



## Investigation of biogas production by applying thermal pretreatments from mixtures of different fruit wastes and organic raw chicken waste

Halil Şenol<sup>1\*</sup>, Serkan Demir<sup>2</sup>, Emre Aşkın Elibol<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Giresun University, Department of Genetics and Bioengineering, Giresun, 28000, Turkey

<sup>2</sup>Giresun University, Industrial Engineering Department, Giresun, 28000, Turkey

<sup>3</sup>Gazi University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, 06570, Ankara, Turkey

### Highlights:

- Anaerobic digestion was a good mix of fruit waste and chicken manure.
- Thermal pretreatment was applied for biogas production.
- The highest biogas production was 368 ml / g UK.

### Keywords:

- Biogas
- Thermal Pretreatment
- Chicken Manure
- Fruit Pulp,
- Orange pulp

### Article Info:

Research Article

Received: 13.07.2018

Accepted: 27.11.2019

### DOI:

10.17341/gazimmfd.443465

### Correspondence:

Author: Halil Şenol

e-mail:

halilsenol@yahoo.com

phone: +90 553 625 50 49

### Graphical Abstract



Figure A. Anaerobic digestion of chicken manure and household waste

**Purpose:** The aim of this study is to examine the effects of biogas production from different fruit wastes and fresh chicken manure mixtures after thermal pretreatment.

**Theory and Methods:** Dry matter and organic matter analyzes was applied to chicken manure and fruit wastes. 20 types of bioreactors were used, each with 2 replicates. As a bioreactor, bottles 2-neck bottle with 500 mL were used. Outer surface heating temperature was 40 °C. The resulting gas volumes were determined by means of a 500 mL gas collection bag.

**Results:** The highest yield was given as 215 mL biogas / g VS in the reactor with apple pulp: orange pulp: chicken manure mass ratio 1: 1: 3. In the anaerobic digestion process, production was slow for up to 9 days, but production accelerated after 9 days. This is because the inoculum is not used during the anaerobic process. In treated reactor, the maximum COD removal in this reactor was found to be 58 %. However, COD removal in the thermal pretreated reactor was 92.9%. Thermal pretreatments were applied only to the optimum mixing ratio Thermal pretreatments were performed for 100, 120 °C for 30, 60 and 90 min. Biogas production efficiency increased among 32.4-71.1% as a result of thermal pretreatments applied at 100 and 120 °C in 30-90 min intervals. SCOD removal ranged from 71.4% to 92.9%. The highest biogas yield occurred in 90 min application period under 120 °C thermal pretreatment.

**Conclusion:** In this context, as the application time of thermal pretreatments increased from 30 min to 60 min, it significantly increased the biogas yield at all temperatures. However, as the thermal pretreatment time increased from 60 min to 90 min, the yield increase decreased.



## Farklı meyve atıkları ve organik ham tavuk gübresi atıkları karışımlarından termal ön işlem uygulanarak biyogaz üretiminin incelenmesi

Halil Şenol<sup>1\*</sup>, Serkan Demir<sup>2</sup>, Emre Aşkın Elibol<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, 28000, Giresun, Türkiye

<sup>2</sup>Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, 28000, Giresun, Türkiye

<sup>3</sup>Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, 06570, Ankara, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Anaerobik fermentasyonda meyve atıkları ve tavuk gübresi iyi bir karışım oluşturdu
- Biyogaz üretimi için termal ön işlem uygulandı
- En yüksek biyogaz üretimi 368 ml/g UK değerinde meydana geldi

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 13.07.2018

Kabul: 27.11.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.443465

### Anahtar Kelimeler:

Biyogaz, termal ön işlem,  
tavuk gübresi,  
elma posası,  
portakal posası

### ÖZET

Bu çalışmada elma posası (EP), portakal posası (PP) ve tavuk gübresi (TG) karışımlarından anaerobik çalışma koşulları altında biyogaz üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sıcaklığı (dış yüzey sıcaklığı) bütün deneyler için 40°C olarak seçilmiştir. Kuru madde oranı bütün deneyler için kütlece %10 değerinde alınmıştır. Anaerobik fermentasyon deneylerinin ilk aşamasında optimum karışım oranları belirleme çalışmaları yapılmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan EP:PP:TG değerleri için en yüksek biyogaz üretiminin 215 ml/g UK olduğu reaktör optimum reaktör olarak belirlenmiştir. Bu reaktörün EP:PP:TG kütlece karışım oranı 1:1:3 olarak belirlenmiştir. Bu optimum reaktöre termal ön işlemler 100 ve 120°C sıcaklıkları altında ve her bir sıcaklık için 30,60 ve 90 dakika sürelerde uygulanmıştır. 100°C termal ön işlem sonucunda en yüksek biyogaz üretimi 338 ml/g UK değerinde meydana gelirken, 120°C termal ön işlem koşulunda 368 ml/g UK değerinde meydana gelmiştir. Biyogaz üretimi çözünür kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi ölçülmesi ile kontrol edilmiştir. Ön işlemsiz reaktörde en yüksek toplam KOİ giderimi %58 değerinde meydana gelirken, 100°C ve 120°C termal ön işlem uygulanan reaktörlerdeki en yüksek KOİ giderimi sırasıyla %85,1 ve %92,9 oranlarında meydana gelmiştir

## Investigation of biogas production by applying thermal pretreatments from mixtures of different fruit wastes and organic raw chicken waste

### H I G H L I G H T S

- Anaerobic digestion was a good mix of fruit waste and chicken manure
- Thermal pretreatment was applied for biogas production
- The highest biogas production was 368 ml / g UK

### Article Info

Research Article

Received: 13.07.2018

Accepted: 27.11.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.443465

### Keywords:

Biogas,  
thermal pretreatment,  
chicken manure,  
fruit pulp,  
orange pulp

### ABSTRACT

In this study, biogas production was carried out from apple pulp (EP), orange pulp (PP) and chicken manure (TG) mixtures under anaerobic working conditions. Operating temperature (outside temperature) was selected as 40°C for all experiments. The dry matter content was taken as 10 % by mass for all experiments. In the first stage of anaerobic digestion experiments, optimum mixture ratios were determined. The reactor where the highest biogas production was 215 ml / g UK for EP:PP:TG values prepared in different ratios was determined as the optimum reactor. In this reactor the mixture ratio of EP:PP:TG by mass was determined as 1:1:3. Thermal pretreatments were applied to this optimum reactor at temperatures of 100 and 120°C and 30, 60 and 90 min for each temperature. The highest biogas production as a result of 100°C thermal pretreatment was 338 ml / g VS and 368 ml / g VS at 120°C thermal pretreatment. Biogas production was controlled by measuring the removal of soluble chemical oxygen demand (SCOD). The highest SCOD removal in the untreated reactor was 58%, while the highest SCOD removal in the 100°C and 120°C thermal pretreated reactors was 85.1% and 92.9%, respectively

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: halilsenol@yahoo.com, serkan.demir@giresun.edu.tr, emreaskinelibol@gmail.com /

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Biyogaz, biyokütlelerin anaerobik çürüme ile oksijensiz ortamda işlenmesi sonucunda elde edilen yanıcı bir gazdır. Biyogaz, yanıcı diğer gazlardan farklı olarak sadece hayvansal veya bitkisel gibi organik atıklardan elde edilmesidir [1]. İçerdiği CH<sub>4</sub> gazı, biyogazın ısıl değerini oluşturan bileşendir. CH<sub>4</sub> gazı CO<sub>2</sub> gazına göre 23 kat daha fazla sera etkisine neden olur. Bu bakımdan hayvansal, bitkisel ve endüstriyel atıklardan biyogaz elde edilmesi, ekonomik getirisinin yanı sıra çevreci bir yaklaşıma da sahiptir. İçerisinde %55 CH<sub>4</sub> gazı bulunan 1 m<sup>3</sup> biyogazın sağladığı ısı değeri 4700-5700 kcal'dir. Bu değer; 0,62 litre gaz yağı, 1,46 kg odun kömürü, 3,47 kg odun, 0,43 kg bütan gazı, 12,3 kg tezek, 4,70 kWh elektrik enerjisi eşdeğerindedir [2]. 1 m<sup>3</sup> biyogaza eşdeğer yakıt miktarları 0,66 litre motorin 0,75 litre benzin 0,25 m<sup>3</sup> propan tarafından sağlanan enerjiye eşdeğerdir. Doğalgaz ile kullanım alanları hemen hemen aynı olan biyogaz, çok yönlü bir enerji kaynağı olarak doğrudan ısıtma ve aydınlatma amacıyla kullanıldığı gibi, elektrik enerjisine ve mekanik enerjiye çevrilerek kullanımı da (gaz türbini-jeneratör, kojenerasyon, yakıt pilleri) mümkün olmaktadır. Eğer bu gaz sıkıştırılırsa tıpkı sıkıştırılmış doğalgaz (CNG) olarak motorlu araçlarda yakıt olarak da kullanılabilir. Ayrıca biyogaz üretimi sonucu ortaya çıkan yan ürünler de çeşitli amaçlarla kullanılabilir. Oluşan yan ürün doğrudan gübre olarak kullanılabilir [3]. Biyogaz alternatif yakıtlar arasında önemli bir konuma sahiptir [4].

### 1.1. Biyogaz Üretim Aşamaları (Biogas Production Stages)

Biyogaz organik atıkların havasız bir ortamda 20-60 °C'de, ortalama 30-50 gün süre boyunca anaerobik bakterilerle kimyasal olarak parçalanması sonucu meydana gelir. Hayvan gübresi, bakterilerin üreme ve gelişmeleri için gerekli olan yağ, karbonhidrat, protein ve diğer besin maddelerini ihtiva eden organik maddeleri kapsamaktadır. Gübreden CH<sub>4</sub> gazı elde edilmesiyle ilgili olarak anaerobik faaliyet dört aşamada gerçekleşmektedir.

#### 1.1.1. Hidroliz aşaması (Hydrolysis stage)

Mikroorganizmaların salgıladıkları selülar enzimler ile çözünür halde bulunmayan maddeler çamur içerisinde çözünür hale dönüşmektedirler. Uzun zincirli kompleks karbonhidratları, proteinleri ve yağları kısa zincirli hale dönüştürürler [5]. Hidroliz aşaması biyogaz üretim aşamalarının en önemli aşamasıdır. Çünkü bu aşama anaerobik fermentasyonun hızını belirler. Bu aşamada anaerobik fermentasyon reaktöre alınan kompleks organik maddelerin metan üreten bakterilerce parçalanması aşamaya geçmesi gerçekleşir. Aynı şekilde selüloz içeriği fazla olan organik maddelerinde hidroliz aşaması çok uzun sürmektedir. Selüloz ve yağ içeriği fazla olan organik maddelerin hidroliz süresi oldukça uzundur [6].

#### 1.1.2. Asidojeniz aşaması (Acidogenic stage)

Çözünür hale dönüşmüş organik maddeler anaerobik bakteriler tarafından asetik asit, uçucu yağ asitleri, H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gibi küçük yapıli maddelere dönüştürülür. Bu bakteriler metan oluşturuıcı bakterilere uygun ortam hazırlar. Bu aşama anaerobik fermentasyonun en hızlı gerçekleştiği aşamadır [7].

#### 1.1.3. Asetojenez aşaması (Acetogenesis stage)

Bakterilerin asetik asidi parçalayarak veya H<sub>2</sub> ile CO<sub>2</sub> sentezi sonucunda biyogaza dönüştürülmesi aşamasıdır. Metan üretimi, yavaş bir süreçtir ve metan oluşumundaki etkili bakteriler çevre koşullarından oldukça fazla etkilenirler. Ortalama enzimlerin eklenmesi bakteri sayısını ve biyogaz üretimini artırmaktadır [8].

#### 1.1.4. Metanojeniz aşaması (Methanogenesis stage)

Metanojeniz aşaması biyogaz üretimin son aşamasıdır. Bu aşamada asetik asitler, H<sub>2</sub> ile CO<sub>2</sub> anaerobik mikroorganizmalar tarafından CH<sub>4</sub> gazına dönüşmektedir. H<sub>2</sub> kullanan metanojenler CO<sub>2</sub> ve hidrojenle CH<sub>4</sub> üretirken, asetoklastik CH<sub>4</sub> oluşturuıcılar asetik asidi kullanarak CH<sub>4</sub> oluşturuurlar [6].

Şekil 1'de lignoselülozik bir bileşenin molekül yapısının görüntüsü verilmiştir. En sondaki kırmızı kısım lignin olarak bilinmekte olup bitkiye sağlamlık ve dayanıklılık kazandırır. Hemiselüloz ise lignin ve selüloz arasında kalan mavi renkle görünen kısımdır. En içteki kısım ise selülozdur. Bu bileşenler lignoselülozik bileşenler olup biyogaz üretiminde hem hidroliz aşamasının uzun sürmesi hem de biyogaz üretim veriminin düşürmesi açısından dezavantajlıdır. Bu nedenle biyogaz üretiminde lignoselülozik bileşenlerin daha küçük bileşenlere ayrıştırarak suda çözünürlüğü artırmak için birtakım ön işlem teknolojileri geliştirilmiştir [8, 9].

### 1.2. Selüloz (Cellulose)

Selüloz bitkilerin temel yapı malzemesidir. Yeşil bitkilerin hücre duvarlarını meydana getirir. Bitkiye sertlik ve kalınlık verir. Biyokütlelerin iskelet yapısını oluşturmaktadır. Düz zincirli bir yapıya sahiptir ve binlerce glikoz molekülünün birbirine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Kapalı formülü (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)n olarak ifade edilir [10]. Şekil 2'de selülozun molekül yapısının görüntüsü verilmiştir.

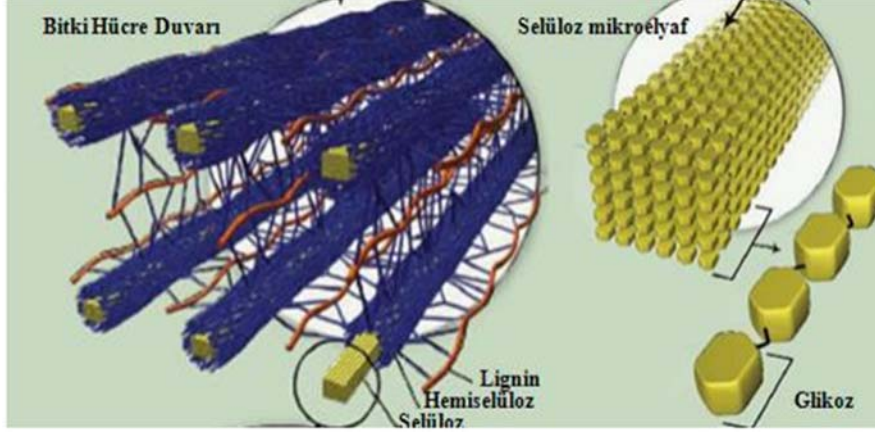
### 1.3. Hemiselüloz (Hemicellulose)

Hemiselüloz bitkisel biyokütlelerin hücre duvarlarında selüloz ile birlikte yer alır. Zincir yapısı selülozdan daha kısadır ve farklı şekilde şeker yapılarında oluşan dallanmış polimerdir. Hemiselüloz suda çözünmez. Hidrolizi sonucunda sakkarit vermektedir. Hemiselüloz ısıya karşı en hassas yapıdır. 200-260°C'de bozunur. Bu bozunma olayı 2 basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklar polimerik

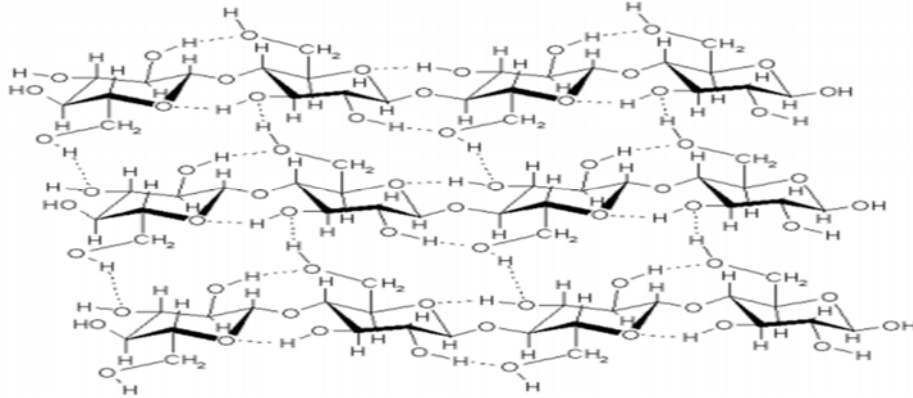
yapının çözünebilen bileşenler içerisinde bozunması olayıdır. Aynı zamanda monomer birimlerin daha ileri bozunmaya uğrayarak uçucu ürünlere dönüşmesi olarak ta ifade edilebilir. Hemiselülozun genel formülü ( $C_5H_8O_4$ )n'dir. Şekil 3'te hemiselülozun molekül yapısının görüntüsü verilmiştir [6].

#### 1.4. Lignin (Lignin)

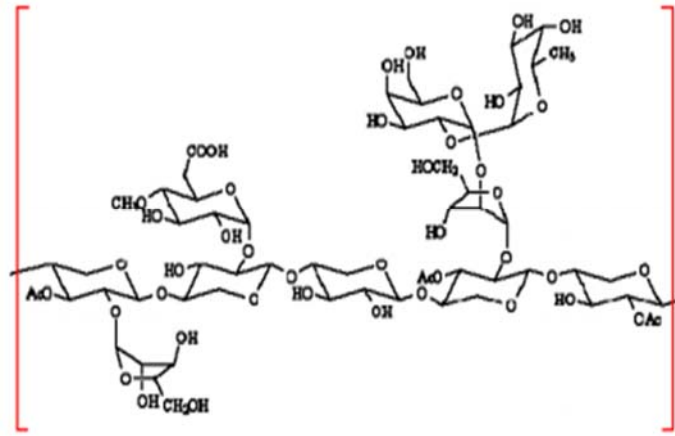
Lignin polifenoliktir bir makro moleküldür. Diğer polisakaritlerden farklı olarak üç boyutlu bir polimerdir. Bu yapı sayesinde bağlayıcılık görevi taşımaktadır. Lignini oluşturan monomer maddeler, eter bağlarıyla selüloz ve



Şekil 1. Lignoselülozik bir maddenin yapısı (Structure of a lignocellulosic material)



Şekil 2. Selülozun molekül yapısı (Cellulosic molecule structure)



Şekil 3. Hemiselülozun genel molekül yapısı (General molecular structure of hemicelluloses)

hemiselülozla bağlanarak karmaşık yapıdaki polimerleri oluştururlar. Lignin 280-500 °C sıcaklık aralığında bozunmaya uğramaktadır. Bozunma sırasında çar oluşumu, selüloza oranla daha fazladır [6]. Şekil 4'te ligninin molekül şeklinin görüntüsü verilmiştir.

#### 1.5. Biyogaz üretiminde kullanılan ön işlemler (Pretreatments used in biogas production)

Genellikle karbonhidrat, yağ ve protein içeren organik bitkisel kaynaklı atıklar bunun yanında kolay hidrolize olmayan lignin, selüloz ve hemiselüloz içermektedir. Lignin oksijensiz fermantasyon koşullarda parçalanmamaktadır. Hayvansal ve bitkisel atıklarda oldukça fazla bulunan selüloz moleküllü binlerce kez glikoz şekerinin bağlanmasından meydana gelir. Selüloz sığır gübresinde minimum %25 oranında bulunur. Selülozun ise hemiselüloz ve lignin ile oluşturduğu çapraz bağlardan dolayı anaerobik süreçlerde sindirimi oldukça zor olmaktadır. Biyogaz üretimin hidroliz aşamasında enerji bitkilerinin kompleks yapılarından dolayı parçalanması zordur.

Tablo 1 lignoselülozik organik maddelere uygulanan güncel ön işlemleri göstermektedir. Buna göre biyogaz oluşumu için güncel kullanılabilen ön işlemler ve bunların etkileri sınıflandırılmıştır. Bu ön işlemler biyogaz verimi için ve anaerobik fermantasyon süresini kısaltması açısından önem kazanmaktadır. Fakat ön işlemlerin maliyetinin yüksek olması dikkat çekmektedir [18]. Fakat güncel ön işlemlerin maliyeti kazandırdığı verim artışına kıyasla çok azdır [19]. Lignoselülozik organik madde yapısında selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren yapıları ifade etmektedir ve bitkisel kökenli biyokütlenin yapısını oluşturmaktadır. Bitkisel kökenli yapılarda selüloz ve hemiselüloz polimer yapıdaki karbonhidratlardır. Aynı zamanda bu yapılar hidrojen ve kovalent bağlarla sıkıca lignine bağlanması sonucunda lignoselülozik yapılar ortaya çıkmaktadır. Biyokütlenlerin yapısında farklı oranlarda selüloz (%40-60),

lignin (%10-25) ve hemiselüloz (%20-40) içermektedir [20, 21]. Lignoselülozik biyoküteller dünyada en çok bulunan biyoküteldir. Lignoselülozik bir biyokütleden biyogaz üretimi oldukça zordur.

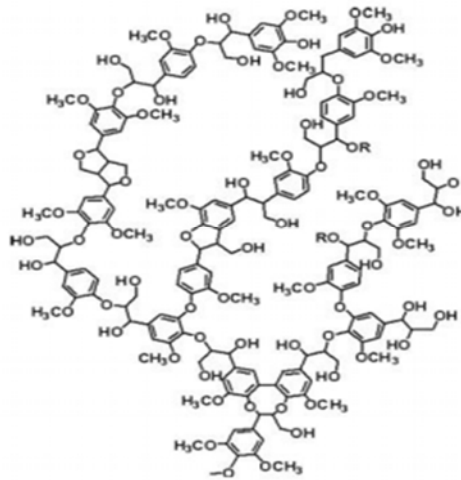
Bu çalışmanın amacı lignoselülozik bileşen olan EP, PS ve TG organik maddelerinin optimum karışım oranlarından biyogaz üretimini belirlemektir. Ek olarak optimum karışım oranlarına belirli sıcaklık koşullarında ve belirli uygulanma sürelerinde termal ön işlemler uygulanarak biyogaz üretimi belirlenmesi ve bu üretimin ön işlemsiz koşullardan farkının ortaya koyulmasıdır. Bu bağlamda düşük C/N oranına sahip olan TG ile yüksek C/N oranına sahip olan elma ve PS'nin karışımı anaerobik fermantasyon için uygunluğu organik atıkların bir arada değerlendirilmesi açısından önem kazanmaktadır. Literatürde PP ve EP ile TG karışımları içeren anaerobik fermantasyon çalışmalarına rastlanmamıştır.

## 2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Tavuk Gübresi ve Meyve Atıklarına uygulanan analitik metotlar

(Analytical methods for chicken manure and fruit wastes)

TG taze olarak alınmıştır. Ham TG'nin içinde bulunan sap, saman, çalı gibi yabancı maddelerden arındırılarak saf hale getirilmiştir. Meyve atıkları olarak ise EP ve PP kullanılmıştır. Bu maddelerin her birine kuru madde ve organik madde analizleri APHA metotlarına göre yapılmıştır [22]. Her bir organik atıktan 1 gram tartılmıştır. Porselen kroze içinde bu atık 105°C'de 48 saat boyunca etüvde (DOL-EKO marka ILW-115-STD model) bekletilmiştir. Daha sonra gravimetrik olarak tartılmıştır. Tartımı alınan bu kısım daha sonra kül fırına (Magma Therm marka, Primary model) koyularak 550°C'de 2 saat boyunca yakılmıştır. Bu sıcaklık altında bütün organik maddeler uçtuğundan geriye kalan inorganik ve kül kısım gravimetrik olarak tartılarak organik



Şekil 4. Ligninin molekül yapısı (lignin molecule structure)

**Tablo 1.** Biyogaz üretimde kullanılan güncel ön işlemler (Current pretreatment used in biogas production)

| Ön işlem türü                          | Ön işlem Etkisi   | Fonksiyonu   | Ekonomik Zorluğu  | Kaynak      |
|--|---|--|---|-------------|
| Fiziksel ön işlemler                   | Ultra ses dalgası ve öğütme.  | Gözenek sayısını artırır ve kristal derecesini azaltır.                                    | Yüksek elektrik enerji maliyeti vardır.   | [9, 11, 12] |
| Termal ön işlemler                     | Sıcaklık etkisi (0-180°C'ye maruz bırakma).   | Selülozun parçalanması, hemiselüloz ve ligninin yüksek giderimi sağlar.                    | Enerji maliyeti nispeten fazladır.  | [13, 14]    |
| Asit ön işlemler                       | Genellikle sülfürik asit, fosforik asit, nitrik asit, hidroklorik asit karbonik asit çözeltilerine maruz bırakma. | Hemiselüloz hidrolizini sağlar.  | Asitin geri kazanılması ya da asitidenin sonradan ayarlanması zordur.           | [14, 15]    |
| Alkali ön işlemler                     | Sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, amonyak ve kireç çözeltileri maruz bırakma.                                 | Polimerizasyon aşamasını azaltır, kristarizasyonu azaltır, lignin hidrolizini sağlar.      | Baz çözeltilerinin yüksek maliyeti vardır.                                      | [11, 14]    |
| Çözücü (solvent) ön işlemi             | Metanol, etanol, aseton, etilen glikol, hidrofurfuril alkoller gibi organik çözücülere maruz bırakma.             | Ligninin hidrolizini sağlar.   | Çözücü maliyeti yüksek ve çözücünün yeniden kazanılması maliyetli bir işlemdir. | [14, 15]    |
| Süzme ön işlemi, (çözeltilen geçirmek) | Hekzan, dietieter, diklor, metan, ya da etil asetat gibi çözeltilere maruz bırakma.                               | Turunçgillerin yapısındaki anaerobik süreçlerde inhibitör maddelerin giderilmesini sağlar. | Çözeltilerin maliyeti yüksektir.  | [16, 17]    |

madde miktarı tayin edilmiştir [22]. Lignoselülozik organik maddelerin karbon-azot oranı (C:N), elementel analiz cihazı (*COSTEC marka, ECS 4010 model*) kullanılarak belirlendi.

## 2.2. Anaerobik Fermantasyon Çalışmaları (Anaerobic Digestion Study)

Anaerobik fermantasyon işlemlerinde önce TG, EP ve PP posasının anaerobik reaktördeki optimum karışım oranı belirleme çalışmaları yapılmıştır. Reaktörlerin hepsi için %10 kuru madde oranı kullanılmıştır. Bu şekilde ayarlanan reaktörlere EP:PP:TG kütlece karışım oranları; 1:0:0, 0:1:0, 0:0:1, 1:1:1, 2:1:1, 1:2:1, 1:1:2, 3:2:1, 2:3:1, 1:1:3 olmak üzere 10 çeşit biyoreaktör oluşturulmuştur. Her biri 2 tekerrürlü olmak üzere 20 çeşit biyoreaktör ile çalışılmıştır. Biyoreaktör olarak 500 mL'lik 2 boyunlu kapaklı şişeler kullanılmıştır. Oluşturulan şişelerin iç hacminin %85'lik kısmı organik atık içeren sulu karışım ile doldurulmuştur. Isıtma su banyosu yardımıyla yapılmıştır. Dış yüzey ısıtma sıcaklığı olarak 40°C olarak seçilmiştir. Oluşan gaz hacimleri ise 500 mL'lik gaz toplama torbası aracılığı ile belirlenmiştir. Anaerobik fermantasyon öncesinde her bir reaktörün pH ölçümü yapılmıştır. Eğer pH anaerobik fermantasyon için gerekli olan 6,8 - 7,2 değerinde değilse, 8 M NaOH ve 8 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tamponları ile bu değere

ayarlanmıştır. Metanojenler ışığı sevmediklerinden biyogaz üretim aşamasında bütün biyoreaktörler alüminyum folyo ile sarılarak ışık geçirgenliği yok edilmiştir [23]. Daha sonra anaerobik fermantasyon düzeneği kurularak başlatılmıştır. Bu süreç boyunca her 12 saatte bir reaktörler manuel olarak karıştırılmıştır. Biyogaz oluşumu üst üste 3 gün boyunca gaz hacmi sabitleninceye kadar devam etmiştir. Toplam anaerobik fermantasyon süresi 36-39 gün olarak belirlenmiştir. 36. günden itibaren anaerobik fermantasyon durduğundan biyogaz miktarı ml biyogaz/g UK cinsinden belirlenmiştir. Biyogaz içeriği ise infrared sensöre sahip olan portatif biyogaz ölçüm cihazı (IRCD4 Multi-Gas Detection Device) ile %CH<sub>4</sub>, % CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S (ppm) olarak belirlenmiştir.

## 2.3. Termal Ön İşlem Çalışmaları (Thermal Pretreatment Study)

Anaerobik fermantasyon çalışmalarında ön işlem uygulanmadan önce 10 x 2 adet reaktörde optimum karışım oranı belirleme çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra en yüksek verim içeren optimum karışım oranına termal ön işlem uygulanmıştır. Termal ön işlem organik numuneyi 100°C'de 30, 60 ve 90 dakika ve 120°C'de 30, 60 ve 90 dakika bekletilerek uygulanmıştır. Termal ön işlem

inkübatörde (*DOL-EKO marka ILW-115-STD model*) 1 litrelik otoklav şişelerinin içine koyulan organik numunelere uygulanmıştır [19].

#### 2.4. KOİ Tayinleri (COD Analysis)

KOİ, atık su arıtma tesislerinde kirlilik derecesini belirlemede kullanılan önemli bir parametredir. Kimyasal oksidasyon yöntemi ile organik maddenin biyolojik olarak ayrışıp ayrışmadığını ve bütün organik maddelerin oksitlenebilme kapasitesini temsil eder. KOİ çevre kirliliğinde en çok kullanılan parametrelerdendir. Atık suların bünyesindeki organik maddelerin, kimyasal oksidasyonları için gerekli oksijen miktarı cinsinden belirlenebilmesi ile elde edilebilen bir yöntemdir. Yöntem birkaç istisna dışında tüm organik maddelerin, kuvvetli oksitleyicilerle asit ortamlarda oksitlenebilecekleri esasına dayanmaktadır [24]. Anaerobik fermantasyonda ki bütün KOİ analizleri kapalı reflux titrimetrik metoda göre yapılmıştır [25].

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Tablo 2’de EP, PP ve TG’ye uygulanan analitik metot sonuçları verilmiştir. C/N oranının anaerobik fermantasyon için en uygun aralığı 20-35’dir [6]. Fakat anaerobik fermantasyon için kullanılan TG, EP ve PP’nin C/N oranlarını bu aralıkta değildir. Bu nedenle C/N oranının optimum aralığa getirilebilmesi için düşük C/N oranına sahip olan TG ile yüksek C/N oranlarına sahip olan elma ve

portakal posalarının belirli oranlarda karışımı ile mümkün olmaktadır. Tablo 3’te EP:PP:TG’nin bazı kütlece karışım oranları, bu karışım oranlarının oluşturduğu C/N oranları, biyogaz üretim miktarları ve biyogaz içeriği verilmiştir. Optimum karışım oranları belirleme çalışmaları sonucunda en yüksek biyogaz üretimi R-10 reaktöründe  $215,0 \pm 4,5$  ml/g UK değerinde meydana gelmiştir. En yüksek biyogaz üretiminin olduğu bu reaktör ideal reaktör olarak seçilmiştir ve bütün termal ön işlemler bu reaktöre uygulanmıştır. Optimum olarak belirlenen bu reaktörün C/N oranı 27,83 değerinde olup, bu değer anaerobik fermantasyon için uygun aralıkta yer almaktadır. Tablo 3 incelendiğinde C/N oranları arttıkça, genel olarak biyogaz üretim miktarı azalmıştır. Bu durumun muhtemel sebepleri; anaerobik mikroorganizmaların C elementini N elementinden 20-35 kat daha fazla kullanması ve C elementinin ortamda daha fazla bulunması sonucunda uçucu yağ asitlerinin birikmesidir. Bu nedenle reaktörde pH değeri azalır ve anaerobik mikroorganizmalar aktivitelerini yitirir. Bu nedenle anaerobik fermantasyonda C/N oranı aralığı çok önemlidir.

Tablo 3’te ön işlemsiz olarak yürütülen 10 çeşit reaktörlerin anaerobik fermantasyon sonucunda hacimce % CH<sub>4</sub>, hacimce % CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S (ppm) cinsinden değerleri verilmiştir. Buna göre CH<sub>4</sub> %57,6 - 63,4 değerleri arasında, CO<sub>2</sub> %35,8 - 41,6 değerleri arasında ve H<sub>2</sub>S 211-355 ppm değerleri arasında değişiklik göstermiştir.

Optimum olarak belirlenen R-10 reaktörünün kümülatif biyogaz üretim hızı şekil 5’te verilmiştir. Kümülatif biyogaz

**Tablo 2.** Tavuk gübresi, elma posası ve portakal posasının bazı parametre değerleri  
(Some parameter values of chicken manure, apple pulp and orange pulp)

| Parametreler                 | Tavuk gübresi | Elma posası | Portakal posası |
|------------------------------|---------------|-------------|-----------------|
| % kuru madde                 | 74,5          | 80,1        | 82,4            |
| Organik madde (% kuru madde) | 86,5          | 82,2        | 84,3            |
| % C                          | 89,81         | 45          | 42              |
| % N                          | 6,60          | 0,67        | 0,71            |
| C/N                          | 13,60         | 67,1        | 59,1            |
| % kül (% kuru madde)         | 13,2          | 17,1        | 15,0            |
| KOİ(g/kg)                    | 115,8         | 161,4       | 108,5           |

**Tablo 3.** EP:PP:TG’ nin bazı karışım oranlarının biyogaz üretim hızları ve gaz bileşenleri  
(Biogas production rates of some mixture ratios of EP:PP:TG and gas components)

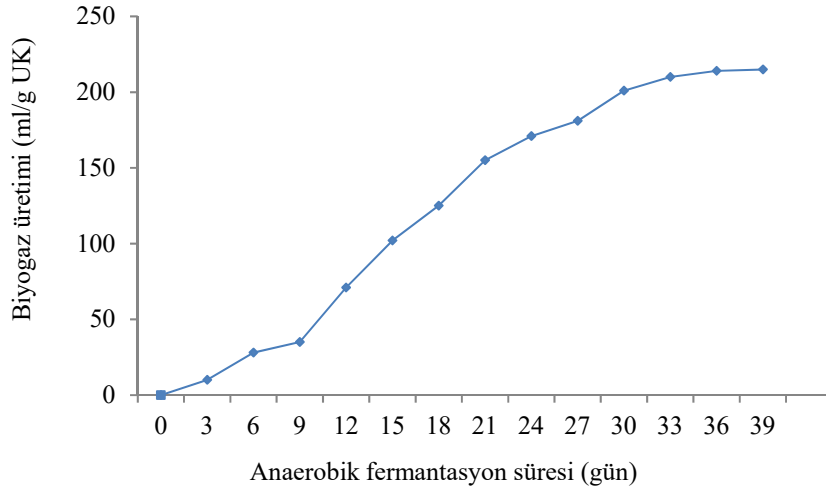
| Reaktör | EP:PP:TG Karışım oranı | C/N oranı | Biyogaz üretim hızı (ml/g UK) | CH <sub>4</sub> içeriği (% hacimsel) | CO <sub>2</sub> içeriği (% hacimsel) | H <sub>2</sub> S içeriği (ppm) |
|---------|------------------------|-----------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| R-1     | 1:0:0                  | 67,10     | 118,8 ± 5,8                   | 58,9                                 | 40,2                                 | 218                            |
| R-2     | 0:1:0                  | 59,10     | 102,5 ± 4,9                   | 57,6                                 | 41,6                                 | 312                            |
| R-3     | 0:0:1                  | 13,60     | 188,4 ± 6,8                   | 60,1                                 | 39,0                                 | 211                            |
| R-4     | 1:1:1                  | 46,60     | 192,6 ± 7,1                   | 59,0                                 | 40,1                                 | 289                            |
| R-5     | 2:1:1                  | 51,72     | 168,7 ± 5,1                   | 61,8                                 | 37,5                                 | 302                            |
| R-6     | 1:2:1,                 | 49,72     | 186,7 ± 4,8                   | 60,5                                 | 38,8                                 | 300                            |
| R-7     | 1:1:2                  | 38,35     | 205,5 ± 6,7                   | 59,4                                 | 40,0                                 | 255                            |
| R-8     | 3:2:1                  | 45,67     | 169,1 ± 4,6                   | 62,5                                 | 36,5                                 | 355                            |
| R-9     | 2:3:1                  | 54,18     | 179,1 ± 5,1                   | 63,4                                 | 35,8                                 | 323                            |
| R-10    | 1:1:3                  | 27,83     | 215,0 ± 4,5                   | 62,5                                 | 36,4                                 | 294                            |

hacimleri her 3 günde bir ölçülmüştür. Toplam biyogaz üretimi 36. günden itibaren dengeye gelmiş ve anaerobik fermantasyon tamamlanmıştır. Anaerobik süreç 9. günden itibaren anlamlı biyogaz üretmeye başlamıştır. Dasgupta ve Chandel'in yaptığı bir çalışmada kümülatif biyogaz üretimi her 5 günde bir ölçülmüş ve hızlanma 5. Günden itibaren olmuştur [26]. Bu çalışmada ise hızlanma sürecinin geç kalmasının muhtemel nedenleri arasında anaerobik mikroorganizma aktivitesini erken başlatıcı bir anaerobik aşı kullanılmamasıdır. Bu nedenle anaerobik fermantasyon süreci normalde 30. günde dengeye gelmesi gerekirken 36. günde dengeye gelmiştir.

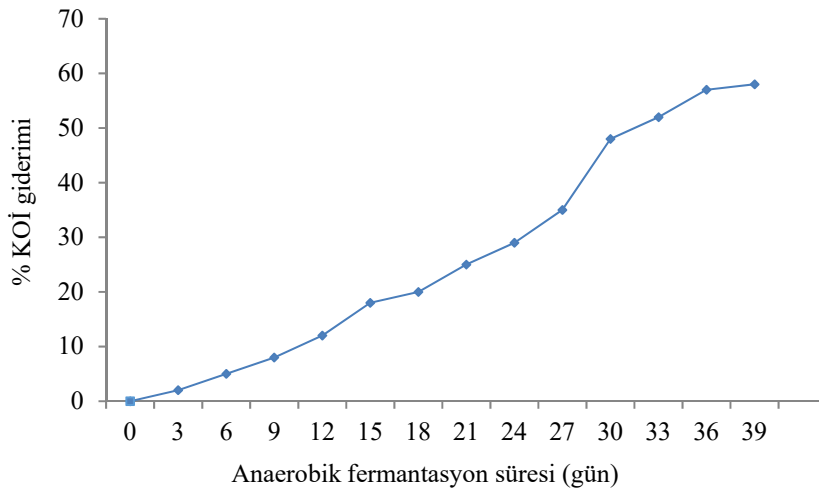
Şekil 6'da optimum reaktör olan R-10 reaktörünün KOİ giderim süreci verilmiştir. Bütün KOİ değerleri suda çözünen organik madde miktarlarına göre bulunmuştur. Bu şekilde bulunan KOİ değerine çözünür KOİ denilmektedir [27]. Grafik incelendiğinde zamanla değişen KOİ gideriminin Şekil 5'te verilen sonuçlara göre uyumlu olduğu gözlemlenmektedir. En fazla KOİ giderimi 39. günde %58

olarak bulunmuştur. KOİ değerinin %58 oranında giderilmesi suda çözünen organik maddelerin %58'inin harcanmasını ifade etmektedir.

Termal ön işlemler sadece Tablo 3'te ön işlemsiz olarak çalıştırılan ve optimum karışım oranı belirleme çalışmaları sonucunda bulunan R-10 reaktöründeki karışım oranına uygulanmıştır. R-10 reaktörüne 100 ve 120°C'de 30, 60 ve 90 dakika olmak üzere 3 farklı zaman aralığında termal ön işlemler uygulanmıştır. Deneyler çift katlı yürütülmüştür ve toplamda 12 adet R-10 reaktörü ile çalışılmıştır. Bu reaktörler sonucunda oluşan biyogaz üretim hızları ve ön işlemsiz reaktörden ne kadar fazla biyogaz ürettiği tablo 4'te verilmiştir. Buna göre 100°C termal ön işlem uygulanan reaktörler arasında en yüksek biyogaz üretimi 90 dakika termal ön işlem süresi sonucunda 338 ml/ g UK değerinde meydana gelmiştir. Bu reaktörde KOİ giderimi %85,1 değerinde meydana gelmiş ve ön işlemsiz reaktöre göre biyogaz üretim verimi %57,2 daha fazla olmuştur. 120°C termal ön işlem uygulanan reaktörler arasında en yüksek



Şekil 5. Optimum reaktörün kümülatif biyogaz üretimi (Cumulative biogas production of optimum reactor)



Şekil 6. Optimum reaktörün KOİ giderim süreci (SCOD removal process of optimum reactor)



biyogaz üretimi yine 90 dakika termal ön işlemler süresi sonucunda 368 ml/ g UK değerinde meydana gelmiştir. Bu reaktörde KOİ giderimi %92,9 değerinde meydana gelmiş ve ön işlemsiz reaktöre göre biyogaz üretim verimi %71,1 daha fazla olmuştur.

Böylece termal ön işlem uygulama süresi ve uygulama derecesi arttıkça biyogaz üretim verimi artmıştır. En yüksek biyogaz verimi 120°C termal ön işlemler koşulunda 90 dakikalık bir uygulama süresinde meydana gelmiştir. Bu reaktörde oluşan %92,9 oranındaki KOİ giderimi sulu karışım içerisindeki organik madde giderim veriminin %92,9 olduğunu göstermektedir. Champagne vd., tarafından yapılan bir çalışmada kimyasal ön işlemler sonucunda en fazla KOİ giderimi %87,1 oranında bulunmuştur [28].

100 ve 120°C sıcaklık ile 30-90 dakika aralıklarında uygulanan termal ön işlemler sonucunda biyogaz üretim verimi %32,4-71,1 değerleri arasında artış göstermiştir. KOİ giderimi ise %71,4 - 92,9 değerleri arasında değişiklik göstermiştir. Farklı organik madde içeren lignoselülozik bileşenlere ait termal ön işlem sonuçları ve literatür karşılaştırmaları tablo 5'te verilmiştir. Bu tabloya göre lignoselülozik içerikleri çok yüksek olan (yaklaşık %90 ve üzeri) organik maddelere verimi artırmak amacıyla uygulanan termal ön işlemler sonucunda biyogaz veriminin çok değişken olduğu görülmektedir. Bu çalışmada ise maksimum biyogaz veriminin %71,1 değerinde arttığı görülmektedir. Termal ön işlemler sonucunda oluşan verim

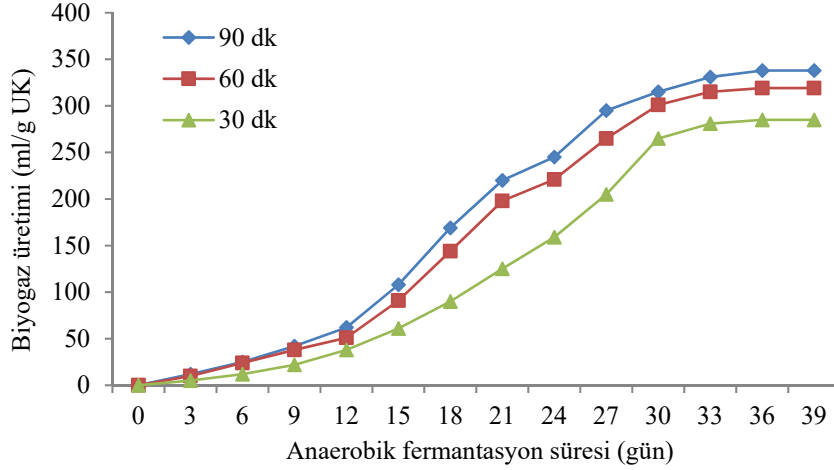
artışının çok değişken olmasının nedenleri arasında termal ön işlemler sürelerinin ve termal ön işlemler sıcaklıklarının farklı miktarlarda uygulanması vardır. Şekil 7'de 100°C'de 30, 60 ve 90 dakika boyunca termal ön işlem uygulanan reaktörlerin kümülatif biyogaz üretimleri verilmiştir. Bu grafiğe göre ön işlemler süresi arttıkça biyogaz üretim veriminin farklı zaman aralıklarında arttığı görülmektedir. Bütün ön işlemler süreleri için kümülatif biyogaz eğrisi 12. günden itibaren hızlanmaya başlamış ve 36. günden itibaren dengeye gelmiştir. Şekil 7'deki veriler incelendiğinde ve ön işlemsiz biyogaz üretiminin gösterildiği şekil 5'deki veriler ile karşılaştırıldığında; ön işlemsiz reaktörün 15. gündeki biyogaz üretimleri şekil 7'deki termal ön işlemler reaktörün biyogaz üretim değerlerine yakın görünmektedir. Fakat 18. günden itibaren anlamlı derece farklar oluşmaya başlamıştır. Termal ön işlemler etkisini 18. günden sonra göstermiştir. Şekil 8'de 120°C'de 30, 60 ve 90 dakika boyunca termal ön işlem uygulanan reaktörlerin kümülatif biyogaz üretimleri verilmiştir. Grafiğe bakıldığında 60 dakika ön işlem uygulanan organik maddelerin anaerobik sürecinde yaklaşık 18. günlere doğru 144 ml/g UK değerinde biyogaz üretimi gerçekleşmiştir. Fakat Şekil 5'e bakıldığında ön işlemsiz üretim sonucunda 18. günde sadece 125 ml/g UK biyogaz elde edildiği gözlemlenmiştir. 30 ve 90 dakika termal ön işlem süresi uygulanan reaktörlerin anaerobik süreçlerinin bitişinde buna benzer sonuçlar ortaya çıkmıştır. Bu durumda uygulanan termal ön işlem hem 100°C hem de 120°C sıcaklıklar için bütün zaman aralıkların da 18. günden itibaren biyogaz üretim verimini artırmıştır.

**Tablo 4.** R-10 reaktörün termal ön işlem uygulandıktan sonraki sonuçları (Results of R-10 reactor after thermal pretreatment)

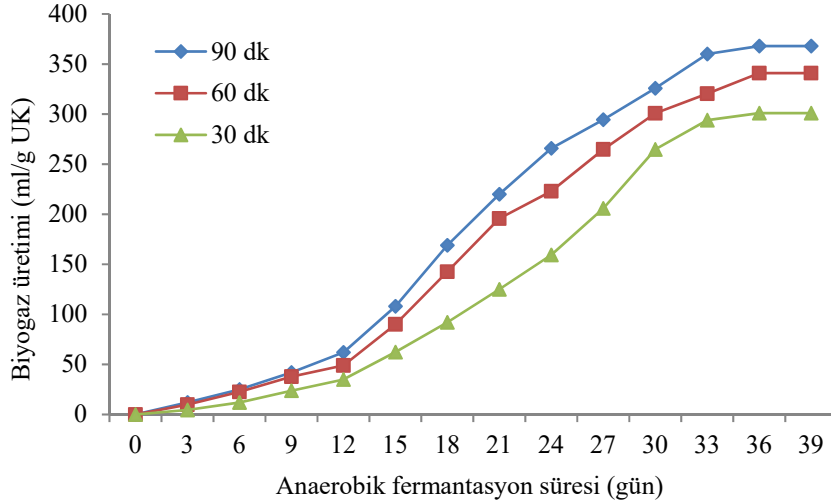
| Termal ön işlemler sıcaklığı (°C) | Termal ön işlemler Uygulanma süresi (dakika) | Biyogaz üretim miktarı (ml/g UK) | Toplam KOİ giderimi (%) | Ön işlemsiz reaktöre göre % fazla biyogaz üretimi |
|-----------------------------------|--|----------------------------------|-------------------------|---|
| 100                               | 30   | 285 ± 4,2                        | 71,4                    | 32,4  |
| 100                               | 60   | 319 ± 3,5                        | 79,8                    | 48,3  |
| 100                               | 90   | 338 ± 4,1                        | 85,1                    | 57,2  |
| 120                               | 30   | 301 ± 5,0                        | 75,9                    | 40,0  |
| 120                               | 60   | 341 ± 3,9                        | 85,2                    | 57,6  |
| 120                               | 90   | 368 ± 3,8                        | 92,9                    | 71,1  |

**Tablo 5.** Literatür karşılaştırılması (Literature comparison)

| Literatür Bulguları                    |                              |                                 |        |
|--|------------------------------|---------------------------------|--------|
| Organik madde                          | Ön işlem sıcaklığı ve süresi | Bulgular                        | Kaynak |
| Buğday samanı                          | 150 - 220°C' de 1-15 dakika  | %120 daha fazla biyogaz üretimi | [29]   |
| Buğday samanı ve şeker kamışı karışımı | 121°C' de 60 dakika          | %129 daha fazla biyogaz üretimi | [30]   |
| Buğday samanı                          | 180°C ve 60 dakika           | %53 daha fazla biyogaz üretimi  | [31]   |



Şekil 7. 100°C termal ön işlem için anaerobik süreç (Anaerobic process for 100°C thermal pretreatment)



Şekil 8. 120°C termal ön işlem için anaerobik süreç (Anaerobic process for thermal pretreatment at 120°C)

#### 4. SİMGELER (SYMBOLS)

|                  |                                   |
|------------------|-----------------------------------|
| C/N              | : Karbon/ azot oranı              |
| C                | : Karbon                          |
| CH <sub>4</sub>  | : Metan                           |
| CM               | : Chicken manure                  |
| CNG              | : Compressed natural gas          |
| CO <sub>2</sub>  | : Karbondioksit                   |
| COD              | : Chemical oxygen demand          |
| EP               | : Elma posası                     |
| FP               | : Fruit pulp                      |
| H <sub>2</sub> S | : Hidrojen sülfür                 |
| KOİ              | : Kimyasal oksijen ihtiyacı       |
| N                | : Azot                            |
| PP               | : Portakal posası                 |
| SCOD             | : soluble chemical oxygen removal |
| TG               | : Tavuk gübresi                   |
| UK               | : Uçucu katı                      |
| VS               | : Volatile solid                  |

#### 5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Biyogaz üretiminde sıklıkla karşılaşılan sorunlardan biri sürecin uzun olması ve verimin düşük olmasıdır. Bu nedenle ön işlem teknolojileri geliştirilmiştir [19]. Fakat ön işlem teknolojileri üretimi artırmasına rağmen maliyeti artırmaktadır. Bu nedenle kullanılan ön işlemin maliyeti çok önemlidir. Tablo 5'te 100°C'de uygulanan 30 ve 60 dakika termal ön işlemler uygulanması sonucu biyogaz verimleri arasındaki fark 34 ml/g UK iken, 60 ve 90 dakika arasındaki fark 19 ml/ g UK değerindedir. Benzer şekilde 120°C'de uygulanan 30 ve 60 dakika termal ön işlemler uygulanması sonucu biyogaz verimleri arasındaki fark 41 ml/g UK iken, 60 ve 90 dakika arasındaki fark 27 ml/ g UK değerindedir. Bu bağlamda termal ön işlemlerin uygulanma süresi 30 dakikadan 60 dakikaya arttıkça bütün sıcaklıklarda biyogaz verimini anlamlı şekilde arttırmıştır. Fakat termal ön işlem süresi 60 dakikadan 90 dakikaya çıktıkça verim artışı azalmıştır. Ön işlem süresi arttıkça biyogaz verimi artmıştır.

Fakat maliyet de artmıştır. Bu durumda biyogaz üretimi yapılırken ön işlem çalışmalarının avantajlı olup olmadığı bu sonuçlara bakılarak tartışılabilir. Bu çalışma bu tartışmanın ve tartışma sonucunda ortaya çıkacak kanıların bir basamağıdır.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Giresun Üniversitesi kurumunda yürütülen FEN-BAP-A-230218-10 nolu proje tarafından desteklenmiştir. Adı geçen kuruma teşekkür etmeyi bir borç biliriz.

#### KAYNAKLAR ( REFERENCES)

1. Ozcan, M. D., Ozcan, O., Kibar, M. E., Akin, A. N. Preparation of Ni-CeO<sub>2</sub>/MgAl hydrotalcite-like catalyst for biogas oxidative steam reforming. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (3), 1128-1142, 2019.
2. Şenol H., Elibol E.A., Açikel Ü., Şenol M. Biyogaz üretimi için Ankara'nın başlıca organik atık kaynakları, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6 (2), 15-28, 2017.
3. Şenol H., Elibol E.A., Açikel Ü., Şenol M. Türkiye'de biyogaz üretimi için başlıca biyokütle kaynakları, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6 (2), 81-92, 2017.
4. Yılmaz, İ. T., Gümüş, M. A research on biogas-diesel dual fuel diesel engine. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (3), 919-927, 2017.
5. Han W., Zhao Y., Chen H. Study on biogas production of joint anaerobic digestion with excess sludge and kitchen waste, *Procedia*, 35 (2016), 756-762, 2016.
6. Koçar G., Eryaşar A., Ersöz Ö., Arıcı Ş., Durmuş A. Biyogaz teknolojileri, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, Turkey, 2010.
7. Jalilnejad K., Amani J. CFD modeling of formaldehyde biodegradation in an immobilized cellbioreactor with disc-shaped kissiris support, *Biochemical Engineering Journal*, 122 (2017), 47-59, 2017.
8. Şenol H., Elibol E.A., Açikel Ü., Şenol M. 2016'da Türkiye'de kanatlı hayvanlardan üretilebilecek biyogaz ve elektrik enerji potansiyeli. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6 (1), 1-11, 2017.
9. Taherzadeh M.J., Karimi K. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9 (9), 1621-1651, 2008.
10. Gümüşkaya E. Selülozun Kristal Yapısı. *Kafkas Üniversitesi Artvin Orman Fakültesi Dergisi*, 6 (1-2), 69-78, 2005.
11. Bochmann G., Montgomery L.F.R., Murphy J., Baxter D. Storage and pretreatment of substrates for biogas production, Editor: Wellinger A., Woodhead Publishing, A.B.D, 42, 85-103, 2013.
12. Onyeché T.I., Schläfer O., Bormann H., Schröder C., Sievers M. Ultrasonic cell disruption of stabilised sludge with subsequent anaerobic digestion, *Ultrasonics*, 40 (8), 31-35, 2002.
13. Hendriks A.T.W.M., Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 100 (1), 10-18, 2009.
14. Johnson, D.K. ve Elander, R.T. Pretreatments for Enhanced Digestibility of Feedstocks.. Blackwell Publishing Ltd, New Jersey, A.B.D, 2009
15. Tüzün C. Organik Kimya. Palme Yayınları, Ankara, Türkiye, 1999.
16. Hsu T.A. Pretreatment of biomass. Editör: Wyman, C.E. Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Taylor & Francis, London, İngiltere, 1996.
17. Sun Y., Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technology*, 83 (1), 1-11, 2002.
18. Tsapekos P., Panagiotis G., Kougias A., Frison R., Raga I. Improving methane production from digested manure biofibers by mechanical and thermal alkaline pretreatment, *Bioresource Technology*, 216, 545-552, 2016.
19. Osagie J.P., Osadolor A., Chandolias K., Sárvári I., Mohammad H., Taherzadeh J. Innovative pretreatment strategies for biogas production, *Bioresource Technology*, 224 (2017), 13-24, 2017.
20. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86,1781-1788, 2007.
21. Şenol H., Elibol E.A., Açikel Ü., Yalçın A. Farklı ham sığır gübresi/mezbaha atıkları karışım oranlarının biyogaz üretimi üzerindeki etkisinin araştırılması, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (1), 11-21, 2018.
22. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21st Edition, APHA, AWWA, WEF 2540 G, 2005.
23. Jingqing Y., Dong L., Yongming S., Guohui W., Zhenhong Y., Feng Z., Yao W. Improved Biogas Production From Rice Stra by Co-Digestion Ith Kitchen and Pig Manure, *Waste Management*, 33, 2653-2658, 2013.
24. Erciyes Üniversitesi, Kimyasal oksijen ihtiyacı.(KOİ).[.http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/cevrek/imyasi2/koitayini.pdf](http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/cevrek/imyasi2/koitayini.pdf). Yayın tarihi Mart 7, 2012. Erişim Tarihi: 11.01.2018).
25. Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water. D1252-95, ASTM Annual Book of Standards. American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, Pa, 1995.
26. Dasgupta A., Chandel M. K. (2019). Enhancement of biogas production from organic fraction of municipal solid waste using hydrothermal pretreatment. *Bioresource Technology Reports*, 7, 1-11. 2019.
27. Şenol H. Açikel U., Eysel Organik Atıklardan Biyogaz Üretimini İncelenmesi. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8 (1), 132-142, 2019.
28. Li C., Champagne P., Anderson B. C. Enhanced biogas production from anaerobic co-digestion of municipal wastewater treatment sludge and fat, oil and grease (FOG) by a modified two-stage thermophilic digester system with selected thermo-chemical pre-treatment. *Renewable Energy*, 83, 474-482, 2015.

29. Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T., Kumar R. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments, *Energy*, 43 (1), 273–282, 2012.
30. Bolado-Rodríguez S., Toquero C., Martín-Juárez J., Travaini R., García-Encina P.A. 2016. Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse, *Bioresource. Technology*. 201, 182–190, 2016.
31. Rajput A. A., Visvanathan, C. Effect of thermal pretreatment on chemical composition, physical structure and biogas production kinetics of wheat straw. *Journal of environmental management*, 221, 45-52, 2018.