için $\lambda = 8,891$ gün, $\mu_m = 17,36$ ml/g TK·gün, $A = 300,0$ ml/g TK ve $R^2 = 0,9997$ hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, 70 °C ön işlem koşulunda da Lojistik modelin deneysel veriyi çok yakından takip ettiğini göstermektedir.



Şekil 5. R3 (80 °C) reaktörü için deneysel ve Modifiye Gompertz / Lojistik model eğrileri.

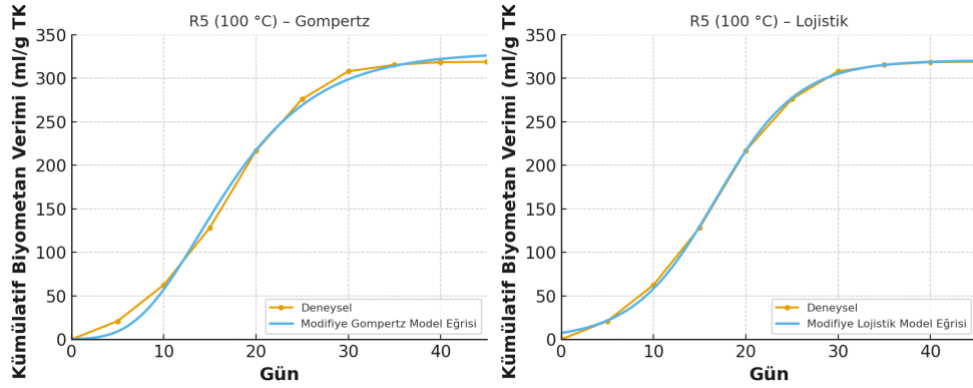
Şekil 5, 80 °C’de ön işlem uygulanmış reaktör (R3) için elde edilen sonuçları özetlemektedir. Hem deneysel eğri hem de modeller için metan üretimi, kısa bir gecikme döneminin ardından hızla artmış ve yaklaşık 30. günden sonra plato bölgesine ulaşmıştır. Gompertz model parametreleri $\lambda = 7,600$ gün, $\mu_m = 16,98$ ml/g TK·gün, $A = 312,2$ ml/g TK ve $R^2 = 0,9962$ iken; Lojistik model için $\lambda = 8,401$ gün, $\mu_m = 17,45$ ml/g TK·gün, $A = 303,7$ ml/g TK ve $R^2 = 0,9995$ olarak belirlenmiştir. Grafiklerde Lojistik model eğrisi ile deneysel verinin neredeyse tam çakışması, bu modelin 80 °C koşulundaki metan üretim sürecini son derece başarılı biçimde temsil ettiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 6. R4 (90 °C) reaktörü için deneysel ve Modifiye Gompertz / Lojistik model eğrileri.

Şekil 6’da 90 °C’de ön işlem görmüş reaktör (R4) için deneysel ve model eğrileri verilmiştir. Termal ön işlem şiddetinin artmasıyla birlikte gecikme süresinin kısmen azaldığı, spesifik üretim hızının ise belirgin şekilde yükseldiği görülmektedir. Gompertz modelinde $\lambda = 8,060$ gün, $\mu_m = 18,01$ ml/g TK·gün, $A = 325,3$ ml/g TK ve $R^2 = 0,9968$; Lojistik modelde $\lambda = 8,750$ gün, $\mu_m = 18,34$ ml/g

TK·gün, $A = 316,8$ ml/g TK ve $R^2 = 0,9995$ bulunmuştur. Her iki model de metan üretim eğrisinin S-şeklini doğru biçimde yansıtmış, özellikle Lojistik model orta fazdaki hızlı artışı çok iyi yakalamıştır.



Şekil 7. R5 (100 °C) reaktörü için deneysel ve Modifiye Gompertz / Lojistik model eğrileri.

Şekil 7, 100 °C’de ön işlem uygulanmış reaktör (R5) için kümülatif biyometan verimleri ile model eğrilerini göstermektedir. Bu koşulda gecikme süresinin en düşük seviyeye indiği ve toplam biyometan veriminin en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Gompertz modeline göre $\lambda = 6,922$ gün, $\mu_m = 17,40$ ml/g TK·gün, $A = 329,8$ ml/g TK ve $R^2 = 0,9967$; Lojistik modele göre ise $\lambda = 7,790$ gün, $\mu_m = 17,97$ ml/g TK·gün, $A = 320,5$ ml/g TK ve $R^2 = 0,9994$ olarak hesaplanmıştır. Deneysel ve Lojistik model eğrilerinin neredeyse tamamen üst üste çakışması, 100 °C termal ön işlem koşulunda Lojistik modelin metan üretim kinetiğini çok yüksek doğrulukla temsil ettiğini göstermektedir.

Genel olarak, tüm reaktörler birlikte değerlendirildiğinde termal ön işlem sıcaklığının 60 °C’den 100 °C’ye yükselmesiyle; (i) gecikme süresinin azaldığı, (ii) spesifik biyogaz üretim hızının arttığı ve (iii) maksimum biyometan veriminin anlamlı biçimde yükseldiği belirlenmiştir. Her iki model de kümülatif biyometan verilerini yüksek R^2 değerleri ile temsil etmiş, ancak daha düşük RMSE ve SSE değerleri ile Modifiye Lojistik model istatistiksel açıdan biraz daha iyi performans sergilemiştir. Bu sonuçlar, termal ön işlemin tavuk gübresinin biyometan potansiyelini artırmada etkili bir yöntem olduğunu ve Lojistik modelin süreç kinetiğini tanımlamak için uygun bir araç olduğunu göstermektedir.

Ek olarak, modifiye Gompertz ve Lojistik model sonuçları ile Tablo 5 genel bir değerlendirmeye tabi tutulduğunda, termal ön işlem sıcaklığının 60 °C’den 100 °C’ye artmasıyla birlikte gecikme sürelerinin kısaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek ön işlem sıcaklıklarının anaerobik mikroorganizmaların aktivitelerini artırarak hidroliz süresini kısalttığını ortaya koymaktadır. Literatürde de ön işlem yoğunluğundaki artışın gecikme sürelerini kısalttığını ve daha hızlı bir hidroliz sürecine olanak sağladığını belirten çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmanın bulguları, literatür ile uyumlu sonuçlar ortaya koymaktadır (Bianco ve ark., 2021).

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, tavuk gübresinin biyometan üretiminde değerlendirilmesine yönelik olarak uygulanan termal ön işlemlerin süreç performansına etkileri araştırılmıştır. Tavuk gübresinin zor parçalanabilir yapısı nedeniyle AS sürecinde metan veriminin sınırlı kaldığı bilinmektedir. Bu nedenle, ilk AS aşamasıyla biyokütlenin sindirilebilir kısmı uzaklaştırıldıktan sonra reaktörde geriye kalan lignoselülozik fraksiyona farklı sıcaklıklarda (60–100 °C) iki saat süreyle termal ön işlemler uygulanmış ve ön işlemin biyometan üretim potansiyeli üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.

Deneysel sonuçlar, termal ön işlem sıcaklığının artmasıyla biyometan veriminin belirgin biçimde yükseldiğini göstermiştir. Ön işlem uygulanmamış tavuk gübresinde 232,9 mL/g TK olarak ölçülen kümülatif biyometan verimi, 60 °C’de 292,53 mL/g TK’ye, 90 °C’de 315,15 mL/g TK’ye ve 100 °C’de 318,83 mL/g TK’ye yükselmiştir. En yüksek verim, 100 °C’de uygulanan iki saatlik ön işlem sonucunda elde edilmiştir. Bu bulgular, termal ön işlemlerin hidroliz aşamasını hızlandırarak organik madde erişilebilirliğini artırdığını ve böylece biyometan üretim potansiyelini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir.

Hayvansal atıkların yoğun olarak kullanıldığı biyogaz tesislerinde, sindirilemeyen lignoselülozik artıkların büyük bölümü organik gübre olarak değerlendirilmekte olup enerji içeriğinin tam anlamıyla geri kazanılamadığı bilinmektedir. Bu çalışmanın sonuçları, lignoselülozik artıkların uygun bir termal ön işlemle geçirilmesi durumunda yeniden anaerobik sindirime tabi tutulabileceğini ve ilave biyometan üretimi ile sistem veriminin artırılabilirliğini göstermektedir. Bu yaklaşım, özellikle yüksek hacimli endüstriyel biyogaz reaktörlerinde besleme sürekliliğinin sağlanmasında ve enerji geri kazanımının optimize edilmesinde uygulanabilir bir strateji sunmaktadır.

Genel olarak çalışma, termal ön işlemlerin tavuk gübresinden biyometan üretimini hem verim hem de süreç verimliliği bakımından artıran etkili bir yöntem olduğunu kanıtlamakta ve büyük ölçekli uygulamalar için önemli bir teknik öneri ortaya koymaktadır.

Teşekkür Beyanı

Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi (BAP) tarafından FEN-BAP-A-250221-27 numaralı proje kapsamında çalışmamız desteklenmiş olduğundan dolayı ilgili birime teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

İlkay TÜRK ÇAKIR: Literatür taraması, makale yazımı

Halil ŞENOL: Materyal belirlenmesi, metot uygulanması, verileri toplama ve analizinin yapılması, makale yazımı

Ersin KAYGUSUZ: Materyal ve metot belirlenmesi, veri toplama, veri analizi, makale yazımı

Bu makale çalışması yukarıda isimleri yazılı olan yazarlar tarafından okunmuş ve onaylanmıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çatışma beyanımız bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Ahmed, B., Tyagi, V. K., Aboudi, K., Naseem, A., Álvarez-Gallego, C. J., Fernández-Güelfo, L. A., ve Romero-García, L. I., (2021). Thermally enhanced solubilization and anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Chemosphere*, 282, 131136.
- Arifan, F., Broto, R., Sumardiono, S., Sutaryo, S., Dewi, A., Yudanto, Y. A., ve Sapatra, E., (2022). Effect of thermal pretreatment of pineapple peel waste in biogas production using response surface methodology. *International Journal of Technology*, 13, 619. 10.14716
- Baird, R. B., Eaton, A. D., ve Clesceri, L. S., (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater (Vol. 10). E. W. Rice (Ed.). Washington, DC: American Public Health Association.
- Bektaş, Y., ve Gülmez, M., (2012). Biyogaz destekli yenilenebilir hibrid sistemler ile enerji üretimi. *Przegląd Elektrotechniczny*, 88(9).
- Bianco, F., Şenol, H., ve Papirio, S., (2021). Enhanced lignocellulosic component removal and biomethane potential from chestnut shell by a combined hydrothermal-alkaline pretreatment. *Science of the Total Environment*, 762, 144178.
- Bowen, E. J., Dolfing, J., Davenport, R. J., Read, F. L., ve Curtis, T. P., (2014). Low-temperature limitation of bioreactor sludge in anaerobic treatment of domestic wastewater. *Water Science and Technology*, 69(5), 1004-1013.
- Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K. B., ve Ramakrishnan, S., (2011). Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. *Enzyme Research*, 2011.
- Budzianowski, W. M., (2016). A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 1148-1171.
- Chandra, R. P., Bura, R., Mabee, W. E., Berlin, D. A., Pan, X., ve Saddler, J. N., (2007). Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics?. *Biofuels*, 67–93.
- Chen, W.-H., Tu, Y.-J., ve Sheen, H.-K., (2011). Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy*, 88(8), 2726-2734.
- Chew, K. R., Leong, H. Y., Khoo, K. S., Vo, D. V. N., Anjum, H., Chang, C. K., ve Show, P. L., (2021). Effects of anaerobic digestion of food waste on biogas production and environmental impacts: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(4), 2921-2939.

- Choong, Y. Y., Norli, I., Abdullah, A. Z., ve Yhaya, M. F., (2016). Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review. *Bioresource Technology*, 209, 369-379.
- Çukurçayır, M. A., ve Sağır, H., (2008). Enerji sorunu, çevre ve alternatif enerji kaynakları. *Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, (20), 257-278.
- Dehshiri, S. S. H., (2022). A new application of multi criteria decision making in energy technology in traditional buildings: a case study of Isfahan. *Energy*, 240, 122814.
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, (2020). Türkiye elektrik enerjisi talep projeksiyonu raporu (2020-2040 dönemi), 1-2.
- Ennouri, H., Miladi, B., Diaz, S. Z., Güelfo, L. A. F., Solera, R., Hamdi, M., ve 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.
- Hendriks, A. T. W. M., ve Zeeman, G., (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100(1), 10–18.
- <https://extension.uga.edu/publications/detail.html?number=C992#COD> (Erişim Tarihi: 10.01.2023)
- Jingura, R. M., ve Kamusoko, R., (2017). Methods for determination of biomethane potential of feedstocks: A review. *Biofuel Research Journal*, 4(2), 573-586.
- Kaparaju, P., Serrano, M., Thomsen, A. B., Kongjan, P., ve Angelidaki, I., (2009). Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 100(9), 2562-2568.
- Karim, K., Hoffmann, R., Klasson, T., ve Al-Dahhan, M. H., (2005). Anaerobic digestion of animal waste: Waste strength versus impact of mixing. *Bioresource Technology*, 96(16), 1771-1781.
- Koçar, G., Eryaşar, A., Ersöz, Ö., Arıcı, Ş., ve Durmuş, A., (2010). Biyogaz teknolojileri, 281s. İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi.
- Konkol, I., Świerczek, L., ve Cenian, A., (2023). Chicken manure pretreatment for enhancing biogas and methane production. *Energies*, 16(14), 5442.
- Koupaie, E. H., Dahadha, S., Lakeh, A. B., Azizi, A., ve Elbeshbishy, E., (2019). Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production – A review. *Journal of Environmental Management*, 233, 774-784.
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., ve Stroeve, P., (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), 3713–3729.
- Lavrič, L., Cerar, A., Fanedl, L., Lazar, B., Žitnik, M., ve Logar, R. M., (2017). Thermal pretreatment and bioaugmentation improve methane yield of microalgal mix produced in thermophilic anaerobic digestate. *Anaerobe*, 46, 162-169.
- Lee, M., Hidaka, T., Hagiwara, W., ve Tsuno, H., (2009). Comparative performance and microbial diversity of hyperthermophilic and thermophilic co-digestion of kitchen garbage and excess sludge. *Bioresource Technology*, 100(2), 578-585.
- Lemmer, A., Naegel, H. J., ve Sondermann, J., (2013). How efficient are agitators in biogas digesters? Determination of the efficiency of submersible motor mixers and incline agitators by measuring nutrient distribution in full-scale agricultural biogas digesters. *Energies*, 6(12), 6255-6273.
- Li, L., Kong, X., Yang, F., Li, D., Yuan, Z., ve Sun, Y., (2012). Biogas production potential and kinetics of microwave and conventional thermal pretreatment of grass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 166, 1183-1191.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., ve Ren, G., (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540-555.
- Menajda, S., Airolidi, G., ve Balsari, P., (2012). The effect of particle size and thermal pretreatment on the methane yield of four agricultural by-products. *Bioresource Technology*, 104, 708–714.
- Mladenovska, Z., Hartmann, H., Kvist, T., Sales-Cruz, M., Gani, R., ve Ahring, B. K., (2006). Thermal pretreatment of the solid fraction of manure: Impact on the biogas reactor performance and microbial community. *Water Science and Technology*, 53(8), 59-67.
- Monlau, F., Barakat, A., Steyer, J. P., ve Carrère, H., (2012). Comparison of seven types of thermo-chemical pretreatments on the structural features and anaerobic digestion of sunflower stalks. *Bioresource Technology*, 120, 241-247.
- Naik, G. P., Poonia, A. K., ve Chaudhari, P. K., (2021). Pretreatment of lignocellulosic agricultural waste for delignification, rapid hydrolysis, and enhanced biogas production: A review. *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(10), 100147.

- Noraini, M., Sanusi, S., Elham, O. S. J., Sukor, M. Z., ve Halim, K., (2017). Factors affecting production of biogas from organic solid waste via anaerobic digestion process: A review. *Solid State Science and Technology*, 25(1), 29-39.
- Nurhayat, K. A. Y. A., ve Bilgin, M., (2022). Biogas production from potato peel. *Acta Biologica Turcica*, 35(1), 49-56.
- Oda, V., Korkmaz, M., ve Şenol, H., (2022). A study over transformations of the parameters of Richards Growth Model into the biologically meaningful parameters. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 12(2), 159-166.
- Peker, B., ve Çelik, F. D., (2019). Termal ve kimyasal ön işlemlerin atıksu çamuru ve şeker pancarı küspesi karışımından biyogaz eldesindeki etkilerinin belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(3), 679-686.
- Rodriguez, C., Alaswad, A., Benyounis, K. Y., ve Olabi, A. G., (2017). Pretreatment techniques used in biogas production from grass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 1193-1204.
- Saha, B. C., (2003). Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30(5), 279-291.
- Saha, B., Barua, V. B., Khwairakpam, M., Haq, I., Kalamdhad, A. S., ve Varjani, S., (2023). Thermal pretreatment of Lantana camara for improved biogas production: Process parameter studies for energy evaluation. *Environmental Research*, 216, 114661.
- Sathitsuksanoh, N., Zhu, Z., ve Zhang, Y. H. P., (2012). Cellulose solvent- and organic solvent-based lignocellulose fractionation enabled efficient sugar release from a variety of lignocellulosic feedstocks. *Bioresource Technology*, 117, 228-233.
- Shitophyta, L. M. (2016). Solid-state anaerobic digestion of rice straw for biogas production: a review. *CHEMICA: Jurnal Teknik Kimia*, 3(1), 17-23.
- Shu, C. H., Jaiswal, R., ve Shih, J. S., (2015). Improving biodegradation of rice straw using alkaline and *Aspergillus niger* pretreatment for methane production by anaerobic co-digestion. *J Bioprocess Biotech*, 5(256), 2.
- Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water. D1252-95, ASTM Annual Book of Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1995.
- Stanmore, B. R., (2010). Generation of energy from sugarcane bagasse by thermal treatment. *Waste and Biomass Valorization*, 1, 77-89.
- Şenol, H., (2020). 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., (2020). 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., (2021). Methane yield prediction of ultrasonic pretreated sewage sludge by means of an artificial neural network. *Energy*, 215(Part-B), 119173.
- Şenol, H., Açıkel, Ü., Demir, S., ve 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.
- Şenol, H., Açıkel, Ü., ve Oda, V., (2021). Anaerobic digestion of sugar beet pulp after acid thermal and alkali thermal pretreatments. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(3), 895-905.
- Şenol, H., Çolak, E., ve Oda, V., (2024). Forecasting of biogas potential using artificial neural networks and time series models for Türkiye to 2035. *Energy*, 302, 131949.
- Şenol, H., Demir, S., ve Elibol, E. A., (2020). Farklı meyve atıkları ve organik ham tavuk gübresi atıkları karışımlarından termal ön işlem uygulanarak biyogaz üretiminin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 35(2), 979-990.
- Şenol, H., Dereli, M. A., ve 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., ve Görgün, E., (2020). Optimization of temperature and pretreatments for methane yield of hazelnut shells using the response surface methodology. *Fuel*, 271, 117585.
- Taherzadeh, M. J., ve Karimi, K., (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *Molecular Sciences*, 9(9), 1622-1624.
- Tampio, E., Ervasti, S., Paavola, T., ve Rintala, J., (2016). Use of laboratory anaerobic digesters to simulate the increase of treatment rate in full-scale high nitrogen content sewage sludge and co-digestion biogas plants. *Bioresource Technology*, 220, 47-54.
- Üçgül, İ., ve Akgül, G., (2010). Biyokütle teknolojisi. *Yekarum*, 1(1).

- Van Soest, P. V., Robertson, J. B., ve 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.
- Vanegas, M., Romani, F., ve Jiménez, M., (2022). Pilot-scale anaerobic digestion of pig manure with thermal pretreatment: Stability monitoring to improve the potential for obtaining methane. *Processes*, 10(8), 1602.
- Veluchamy, C., ve Kalamdhad, A. S., (2017). Enhancement of hydrolysis of lignocellulose waste pulp and paper mill sludge through different heating processes on thermal pretreatment. *Journal of Cleaner Production*, 168, 219-226.
- www.bilgitimi.com/yenilenemez-enerji-kaynaklari-nelerdir.html (Erişim Tarihi: 22.06.2022)
- www.enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-biyokutle (Erişim Tarihi: 20.08.2022)
- www.wikipedia.org/wiki/Taramali_elektron_mikroskobu (Erişim Tarihi: 03.01.2022)
- Xu, K., Shi, Z., Lyu, J., Zhang, Q., Zhong, T., Du, G., ve Wang, S., (2020). Effects of hydrothermal pretreatment on nano-mechanical property of switchgrass cell wall and on energy consumption of isolated lignin-coated cellulose nanofibrils by mechanical grinding. *Industrial Crops and Products*, 149, 112317.
- Yenigün, O., ve Demirel, B., (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochemistry*, 48(5–6), 901–911.
- Yu, G., Yano, S., Inoue, H., Inoue, S., Endo, T., ve Sawayama, S., (2010). Pretreatment of rice straw by a hot-compressed water process for enzymatic hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 160, 539-551.
- Zhang, Y., Zhang, Z., Suzuki, K., ve Maekawa, T., (2003). Uptake and mass balance of trace metals for methane producing bacteria. *Biomass and Bioenergy*, 25(4), 427–433.
- Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., ve Li, Y., (2014). Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 42, 35-53.
- Zhu, Z., Sathitsuksanoh, N., Vinzant, T., Schell, D. J., McMillan, J. D., ve Zhang, Y. H. P., (2009). Comparative study of corn stover pretreated by dilute acid and cellulose solvent-based lignocellulose fractionation: Enzymatic hydrolysis, supramolecular structure, and substrate accessibility. *Biotechnology and Bioengineering*, 103(4), 715–724.