

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**HAYVAN VE İŞLENMİŞ SÜT ATIKLARINDAN BİYOGAZ VE HİDROJEN
ÜRETİMİNİN TERMODİNAMİK AÇIDAN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murad BAYRAKTAR

Balıkesir, Haziran-2011

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAYVAN VE İŞLENMİŞ SÜT ATIKLARINDAN BİYOGAZ VE HİDROJEN
ÜRETİMİNİN TERMODİNAMİK AÇIDAN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murad BAYRAKTAR

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Zuhal OKTAY

Sınav Tarihi: 28.06.2011

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Zuhal OKTAY (Danışman)

(BAÜ)

Doç. Dr. Aytunç EREK

(DEÜ)

Yrd. Doç. Dr. Nadir İLTEN

(BAÜ)

Enstitü Yönetim Kurulunun tarih sayılı oturumunun
nolu kararı ile Mezun olmuştur.

Balıkesir, Haziran-2011

ÖZET

HAYVAN VE İŞLENMİŞ SÜT ATIKLARINDAN BİYOGAZ VE HİDROJEN ÜRETİMİNİN TERMODİNAMİK AÇIDAN ARAŞTIRILMASI

Murad BAYRAKTAR
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Doç. Dr. Zuhul OKTAY)

Balıkesir, Türkiye, 2011

Bu çalışmada, Balıkesir iline ait tavuk ve büyükbaş hayvan atıklarından biyogaz ve hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca süt işlendikten sonra oluşan atık sulardan biyogaz ve hidrojen üretim miktarları belirlenmiştir. Çalışmamızın ilk aşamasında Balıkesir iline ait ilçelerin atık potansiyelleri belirlenmiş ve potansiyeli yüksek olan ilçelerin atıklarının belirli bir bölgede toplanılması düşünülmüştür. Bu bağlamda iki bölge belirlenmiştir. Bunlar: BESMG ve MİB bölgeleridir. Yapılan çalışma sonucunda Balıkesir il ve ilçelerinin toplamda yıllık 146 milyon m³/yıl biyogaz üretim potansiyelinin olduğu tespit edilmiştir. Yıllık toplam ısı değeri 853 GWh/yıl'dır. MİB bölgesinin yıllık potansiyeli 59 milyon m³/yıl biyogaz, BESMG bölgesinin ise 49 milyon m³/yıl biyogazdır. Seçilen bölgeler, tüm ilçelerin potansiyeli içinde % 74.2'lik payı oluşturmaktadır. 38 °C reaktör iç sıcaklığı, ortalama 15 °C ortam sıcaklığı ve 900 °C dönüşüm sıcaklığında MİB ve BESMG sistemleri için yılda sırasıyla 76.8 milyon m³ H₂/yıl ve 64.2 milyon m³/yıl H₂ üretim potansiyeli olduğu belirlenmiştir. Seçilen iki pilot sistem için toplam hidrojen üretim potansiyeli 141 milyon m³ H₂/yıl'dır. 15 °C ortam sıcaklığı ve 900 °C dönüşüm sıcaklığında yalıtımlı ve yalıtımsız sistemin enerji verimi sırasıyla % 61.37 ve % 59.90 olarak bulunmuştur. Yalıtımlı sistem ile üretilen biyogazdan yararlanmada ortalama % 2.1 oranında bir kazanç sağlanabilmektedir. Yapılan yalıtım kendini 1.4 yılda amorti etmektedir. Üretilen biyogaz ve hidrojenin maliyeti sırasıyla 0.217 TL/m³ ve 0.104 TL/m³ H₂'dir. Kurulması planlanan tesisin amortisman süresi 4.72 yıl olarak bulunmuştur.

Türkiye'de süt işleme sonrası oluşan atık sulardan üretilen biyogaz potansiyeli yılda yaklaşık olarak 54.2 milyon m³/yıl'a ulaşmaktadır. Aylık biyogaz üretim kapasitesi 3.75 - 5.43 milyon m³/ay arasında değişmektedir. Aylık ortalama biyogaz üretim potansiyeli 4.52 milyon m³/ay'dır. Türkiye'de hidrojen üretiminin yıllık toplam değeri 78.7-151.2 milyon m³ H₂/yıl arasında değişmektedir. Hidrojen üretiminin maksimum miktarı 900 °C sıcaklıkta buhar dönüşümü ile 151.2 milyon m³ H₂/yıl olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Biyogaz, Hidrojen, Buhar dönüşümü, Süt atık suyu, Enerji

ABSTRACT

THERMODYNAMIC INVESTIGATION of BIOGAS and HYDROGEN PRODUCTION FROM ANIMAL and PROCESSED MILK WASTE

Murad BAYRAKTAR
Balıkesir University, Institute of Science,
Department of Mechanical Engineering

(M.Sc. Thesis / Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zuhal OKTAY)

Balıkesir-Turkey, 2011

In this study, we aimed to research the potential of both biogas and hydrogen production from hen and cow manure in Balıkesir. In addition to this biogas and hydrogen production quantities of milk-processing waste water are determined. In the first part of our study, we determined the waste potential of the districts belonging to the city of Balıkesir and the districts which have high waste potential are considered to be collected in a particular region. In this context, the two regions were determined. They are: BESMG and MIB regions. As a result of this study, a total annual biogas production potential confirmed to be 146 million m³/year. Annual total heating value is 853 GWh/year. A region of MIB has a potential of 59 million m³/year biogas annual and BESMG has a potential of 49 million m³/year biogas. The selected region has the rank of 74.2% of all the districts potential. 38 °C internal temperature of the reactor, 15 °C ambient temperature and 900 °C reforming temperature that the MIB and BESMG systems have a potential of 76.8 million m³ H₂/year and 64.2 million m³ H₂/year, respectively. The amount of total hydrogen production is 141 million m³ H₂/year. 15 °C ambient temperature and 900 °C reforming temperature that the insulation and without insulation systems energy efficiency is 61.37% and 59.90 %, respectively. % 2.1 average gain can be achieved from biogas production with insulated system. The insulation itself is amortized 1.4 per year. Cost of biogas and hydrogen production is 0.217 TL/m³ and 0.104 TL/ m³ H₂, respectively. Amortization period was 4.72 years that the planned to be established.

The potential for the production of biogas from milk-processing waste water reaches up to about 54.2 million m³/year in Turkey. Monthly biogas production capacity varies between 3.75 and 5.43 million m³/month. The monthly average biogas production potential is 4.52 million m³/month. The total annual amount of hydrogen production in Turkey varies between 6588 and 12670 ton H₂/year. The maximum amount of hydrogen production is calculated as 12670 ton H₂/year for the steam reforming temperature of 900 °C.

KEY WORDS: Biogas, Hydrogen, Steam reforming, Milk-processing waste water, Energy

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL ve KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Dünyada ve Türkiye’de Biyogaz	3
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	6
2.1 Biyogaz Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	6
2.2 Metandan Hidrojen Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	17
3. GENEL BİLGİLER	20
3.1 Biyogaz	20
3.1.1 Biyogazın Özellikleri	20
3.1.2 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Organik Atık Maddeler.....	22
3.1.2.1 Hayvansal Atıklar.....	22
3.1.2.2 Bitkisel Atıklar	22
3.1.2.3 Kentsel Ve Endüstriyel Atıklar	23
3.1.2.4 Fermantasyon Ve Hidroliz	25
3.1.2.5 Asetik Asidin Oluşumu	26
3.1.2.6 Metanın Oluşumu.....	26
3.1.3 Biyogaz Oluşumuna Etki Eden Faktörler	27
3.1.3.1 Sıcaklık.....	27
3.1.3.2 Hidrolik Bekletme Süresi.....	29
3.1.3.3 Organik Yükleme Hızı	31
3.1.3.4 Ph ve Alkalinite.....	32
3.1.3.5 Uygun Hammadde Seçimi	33
3.1.3.6 Katı Madde İçeriği	35
3.1.3.7 Karıştırma.....	36
3.1.3.8 Toksikite	37
3.1.4 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Sistemler	38
3.1.4.1 Kapasitesine Göre Biyogaz Tesisleri	38
3.1.4.1.1 Aile Tipi Biyogaz Tesisleri	38
3.1.4.1.2 Çiftlik Tipi Biyogaz Tesisleri.....	38
3.1.4.1.3 Köy Tipi Biyogaz Tesisleri	39
3.1.4.1.4 Sanayi Ölçekli Biyogaz Tesisleri	39

3.1.4.2 Hammadde Beslemesine Göre Biyogaz Tesisleri	39
3.1.4.2.1 Kesikli (Batch) Fermantasyon	39
3.1.4.2.2 Beslemeli-Kesikli Fermantasyon	40
3.1.4.2.3 Sürekli Fermantasyon.....	40
3.1.5 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Anaerobik Reaktörler.....	40
3.1.5.1 Yüzer Çatılı Hindistan Tipi Reaktörler	40
3.1.5.2 Sabit Kubbeli Reaktörler.....	41
3.1.5.3 Hareketli Kubbeli Reaktörler	43
3.1.5.4 Torba Tipi Reaktörler.....	44
3.1.5.5 Balon Tipi Reaktörler.....	45
3.1.5.6 Piston Akımlı Reaktörler.....	46
3.1.5.7 Tam Karıştırmalı Tank Reaktörler (CSTR)	47
3.1.5.8 Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Reaktör (UASB)	48
3.1.5.9 Sabit Film Reaktörler	48
3.1.5.10 İki Kademeli Anaerobik Reaktörler	49
3.1.6 Biyogazın Kullanım Alanları	49
3.1.6.1 Isıtmada Kullanımı.....	49
3.1.6.2 Aydınlatmada Kullanımı	50
3.1.6.3 Motorlarda Kullanımı	50
3.1.7 Biyogazın Enerji Kalitesinin Yükseltilmesi.....	50
3.1.7.1 Nem Bertarafı.....	51
3.1.7.2 Kurutma Metotları.....	51
3.1.7.2.1 Gazın Silika İle Adsorpsiyonu	52
3.1.7.2.2 Glikol Kurutma Ünitesi.....	52
3.1.7.3 Hidrojen Sülfür (H ₂ S) Bertarafı	52
3.1.7.4 Karbondioksit (CO ₂) Bertarafı	53
3.1.7.4.1 Suda Çözme Yöntemi	53
3.1.7.4.2 Polietilen Glikol İle Ayrıştırma Yöntemi.....	54
3.1.7.4.3 Membran İle Ayrıştırma Yöntemi.....	54
3.2 Hidrojen	55
3.2.1 Hidrojen Üretimi	56
3.2.2 Hidrojen Üretim Kaynağı Olarak Metan.....	59
3.2.2.1 Buharla Dönüşüm Yöntemi	59
3.2.2.2 Kısmi Oksidasyon	61
3.2.2.3 Ototermal Dönüşüm	62
3.2.2.4 Isıl Ayrışma.....	64
4. TERMODİNAMİK ANALİZ.....	65
4.1 Biyogaz Üretiminin Enerji Verimliliği	65
4.2 Biyogaz Kullanımında Buhar Dönüşüm Sürecinin Enerji Verimliliği	65
4.3 Hidrojen Üretimi İçin Genel Enerji Verimliliği.....	66
5. MATERYAL METOT	67
5.1 Balıkesir İli İçin Hayvan Potansiyelinin Belirlenmesi.....	67
5.2 Balıkesir İli İçin Hayvan Atık Potansiyelinin Belirlenmesi.....	71
5.2.1 Belirlenen Bölgeler İçin Atık Potansiyelinin Belirlenmesi.....	72
5.2.2 Belirlenen Bölgeler İçin Reaktör Tasarımı	74
5.2.3 Belirlenen Reaktör Hacmi İçin Isıtma Gereksinimi.....	80
5.2.4 Sistem Tanıtımı	81

5.3 Maliyetler	83
5.4 Türkiye' nin Süt Üretim Potansiyeli	86
5.4.1 Sistem Tanıtımı	88
6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	90
6.1 Sonuçlar	90
6.2 Öneriler	96
KAYNAKLAR	99

SEMBOL ve KISALTMA LİSTESİ

<u>Sembol</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birimi</u>
E	Enerji	kJ
H	Entalpi	kJ/kg
LHV	Alt Isıl Değer	kWh
\dot{Q}	Isı	kW
W	İş	kW
η	Enerji Verimi	%

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
AKM	Askıda Katı Madde
BD	Buharla Dönüşüm
BESMG	Bandırma-Erdek-Susurluk-Manyas-Gönen
CSTR	Tam Karıştırmalı Tank Reaktör
çık.	Çıkan
f	Yakıt
gir.	Giren
HBS	Hidrolik Bekleme Süresi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KM	Katı Madde
kar.	Karıştırıcı
k	Yakıt Türü
LN	Buhar Dönüşümü İçin Gerekli Isı
MİB	Merkez-İvrindi-Bigadiç
OYH	Organik Yükleme Hızı
OYO	Organik Yükleme Oranı
S	Buhar/Karbon Oranı
TKM	Toplam Katı Madde
TAKM	Toplam Askıda Katı Madde
UASB	Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Reaktör
UKM	Uçucu Katı Madde
UK	Uçucu Katı
YAÇYA	Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Anaerobik
YAÇR	Yukarı Akışkanlı Çamur Reaktörü

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 3.1 Biyogaz Bileşimi.....	20
Çizelge 3.2 Bazı Yakıt Türlerinin Biyogaz ile Karşılaştırılması	21
Çizelge 3.3 Doğalgaz ve Biyogazın Karşılaştırılması.....	22
Çizelge 3.4 Çeşitli Kaynaklardan Elde Edilebilecek Biyogaz Verimleri ve Biyogazdaki Metan Miktarları	23
Çizelge 3.5 Mezofilik Şartlarda Ortalama Alıkonma Süreleri.....	30
Çizelge 3.6 Bazı Besi Maddeleri İçin Organik Yükleme Hızları.....	32
Çizelge 3.7 Bazı Hayvan Gübrelerinin C/N Oranları	34
Çizelge 3.8 Bazı Eysel ve Tarımsal Atıkların C/N Oranları	35
Çizelge 3.9 Amonyakın Metan Üretimi Üzerine Etkisi.....	37
Çizelge 3.10 Anaerobik Fermantasyonda Çeşitli Engelleycilerin Sınır Değerleri ...	37
Çizelge 3.11 Hidrojen Üretim Yöntemleri.....	57
Çizelge 3.12 Bazı Enerji Kaynaklarının H/C Oranları.....	59
Çizelge 5.1 2009 Yılı Balıkesir İline Ait Hayvan Sayıları.....	68
Çizelge 5.2 2009 Yılı Balıkesir İli İçin Mevcut İşletme ve Tavuk Sayılarının Dağılımı	70
Çizelge 5.3 Tavuğun Büyüme Evresinde Ağırlığındaki Değişim.....	73
Çizelge 5.4 Belirlenen Bölgeler İçin Günlük Ortalama Atık Miktarları.....	73
Çizelge 5.5 Birim Gübre Ağırlığı Başına Biyogaz Oluşumu ve Seyreltme Oranları	74
Çizelge 5.6 Belirlenen İki Pilot Bölge İçin Gerekli Çürütücü Hacmi.....	76
Çizelge 5.7 Tespit Edilen Reaktör Hacmi İçin Yapısal Bilgiler	77
Çizelge 5.8 Seçilen İlçeler İçin Hayvan Cinsine Bağlı Günlük Ortalama Biyogaz Üretim Potansiyeli.....	77

Çizelge 5.9 Biyogaz Reaktörü İçin Duvar Bileşeni ve Dizayn Isı Kaybı	80
Çizelge 5.10 MİB İçin Elektrik İhtiyacı Gereksinimi.....	82
Çizelge 5.11 Karıştırıcıda Sürekli ve Tek Sefer Karıştırmanın Elektrik Tüketimi Üzerine Etkisi.....	82
Çizelge 5.12 Tek Reaktör İçin Toplam İnşaat Maliyeti.....	83
Çizelge 5.13 Atık Taşıma Maliyetleri.....	84
Çizelge 5.14 Kojenerasyon Yıllık İşletme Giderleri.....	84
Çizelge 5.15 Kojenerasyon Yatırım Maliyeti	85
Çizelge 5.16 MİB İçin Yatırım Maliyeti.....	85
Çizelge 5.17 Toplam Maliyetler	85

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil Adı</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1 Anaerobik Çürümenin Safhaları	25
Şekil 3.2 Termofilik, Mezofilik ve Psikrofilik Metan Bakterilerinin Büyüme Oranları	28
Şekil 3.3 Yüzer Çatılı Hindistan Tipi Reaktör	41
Şekil 3.4 Sabit Kubbeli Çin Tipi Reaktör	42
Şekil 3.5 Sabit Kubbeli Reaktörlerde Gaz Dolması ve Boşalması	42
Şekil 3.6 Hareketli Kubbeli Reaktör	44
Şekil 3.7 Torba Tipi Reaktörler	45
Şekil 3.8 Yatay Balon Tipi Reaktör	46
Şekil 3.9 Piston Akımlı Reaktörler	47
Şekil 3.10 Tam Karıştırmalı Tank Reaktör	48
Şekil 3.11 Biyogaz Saflaştırma Ünitesi Şematik Gösterim	54
Şekil 3.12 Buharla Dönüşüm Genel Akış Şeması.....	60
Şekil 3.13 Kısmi Oksidasyon Süreci Genel Şeması.....	61
Şekil 3.14 Bir Ototermik Reaktör ve Birleştirilmiş Ototermik Reaktör Sistemleri ..	63
Şekil 5.1 Yıllar İtibariyle Türkiye’ de Tavuk Sayıları	67
Şekil 5.2 Kurulu Etlik Tavuk Yetiştirme Potansiyelinin Balıkesir İlçelerine Göre Dağılımı	69
Şekil 5.3 Kurulu Tavuk Yetiştirme Kapasitelerinin Toplam İçindeki Dağılımı	69
Şekil 5.4 Balıkesir İli Toplam Büyükbaş Hayvan Sayısının İlçelere Göre Dağılımı. 70	
Şekil 5.5 MİB Bölgesi İçin Kurulması Planlanan Biyogaz Üretim Tesisi Yeri.....	71
Şekil 5.6 BESMG Bölgesi İçin Kurulması Planlanan Biyogaz Üretim Tesisi Yeri ..	72

Şekil 5.7 İki Pilot Bölge ve Diğer İlçeler İçin Toplam Büyükbaş ve Kümes Hayvanları Atık Miktarları Dağılımı	74
Şekil 5.8 Örnek Bir Biyogaz Tesisi	76
Şekil 5.9 İki Pilot Bölge ve Diğer İlçeler İçin Toplam Biyogaz Üretim Potansiyelinin Dağılımı.....	78
Şekil 5.10 Seçilen İki Pilot Bölge İçin Biyogaz üretim Potansiyelinin Yüzdesel Dağılımı	78
Şekil 5.11 İki Pilot Bölgede Bulunan İlçelerin Biyogaz Üretim Potansiyellerinin Dağılımı	79
Şekil 5.12 İki Pilot Bölge İçin Hayvan Cinsine Bağlı Biyogaz Üretme Potansiyelinin Dağılımı	79
Şekil 5.13 Tek Bir Reaktörün Aylara Göre Isı Kaybı Değerleri.....	81
Şekil 5.14 Biyogaz ve Hidrojen Üretimi Akış Şeması.....	83
Şekil 5.15 Türkiye 2009 Yılı Süt Üretimi (a) ve Sağım İçin Yetiştirilen Hayvanların Dağılımı	86
Şekil 5.16 Yıllara Göre Süt Üretimi Değişimi (a) ve Sağım İçin Ayrılan Hayvan Sayılarının Değişimi	87
Şekil 5.17 Hidrojen Üretim Süreci Şematik Gösterimi.....	89
Şekil 6.1 MİB İçin Değişik Dönüşüm Sıcaklıklarında Yıllık Hidrojen Üretimi	90
Şekil 6.2 MİB İçin Dış Hava Sıcaklığına Bağlı Olarak Hidrojen Üretimindeki Değişim.....	91
Şekil 6.3 MİB İçin 900 °C Dönüşüm Sıcaklığı ve Değişik Ortam Sıcaklıklarında Sistemin Enerji Verimliliği	93
Şekil 6.4 MİB İçin 600 °C Dönüşüm Sıcaklığı ve Değişik Ortam Sıcaklıklarında Sistemin Enerji Verimliliği	93
Şekil 6.5 Aylara Göre Biyogaz Üretim Kapasitesinin Değişimi.....	94
Şekil 6.6 Farklı Dönüşüm Sıcaklıklarına Göre Toplam Hidrojen Üretimi	95
Şekil 6.7 Farklı Dönüşüm Sıcaklıklarında Aylık hidrojen Üretim Kapasitesinin Değişimi	95
Şekil 6.8 Farklı dönüşüm ve Çevre Sıcaklıklarında Sistemin Enerji Verimliliği	96

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, yol gösteren ve her zaman destek olan, hem bilimsel hem de bireysel olarak örnek aldığım çok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Zuhâl OKTAY'a en derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tezim ile ilgili değerli görüşlerinden yararlandığım tez izleme jüri üyelerimden Sayın Doç. Dr. Aytunç EREK'e ve Yrd. Doç. Dr. Nadir İLTEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Arş. Gör. Dr. Can COŞKUN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca gösterdiği sabırdan dolayı işverenim Sayın Soner AYDIN'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında manevi olarak sürekli destek olan aileme de minnettirim.

Balıkesir, 2011

Murad BAYRAKTAR

1. GİRİŞ

Enerji yaşamımızın vazgeçilmez bir unsurudur. Günlük hayatımızda enerji olmadan yapamayacaklarımızı düşününce, enerji kavramı daha da önem kazanmaktadır [1]. Günümüzde yönetimi ve denetimi giderek önem kazanan enerji, kalkınmışlığın bir göstergesi kabul edilmekte, ülkelerin gelişmişliği kişi başına düşen enerji miktarı ile ölçülmektedir.

Dünyamızda artan nüfusa bağlı olarak enerji ihtiyacı hızlı bir şekilde artmaktadır. Buna karşılık, bu ihtiyacı karşılayan fosil kökenli enerji kaynakları (petrol, kömür, doğalgaz vb.) ise daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. En iyimser tahminler bile yakın bir gelecekte petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceği ve ihtiyacı karşılayamayacağını göstermektedir. Doğalgaz ve kömür için de uzun süreçte benzer bir durum söz konusudur. Ayrıca fosil yakıt kullanımı, dünya ortalama sıcaklığını son bin yılın en yüksek değerlerine ulaştırmış, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra milyarlarca dolar zarara yol açan sel, fırtına gibi doğal felaketlerin gözle görülür bir şekilde artmasına neden olmuştur [2]. Bu nedenle insanoğlu, fosil kökenli enerji üretim ve kullanımından kaynaklanan çevresel olumsuzlukları ve fosil kaynakların kısıtlılığı gibi noktaları göz önünde bulundurduğunda, çevresel olumsuzlukları az olan ve kaynak kısıtlılığı göstermeyen yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek zorundadır. Tüm dünyada birçok ülkede hem mevcut olan kaynaklardan yararlanarak tükenme sürecini yavaşlatmak, hem de yeni enerji kaynaklarından yararlanılmak amacıyla yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu enerji kaynaklarının en önemlilerinden birisi de biyokütleden biyogaz üretimidir.

Biyogaz hayvan gübreleri ve bitkisel atıklar olmak üzere, her türlü organik materyalin havasız koşullarda fermantasyonu sonucu elde edilen, bileşiminde metan ve karbondioksit olan bir gaz karışımıdır. Biyogaz diğer enerji türlerine göre temiz, ısıl değeri yüksek olan bir enerji kaynağıdır. Üretiminden sonra geriye kalan atıklar

tarımda kullanılabilir yüksek kaliteli organik gübre haline dönüşmektedir. Dünyada özellikle kırsal kesimlerde yoğun talep gören biyogaz üretimi ile tarımsal atıklar ve hayvan gübrelerinin değerlendirilmesi ve atıkların bu şekilde kontrol altına alınması temiz ve sağlıklı bir çevre için önem taşımaktadır [3].

Ülkemizde tarım ve hayvancılık önemli ekonomik faaliyetler arasında olmasına rağmen ülkenin temel enerji gereksiniminin çok büyük bir bölümü dış ülkelerden alınan doğalgaz ve elektrikten karşılanırken çok küçük bir bölümü ülke kaynaklarından sağlanmaktadır. Ülkemizde 1990 yılında 41,6 Mtep olan nihai enerji tüketimi, 2004 yılında 69,0 Mtep, 2006 yılında 77,4 Mtep'e ulaşmış ve 2010 yılında ise 105,0 Mtep'e ulaşması beklenmektedir. Türkiye bu enerji tüketiminin ancak % 27'sini yerli kaynaklardan karşılayabilmektedir. Türkiye'nin enerji tüketimindeki dışa bağımlılığı 2010 yılında % 73 düzeyine ulaşmıştır. Gelecek diğer yıllarda enerji tüketimimizin % 5'i aşacak oranda olması beklenmektedir [4,5].

Ülkemiz hayvan gübresi ve tarımsal atık bakımından büyük bir potansiyele sahip olmakla beraber bu atıklardan gerektiği gibi yararlanılmamaktadır. Geçtiğimiz yıllarda çiftlik kapasitelerinde ve dolayısıyla gübre miktarlarında büyük artışlar olmuştur. Türkiye'de inek, koyun ve kümes hayvanları sayıları yaklaşık olarak sırasıyla 11, 30 ve 350 milyondur. Toplam atık miktarı ise yaklaşık 150 milyon ton'dur. Bu atıklar ya doğrudan yakılmakta ya da çevreye gelişigüzel atılmaktadır. Az bir kısmı ise tarımsal alanlarda gübre olarak kullanılmakta ve içerdiği enfeksiyon etkenleri ile insan ve hayvan sağlığını tehdit etmektedir. Ülkemizin mevcut biyoatık potansiyelini değerlendirmek ve özellikle kırsal kesimlerde meydana gelen hayvansal gübrelerin biyogaz üretiminde kullanılmasını yaygınlaştırmak ve bu tür atıkları çevre sağlığı açısından denetim altına almak zorunluluk arz etmektedir. Bu sebeple kabul edilebilir en etkili çözüm yöntemlerinden biri, biyokütle-enerji dönüşüm sistemleridir. Bu sistemlerle, atıklardan, hem temiz enerji hem de besin değeri yüksek organik gübre elde edilebilir [3,6].

Bu çalışmada, Balıkesir iline ait tavuk ve büyükbaş hayvan atıklarından biyogaz ve hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. Ayrıca süt işlendikten sonra oluşan atık sulardan biyogaz ve hidrojen üretim miktarları belirlenmiştir.

1.1 Dünyada ve Türkiye’de Biyogaz

Biyogaz kullanımının tarihçesi Asurlular’a dayanmaktadır. Asurlular ve daha sonra İnanlılar banyo ısıtılmasında biyogazı kullanmışlardır. 17. yüzyılda Jan Baptista Van Helmont, organik maddelerin bozunumuyla gaz oluştuğunu, 1776’da Alessandra Volta organik maddelerin bozunma hızı ile yanıcı gaz miktarı arasında bir paralellik olduğunu ortaya koymuştur. 1804-1810 yıllarında Sir Humphry Davy sığır gübresinin anaerobik fermantasyonu sonucu oluşan gazların içerisinde metan gazı varlığını ispatlamıştır. 1821 yılında Avagadro CH₄’ü metanın simgesi olarak açıklamıştır. Bechamp ve Popoff, metan oluşumuna bakterilerin sebep olduğunu bildirmişlerdir. 1884’de Pasteur at gübresinden biyogaz elde etmiş ve bu gazı Paris caddelerinin aydınlatılmasında kullanmıştır. Biyogazın ticari değeri, 1895’de İngiltere’de foseptikten elde edilen gazın ışıklandırılmada kullanılmasıyla anlaşılmıştır [7,8,9].

İlk biyogaz tesisi, Hindistan’ın Bombay kentinde 1859 yılında kurulmuştur. 1906 yılında Almanya lağım sularını ilk defa biyogaz üretiminde kullanmıştır. 1911 yılında İngiltere’nin Birmingham şehrinde, biyogaz elektrik ve ısı eldesi amacıyla kullanılmıştır. 1930’lu yıllarda Buswell ve arkadaşları anaerobik bakterileri tanımlayarak, metan üretimi için gereken uygun şartları bildirmişlerdir. 1955-1972 yılları arası petrol fiyatlarının düşmesi biyogaza olan ilgiyi azaltmıştır. Ancak 1974’de yaşanan petrol krizinin ardından enerji fiyatlarının yükselmesi biyogaz konusunu tekrar gündeme getirmiştir [3,9,10].

Hindistan’ da toplam nüfusun % 70’i, Çin’de ise % 80’i kırsal bölgelerde yaşamaktadır. Dolayısıyla her iki ülkede de kırsal kesim biyogaz reaktörleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Çin’de ilk biyogaz tesisi 1936’da, Hindistan’da ilk deneysel tesis 1946’da kurulmuştur. Fakat Hindistan’da bu çalışmaların başlangıcı 1939’a uzanmaktadır [8]. Biyogaz üretiminde Çin’de domuz atıkları önemli rol oynarken, kırsal kesim ailelerinin % 59-80’inin kendi sığırlarına sahip olduğu Hindistan’da, sığır atıkları ön planda tutulmuştur. Hindistan’da çiftlik tipi tesislerin kurulumu 1974 yılında başlatılmıştır. 1981 yılında başlatılan Ulusal Biyogaz Kalkınma Programına kadar yaklaşık 80 bin biyogaz tesisi varken, 10 yıl içinde 1.67 milyon

rakamına ulaşmıştır. Çin'de 11-13 milyon aile tipi biyogaz tesisinden yılda yaklaşık 3.3 giga-m³ biyogaz elde edilmektedir. AB ülkelerinde, Çin ve Hindistan'ın aksine orta ve büyük ölçekli tesisler daha çok tercih edilmektedir. Özellikle Danimarka'da merkezi büyük ölçekli biyogaz tesisleri ön plandadır. 20 adet merkezi ve 35 adet orta ve büyük ölçekli çiftlik tipi sistemlerden elde edilen enerji yıllık 2.6 PJ'dur ve toplam hayvansal atıkların % 3'ü değerlendirilmektedir [10]. Almanya'da 3 yıl içerisinde 58 adet biyogaz tesisi kurulmuş ve aynı yıllar içerisinde Avrupa ülkelerindeki tesis sayısı da 300'ü bulmuştur. 1985- 1990 yılları arasında biyogaz tesisi yapımı yavaşlamıştır. 1990 yılından itibaren özellikle Almanya' da enerji yasasında ki değişiklikler, kofermentasyon teknolojisindeki gelişmeler, gaz motoru ve jeneratörün kolay kullanımı, H₂S'nin gaz içerisinde kolay temizlenebilmesi biyogaz sistemlerinin tekrar gündeme gelmesine yardımcı olmuştur [9].

Türkiye tarım ve hayvancılık ülkesidir. Türkiye'de biyogaz çalışmaları 1957 yılında Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü'nde başlamıştır. O yıllarda son derece hevesli bir kadro bu iş için çalışmış, daha sonra 1963-1969 yılları arasında Eskişehir Bölge Topraksu Araştırma Enstitüsü'nde olay ilerlemiştir [7]. Biyogaz üretimi ile ilgili en yoğun çalışmalar 1980-1986 yılları arasında Merkez Topraksu Araştırma Enstitüsü'nde yürütülmüş ve biyogaz üretimi ile ilgili birçok temel bulgu elde edilmiştir. Aynı zamanda, yapılan araştırma, uygulama, eğitim ve yayım çalışmaları başarılı sonuçlar vermiş, kamuoyunun ilgisi çekilmiş ve önemli düzeyde bilgi birikimi sağlanmıştır. Söz konusu Enstitü'de kurulan biyogaz laboratuvarlarında birçok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda sığır, koyun, tavuk gübrelere ve bunların karışımlarından elde edilebilecek biyogaz verimleri araştırılmıştır. Araştırma fermentör sıcaklığı 30 °C'de sabit tutulan 1 m³ kapasiteli prototip biyogaz tesislerinde yürütülmüş ve en yüksek biyogaz verimi tavuk gübresinden elde edilmiştir. Tavuk gübresinin karışıma girdiği deneylerde biyogaz üretimi artmıştır. Başka bir çalışmada Ankara koşullarında 12 m³ kapasiteli bir biyogaz tesisinde sığır gübresinin biyogaz verimi araştırılmıştır. Araştırma sabit kubbeli bir biyogaz tesisinde yürütülmüştür. Fermentör sıcaklığı 9 °C'de biyogaz verimi 1.4 m³/gün, 20 °C'de 5.9 m³/gün olarak bulunmuştur. Yine başka bir çalışmada 12 m³ kapasiteli biyogaz tesisinde tavuk gübresinin biyogaz verimi incelenmiştir. Fermentör sıcaklığı

5-19 °C arasında tutulmuştur. Tesisten 10 °C'de 2.4 m³/gün, 15 °C'de 4.8 m³/gün ve 19 °C'de 6.9 m³/gün biyogaz elde edilmiştir [11].

Biyogaz üretimi konusunda yine 1980-1986 yılları arasındaki dönemde, her ile 3 adet, bölge merkezlerinde ise 5 adet biyogaz tesislerinin yapılması planlanmış ve bu tesislerin çoğu işletmeye açılmıştır. Diğer taraftan, kendi olanakları ile biyogaz tesisi kurmak isteyen kişi ve kuruluşlara kredi ve teknik yardım olanağı sağlanmıştır. Fakat ne yazık ki tesis inşaatı konusunda yeterli eğitimin sağlanamaması, tesis sahiplerinin teknik bilgi yetersizliği ve işletmecilerin danışman bir kuruluş bulamamalarından dolayı tesislerin birçoğu işletmeye alınamamıştır [11].

2002 yılı itibariyle yerel yönetimle de bu konuya ilgi duymaya başlamıştır. Türkiye'de biyogaz tesislerinin kurulması için uluslararası firmaların ilgisi yüksektir. 2004 yılında önceliğin tavuk çiftliklerinde olmak üzere diğer büyükbaş ve küçükbaş hayvan çiftliklerinin de bu konuya önem verecekleri öngörülmektedir. Yapılan çeşitli değerlendirmeler sonucunda Türkiye biyogaz potansiyelinin 2,5-4 milyar m³ (yaklaşık 25 milyon kWh) olduğu belirtilmektedir [7].

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Biyogaz Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Mahanta ve arkadaşları [12] yaptıkları çalışmada; bir biyogaz reaktörünün gaz üretim hızına, sıcaklık ve toplam katı konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Kesikli reaktörlerde, sıcaklık kontrolü yapılarak gaz üretimi hızı çalışılmıştır. Toplam katı konsantrasyonları % 2.5, % 8 ve % 12.5 olan sığır dışkısı-su karışımlarıyla çalışmışlardır. Reaktörlerin 30 °C, 35 °C, 40 °C ve 45 °C sabit sıcaklıklarda olması sağlanmış ve haftalık pH ölçümleri yapılmıştır. Yapılan çalışma, 35 °C sıcaklıkta ve % 8 katı konsantrasyonunun olduğu koşullarda gaz üretiminin daha fazla olduğunu göstermiştir.

Ghally [13] yaptığı çalışmada; peyniraltı suyu ve gübre karışımında iki fazlı üreteç kullanmıştır. 25 °C ve 35 °C sıcaklıkta 10, 15 ve 20 gün bekleme sürelerinde çalışmıştır. Peyniraltı suyu, pH kontrollü ve kontrolsüz olarak denemeye alınmıştır. Sonuçta, en fazla gaz üretimini pH kontrollü deneylerden elde etmiştir. Sıcaklıkla biyogaz üretiminin arttığını, ancak metan oranının % 60 civarında seyrettiğini ve bu oranda fazla bir değişikliğin olmadığını gözlemlemiştir. Deneyler sonucunda, 25 °C sıcaklıkta ve 10 günlük bekleme süresinde en fazla biyogaz üretimi gram organik kuru madde başına 83.7 litre biyogaz, 35 °C sıcaklıkta ise 156.55 litre biyogaz olarak bulunmuştur.

Karim ve arkadaşları [14] yapmış oldukları çalışmada; karıştırma şeklinin biyogaz üretimine etkisini incelemişlerdir. Toplam katı madde (TKM) derişimlerinin % 5, % 10 ve % 15 olduğu halleri kullanarak 3 set deney yapmışlardır. Deneyler 35 °C sıcaklıkta 3.73 litre çalışma hacimli laboratuvar ölçekli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Hidrolik bekletme süresi (HBS) 16.2 gün olarak ayarlanmıştır. TKM miktarları % 5, % 10 ve % 15 iken sırasıyla 3.1, 6.2 ve 9.3 gTKM/L.gün

yükleme hızlarında çalışmışlardır. Sonuçlara bakıldığında TKM % 5 iken karıştırmanın karıştırılmayan deneyle benzerlikler gösterdiğini, biyogaz üretim hızının 0.84-0.94 L/L.gün arasında olduğunu ve metan içeriğinin 0.26-0.31 L CH₄/g UKM_{eklenen} bulunduğunu bildirmişlerdir. Benzerliğin sebebini düşük katı derişimlerinde üretilen gazın yeterli karışımı sağlaması olarak açıklamışlardır. Toplam katı oranının % 10 olduğu deneylerde karıştırmanın büyük ölçüde etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu deneylerde, çamur sirkülasyonu ile yapılan karıştırmada % 29, çark ile yapılan karıştırmada % 22 ve biyogaz sirkülasyonu ile yapılan karıştırmada % 15 daha fazla gaz üretimi olduğunu bildirmişlerdir.

Magbanua Jr. ve arkadaşları [15] yaptıkları çalışmada; domuz ve kümes hayvanları atıklarından anaerobik sindirim yoluyla biyogaz üretimini araştırmışlardır. 125 mL serum şişeleri kullanarak, 35±2 °C sıcaklıkta 133 güne varan bekleme sürelerinde çalışmışlardır. Çalışmada kullanılan elenmiş domuz atığı 3380±120 mg/L eriyebilir kimyasal oksijen ihtiyacı (EKOİ), 9750 mg/L toplam katı madde (TKM), 9400±1000 mg/L uçucu katı madde (UKM), 6300±600 mg/L toplam askıda katı madde (TAKM) ve 6100±600 mg/L uçucu askıda katı madde (UAKM) içermektedir. Elenmiş kümes hayvanı atığı ise 7810±100 mg/L EKOİ, 17400 mg/L TKM, 14600±1500 mg/L UKM, 14600±1500 mg/L TAKM ve 12500±1300 mg/L UAKM içermektedir. Sonuç olarak, bu iki atığın birlikte sindirim için uygun olduklarını ve birlikte kullanıldıklarında biyogaz ve metan üretiminde artış sağlandığını bildirmişlerdir. Her iki atığın birlikte kullanımı ile tek başlarına kullanımı kıyaslandığında, biyogaz üretiminde yaklaşık olarak 200±30 mg/L UKM _{giderilen} bir artış, metan üretiminde ise 130±20 mg/L UKM _{giderilen} olduğunu bildirmişlerdir.

Kalyuzhnyi ve arkadaşları [16] yaptıkları çalışmada; yukarı akışkanlı çamur reaktöründe (YAÇR) sığır, tavuk ve domuz gübrelerinin arıtımını incelemişlerdir. Deney 35 °C sıcaklıkta ve mezofilik şartlarda hiçbir karıştırma ve geri dönüşüm işlemi olmadan hidrolik bekletme süresi (HBS) 1 gün olarak yapılmıştır. Organik madde yükleme hızları sırasıyla sığır için 6 g KOİ/l, tavuk ve domuz gübresi için ise 12 g KOİ/l 'dir. Bu şartlarda KOİ azalması sığır gübresi için % 42, tavuk ve domuz gübresi için % 75 olmuştur. Deney sonunda sığır gübresinden % 41.5 KOİ azalması

ile % 86 oranında metan, domuz gübresinden % 77 KOİ azalması ile % 77 oranında metan, tavuk gübresinden ise % 75 KOİ azalması ile % 79 oranında metan gazı elde edilmiştir. Bu değerlere göre biyogaz üretimi için en uygun gübrenin sığır gübresi olduğu söylenebilir.

Castrillon ve arkadaşları [17] yaptıkları çalışmada; yukarı akışkanlı çamur reaktöründe sığır gübresinin havasız arıtımını incelemişlerdir. Deney, 55 °C sıcaklıkta termofilik şartlarda sığır gübresinin 1mm'lik filtreden geçirilerek 22.5, 16, 10.6, 8.9, 7.3 olmak üzere farklı hidrolik bekletme sürelerinde (HBS) gerçekleştirilmiştir. Termofilik arıtım için çalışmada kullanılan gübrenin kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 33.382 ile 45.513 mgO/l arasında olduğu ve en yüksek KOİ değerinin 22.5 gün HBS için % 79.7 olduğu görülmüştür. Daha önce yapılan mezofilik arıtım deneyi ile karşılaştırıldığında KOİ değişiminin mezofilik ortamda daha fazla olduğu görülmüştür. Sonuç olarak mezofilik arıtımın daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir.

Bujoczek ve arkadaşları [18] yapmış oldukları çalışmada; yüksek katı içerikli tavuk gübresinin havasız arıtımını incelemişlerdir. Deney, 35 °C sıcaklıkta, 160 mL şişelerde, 119 gün bekletme sürelerinde gerçekleşmiştir. % 21.7 toplam katı içeriğine sahip taze gübre ile % 5 ve % 21.7 katı oranlarında iki çeşit aşı karıştırılmıştır. Aşı olarak taze gübrenin bir çukurda 6 ay bekletilmesiyle oluşan gübre ve havasız arıtım çamuru kullanmışlardır. Çalışmanın sonucunda % 10.3 katı oranının en uygun olduğu havasız arıtma çamurunun 6 ay bekletilerek elde edilen tavuk gübresinden daha iyi bir aşı olduğu belirlenmiştir. Denemeler içerisinde en fazla sindirimin (473 mL CH₄/g UKM) % 40 taze gübre, % 60 havasız arıtım çamuru karışımından (% 10.3'lük katı oranında) elde edildiği belirlenmiştir. Serbest amonyağın 250 mg/L üzerindeki değerlerinde metan üretiminin durduğu gözlenmiştir. Sadece taze gübre kullanılan deneylerde metan üretimi (548 mL CH₄/g UKM_{giderilen}) bakımından en uygun karışımın % 5 katı oranına seyreltilen karışım olduğu bildirilmiştir.

Satyanarayan ve arkadaşları [19] yaptıkları çalışmada; sığır gübresi ve hardal yağı küspesini değişik oranlarda karıştırarak biyogaz üretimini incelemişlerdir. Sığır

gübresine, hardal yağı küspesini % 0, 10, 15, 20, 25 ve 30 oranlarında ilave ederek oluşan biyogaz miktarlarını sırasıyla 222, 239, 261, 287, 310 ve 329 m³/ton UKM olarak ölçmüşlerdir. En yüksek biyogaz üretiminin % 30 hardal yağı küspesi eklenmesiyle oluştuğunu ve üretilen biyogazın metan içeriğinin % 61 olduğunu belirtmişlerdir.

Singh ve arkadaşları [20] yaptıkları çalışmada; sığır gübresinden farklı katı konsantrasyonlarında biyogaz elde eden, günlük 25 g/L beslemeli çürütücülerde, 20 günde, 30 °C sıcaklıkta metan gazı üretimini ve verimini ölçmüşlerdir. Toplam katı madde miktarı (TKM) % 9 olan katı atıktan metan gazı üretimini 620 mL, verimini ise 163 m³/ton UKM ölçmüşlerdir. TKM % 2.25 olan katı atıktan metan gazı üretimini 140 mL, verimini ise 37 m³/ton UKM ölçmüşlerdir.

Anozie ve arkadaşları [21] yaptıkları çalışmada; 58 cm eninde, 106 cm uzunluğunda 280 litrelik pilot ölçekli kesikli biyogaz reaktörü kurarak, 40 günlük bekleme süresinde dört farklı atıktan biyogaz üretimini incelemişlerdir. Deneylerde reaktör hacminin yarısı kullanılmıştır. Atık olarak tavuk dışkısı, mısır sapı, sığır dışkısı ve bunların aynı miktarlarda karışımı kullanılmıştır. Her nemli atıktan 48.9 g alınarak 1:1 oranında suyla karıştırarak besleme yapılmıştır. Günlük ortalama gaz üretimi en fazla (137 litre) tavuk dışkisından, en az ise (16.38 litre) mısır sapından elde edilmiştir. Sığır dışkisından günlük ortalama 17.78 litre, karışımından 18.16 litre biyogaz elde edilmiştir. Üretim, tavuk dışkisından 2. günde, mısır sapından 6. günde, sığır dışkisından 3. günde başlamıştır. Reaktörün pH değeri 6.7-7.4 arasında, sıcaklığı ise 25-29 °C arasında değişmiştir. Üretilen biyogazın metan değeri % 60 oranında hesaplanmıştır.

Callaghan ve arkadaşları [22] yaptıkları çalışmada; sığır gübresine değişik oranlarda sebze-meyve atıkları ve tavuk gübresi karıştırarak havasız arıtımını incelemişlerdir. Deneylere başlamadan sebze ve meyve atıklarını % 10'a (ağırlık/hacim), tavuk gübresini % 15'e (ağırlık/hacim), sığır gübresini ise % 7.6'a (ağırlık/hacim) seyreltmışlerdir. Reaktör hacmi 18 litre ve çalışma sıcaklığı 35 °C seçilmiştir. Bekletme süresi 21 gün, organik yükleme hızı ise 3.19-5.01 kg UKM/m³ gün arasında tutulmuştur. Sığır gübresi yalnız olarak 4 ay süresince çalışılmış, daha

sonra tüm karışım oranlarında 28' er gün çalışılmıştır. Sığır gübresi ve sebze-meyve atıkları karışımında, sebze-meyve atıklarının karışımında ki oranı % 20'den % 50'ye çıkarılınca; metan miktarı 0.23 m³ CH₄/kg UKM_{eklenen} den 0.45 m³ CH₄/kg UKM_{eklene}'e çıkmıştır. Bu etki UKM giderimin de önemsiz derecede azalmaya neden olmuştur. Sığır gübresi ve tavuk gübresi karışımında ki tavuk gübresi oranı arttıkça hem metan üretiminde hem de UKM giderimin de azalma görülmüştür. Bunun sebebi olarak amonyak (NH₃) zehirlenmesi gösterilmiştir.

Demirer ve arkadaşları [23] yaptıkları çalışmada; peynir altı suyunun anaerobik arıtımını incelemişlerdir. Çalışma 35 °C sıcaklıkta ve 68 gün bekleme süresinde cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, ortalama 1 litre peynir altı suyundan 23.4 litre biyogaz üretilebileceğini bildirmişlerdir. Üretilen biyogazın metan içeriğinin % 77±5 olduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmada 1 litre kümes hayvanı atık suyundan 35 °C sıcaklıkta, 70 günlük bekleme süresinde, % 78±3 metan içeriğine sahip 33.5 litre biyogaz üretilebileceğini bildirmişlerdir.

Ergüder ve arkadaşları [24] yaptıkları çalışmada; tek ve iki kademeli yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik (YAÇYA) reaktör kullanarak peynir altı suyunun anaerobik arıtımını ve biyogaz üretim potansiyelini incelemişlerdir. KOİ konsantrasyonu, hidrolik bekleme süresi ve organik yükleme hızlarının sistem verimine olan etkilerini araştırmışlardır. Başlangıçtaki KOİ konsantrasyonunun 42,7-55,1 g/L olduğu değerlerde (peynir altı suyu pH'ı 3,92), hidrolik bekletme süreleri 2-3 gün tutularak % 95-97 oranında KOİ giderimi sağlamışlardır. Sonuç olarak % 72-82 oranında metan içeriğine sahip biyogaz üretmeyi başarmışlardır (424 mL CH₄/gKOİ).

Kalyuzhnyi ve arkadaşları [25] yapmış oldukları çalışmada; tavuk dışkısının sıvı kısmının yukarı akışkanlı reaktörlerde havasız arıtımını incelemişlerdir. Bunun için 35 °C'de 2 litre ve 6 litre laboratuvar ölçekli iki yukarı akışkanlı reaktör kullanmışlardır. Aşı olarak tanecikli çamur kullanmışlardır. Reaktöre besleme yapılmadan önce atığa 1-2 gün 18-20 °C'de asitleştirme işlemi uygulanmıştır. Başlangıç KOİ değerleri 10.5-20 g/L arası değerlerle, uçucu yağ asitleri derişimi 3.9-6.7 g KOİ/L arasında değerlerle ve pH değerleri 6.2-7.1 arasında olacak şekilde

deneyler yapılmıştır. Başlangıçta ki organik yükleme hızı 1 g KOİ/L.gün⁻¹ olarak belirlenmiş ve kademeli olarak 11-12 g KOİ/L.gün⁻¹ arasındaki değerlere arttırılmıştır. Bu organik yükleme hızlarında 1-2 gün arası bekleme sürelerinde çalışmışlardır. Deneyler sonucunda en yüksek gaz üretimleri 2 litrelik reaktörde (3.59 L gaz/ 1.gün⁻¹), 12.07 g KOİ/L.gün⁻¹ yükleme hızında, 0.87 gün bekleme süresinde, 6 litrelik reaktörde (3.51 L gaz/1.gün⁻¹), 11.05 g KOİ/L.gün⁻¹ yükleme hızında, 1.81 gün bekleme süresinde gerçekleşmiştir. En yüksek KOİ giderimi 2 litrelik reaktörde (% 91), 5.97 g KOİ/L.gün⁻¹ yükleme hızında, 3.35 gün bekleme süresinde, 6 litrelik reaktörde ise 5.52 g KOİ/L.g⁻¹ yükleme hızında, 3.62 gün bekleme süresinde gerçekleşmiştir. Tüm deneylerde üretilen gazda ki metan içeriği % 78-82 arasında değişmektedir. Her iki reaktörde de organik yükleme hızı arttıkça KOİ giderimi azalırken oluşan gaz miktarı artmaktadır.

Lacalle ve arkadaşları [26] yaptıkları çalışmada; mezbaha atıklarını kullanarak metanlaştırma işlemini kesikli-beslemeli bir reaktörde 35 °C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Düşük yükleme hızı (1.05 g UKM/L/gün) ve yüksek alıkonma süresine (125 gün) rağmen, % 70 metan oranıyla (2.3 L/L reaktör.gün) biyogaz üretmeyi başarmışlardır.

Budiyono ve arkadaşları [27] yapmış oldukları çalışmada; sığır gübresinden biyogaz üretimini arttırmak için aşı olarak hayvanın işkembe sıvısını kullanmışlardır. 400 mL'lik biyosindireçler kullanarak bir dizi deney yapmışlardır. Her bir sindireçe başlangıçta 100 g taze sığır gübresi koyarak, çeşme suyu ve işkembe sıvısı ile karıştırmışlardır. Sırasıyla 1:1:0, 1:0.75:0.25, 1:0.5:0.5, 1:0.25:0.75 ve 1:0:1 (% 0; 12.5; 25; 37.5; 50 ve 100 oranlarıyla işkembeye uygun şekilde sırasıyla) karıştırılarak karışım oranları uygulanmış ve toplam katı madde içerikleri % 2.6, 4.6, 6.2, 7.4, 9.2, 12.3 ve 18.4'dür. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar sıvı işkembenin biyogaz üretimini arttırdığını göstermiştir. Biyogaz üretimi için en iyi performans, işkembe ve katı madde oranlarının sırasıyla % 25-50 ve 7.4 ve % 9.2 olduğu aralıkta sağlanmıştır. İşkembe içeriğinin arttırılmasının biyogaz üretimini arttırdığı gözlemlenmiştir.

Bodick ve arkadaşları [28] yaptıkları çalışmada; yemek atıklarından biyogaz üretimini incelemişlerdir. Laboratuvar ölçekli bir anaerobik reaktörde 37-38 °C sıcaklıkta çalışmışlardır. Başlangıç değerleri: toplam askıda katı madde (TAKM) 13.7 g/L, uçucu askıda katı madde (UAKM) % 54 ve pH 7.18 olarak ölçülmüştür. Reaktör yükleme hızının artmasına bağlı olarak biyogaz üretiminin arttığını gözlemlemişlerdir. En yüksek biyogaz üretimine (55.4 L/gün) 147. gün ve 3 kg UAKM/m³.gün yükleme hızında ulaşmışlardır. Üretilen biyogazın metan konsantrasyonu % 52.5 olarak ölçülmüştür.

Mackie ve Bryant [29] yaptıkları çalışmada; metan oluşumunu incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada yarı-sürekli beslemeli, karıştırmalı ve 3-1 çalışma hacminde bir fermantör kullanarak sığır gübresinden metan oluşumunu araştırmışlardır. Sindirme işlemini mezofilik ve termofilik olarak gerçekleştirmişlerdir. 3, 6, 9 ve 12 g/UKM yükleme hızlarında CH₄ üretiminin sırasıyla % 11.8, 18.3, 61.9 ve 84.5 olduğunu bildirmişlerdir. CH₄ üretimi, termofilik şartlarda mezofilik şartlara göre daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca enerji açısından kıyaslandığında yine termofilik şartlardaki CH₄ üretimi (7.4, 18.3, 72.9 ve 107.3 kJ.gün) mezofilik şartlara göre daha yüksek bulunmuştur. Organik yükleme hızının artması ve bekleme zamanının azalmasıyla birlikte, mezofilik sindireçteki CH₄ üretimi termofilik sindirece göre daha hızlı azalmıştır.

Mashad ve Zhang [30] yaptıkları çalışmada; inek gübresi ve yemek atıklarının mezofilik şartlarda 1 litre anaerobik reaktörlerde havasız sindirimini uygulayarak biyogaz üretimini araştırmışlardır. Sindirme işlemini, elekten geçirilmiş gübre, elenmemiş (iri taneli) gübre, yemek atıklarına ve bunların değişik oranlarda karışımlarına uygulamışlardır. İlk karışım, uçucu katı madde (UKM) oranına bağlı olarak, % 32 yemek atığı ve % 68 elenmemiş inek gübresi içermektedir. 2. karışım ise % 48 yemek atığı ve % 52 elenmemiş inek gübresi içermektedir. Gübre, yemek atığı ve karışımları için başlangıçtaki organik yüklemeler sırasıyla 5, 2 ve 3 g/UKM olarak alınmıştır. Deneyler 30 günlük bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. 30 günün sonunda biyogaz üretimleri sırasıyla 302, 228 ve 241 L/kg UKM olarak elde edilmiştir. Sürecin 20. gününde ise biyogaz verimleri yaklaşık olarak sırasıyla % 93, % 87 ve % 90 olarak elde edilmiştir. Metan içerikleri ise sırasıyla % 69, % 57 ve %

66 olarak bulunmuştur. Yemek atığından 30 günlük bekleme süresi sonunda metan üretimi 353 L/kg UKM olarak bulunmuştur. % 68/32 ve % 52/48 karışımlarda ki metan üretimleri ise sırasıyla 282 ve 311 L/kg UKM olarak elde edilmiştir. 20 günden sonraki üretim ise yaklaşık olarak sırasıyla % 90 ve % 95 olarak bulunmuştur. Bu yüzden anaerobik sindirim süreçlerinde hidrolik bekleme süresinin (HBS) 20 gün olarak alınmasını tavsiye etmişlerdir. Ortalama metan içeriklerini birinci karışım için % 62, ikinci karışım için ise % 59 bulmuşlardır. Sonuç olarak, gübreye belli oranlarda yemek atığının ilave edilmesiyle 20 günlük süreçlerde metan üretiminin arttığını bildirmişlerdir.

Pirgün ve Başbüyük [31] yaptıkları çalışmada; atık kâğıttan kâğıt üretimi yapan bir fabrikanın atıksularının mezofilik şartlarda anaerobik arıtımını incelemişlerdir. Yukarı akışlı mezofilik anaerobik filtre kullanarak, 1 ile 8 kg KOİ/m³.gün organik yükleme değerlerinde filtrenin verimli olduğunu gözlemlemişlerdir. Gerçekleştirilen organik yüklemeler sonucunda pH ve amonyak azotu değerlerinin reaktör çalışma şartlarını etkilemediği görülmüştür. KOİ giderim verimi yapılan tüm organik yüklemelerde % 70-85 değerleri arasında değişmiş ve artan organik yükleme azalmıştır.

Sözer ve Yıldız [32] yaptıkları çalışmada; peyniraltı suyu ve sığır gübresini çeşitli oranlarda karıştırarak biyogaz üretim verimlerini incelemişlerdir. Deneyleti sürekli akışlı laboratuvar tipi biyogaz reaktörlerinde, 15 günlük bekleme süresinde ve 37 °C sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Sığır gübresine çeşme suyu ilave edilerek organik katı madde oranının peynir altı suyununkiyle eşit olması sağlanmıştır. Deneyletlerde saf sığır gübresi, sığır gübresine % 5, 10, 20, 40, 50 ve 75 oranlarında peynir altı suyu ilave edilmiş karışımlar kullanılmıştır. Deneyletler sonucunda en yüksek biyogaz üretimini % 50 peynir altı suyu, % 50 sığır gübresi karışımından 25,47 litre/gün olarak elde etmişlerdir.

Sivanesan ve arkadaşları [33] yaptıkları çalışmada; kentsel katı atık ve evsel atık suyu kullanarak biyogaz üretimini incelemişlerdir. Reaktör, 25 günlük bekleme süresinde ve 26-36 °C arasında değişen sıcaklıklarda işletmeye alınmıştır. Sindireç farklı organik yükleme hızlarında (0.5, 1.0, 2.3, 2.9, 3.5 ve 4.3 kg UKM/m³) günlük

olarak çalıştırılmıştır. En yüksek biyogaz üretimi ($0.36 \text{ m}^3/\text{kg UKM}_{\text{eklenen}}$) en uygun olan organik yükleme hızında ($2.9 \text{ kg UKM}/\text{m}^3/\text{gün}$) oluşmuştur. Yine bu organik yükleme hızında en fazla toplam katı madde giderimi (TKM) % 87.6, uçucu madde giderimi (UKM) % 88.1 ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi (KOİ) % 89.3 olarak elde etmişlerdir. Tüm anaerobik süreç boyunca üretilen biyogazın metan değeri % 68-72 değerleri arasında olmuştur.

İşçen ve arkadaşları [34] yaptıkları çalışmada; Eskişehir'de bulunan kek üretimi, peynir yapımı ve şeker pancarı melası alkol damıtımı olmak üzere üç endüstriyel atık suyun anaerobik arıtımını ve metan üretim potansiyelini araştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda anaerobik metan üretimi kek atık suyu için $1062 \text{ mL CH}_4/\text{g KOİ}$ ($12.7 \text{ L CH}_4/\text{L atık su}$), peynir altı suyu için $366 \text{ mL CH}_4/\text{g KOİ}$ ($10.98 \text{ L CH}_4/\text{L atık su}$), alkol damıtım atık suyu için ise $222 \text{ mL CH}_4/\text{g KOİ}$ ($6 \text{ L CH}_4/\text{L atık su}$) olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak çalışılan bütün atık sular için anaerobik arıtımın mümkün olduğunu ve üretilen biyogazın yüksek metan içeriğine sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Alvarez ve Liden [35] yaptıkları çalışmada; biyogaz üretiminde organik yükleme hızının ve atık konsantrasyonunun etkilerini incelemişlerdir. Laboratuvar ölçekli deneylerde lama, koyun ve inek atıklarını kullanarak mezofilik şartlarda çalışmışlardır. Çalışmaların sonucunda bu atıkların biyogaz üretimi için uygun olduklarını bildirmişlerdir. En yüksek organik yükleme hızı 4 ve $6 \text{ kg UKM m}^3/\text{gün}$ olarak bulunmuştur. Metan üretimini $0.07-0.14 \text{ m}^3/\text{kg UKM}_{\text{eklenen}}$ olarak hesaplamışlar ve biyogaz içindeki metan oranının % 47-55 arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Saev ve arkadaşları [36] yaptıkları çalışmada; sığır gübresi ve atık domatesleri karıştırarak anaerobik sindirim yöntemiyle biyogaz üretimini incelemişlerdir. Çalışma hacmi 2 dm^3 olan silindirik şekilli anaerobik reaktörler ile mezofilik şartlarda ve 20 günlük bekleme süresinde çalışmışlardır. Deney sonucunda ortalama gaz üretiminin $220 \text{ dm}^3 \text{ kg UKM}_{\text{eklenen}}$ olduğunu bildirmişlerdir. Maksimum metan verimliliğini ise % 80 sığır gübresi ile % 20 atık domates karışımında ve $2.9 \text{ kg UKM} / \text{m}^3/\text{g}$ organik yükleme hızında sağlamışlardır.

Ojolo ve arkadaşları [37] yaptıkları çalışmada; sığır gübresi, mutfak atıkları ve kümes hayvanı atıklarını kullanarak biyogaz üretimini incelemişlerdir. Her bir atıktan 3 kg alarak 9 litre su ile seyreltilmişler ve ortalama 30.5 °C sıcaklıkta, 40 gün bekleme süresinde çalışmışlardır. Kümes hayvanları gübresi ve sığır gübresinin bulunduğu reaktörlerde gaz üretimi 7. günde başlamış ve 14. günde maksimum değere ulaşmıştır. Mutfak atıklarının bulunduğu reaktörde ise gaz üretimi 8. günde başlamış ve 14. günde maksimum değere ulaşmıştır. Kümes hayvanları gübresi, sığır gübresi ve mutfak atıklarından üretilen ortalama biyogaz miktarlarının sırasıyla 0.318, 0.230 ve 0.143 L/gün olduğunu bildirmişlerdir.

Anjan ve arkadaşları [38] yaptıkları çalışmada; sığır gübresinin çürütülmüş çamur ile aşılmasının biyogaz üretimine etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında 40 kg sığır gübresi ile % 10'u çürütülmüş çamur olan 40 kg sığır gübresini karşılaştırmışlardır. Çürütülmüş çamur kaynağı olarak 20-23 °C sıcaklıklar arasında 15 hafta boyunca sürdürülen biyogaz üretiminden arta kalan atıklar kullanılmıştır. Sadece sığır gübresinden 821 litre biyogaz üretilirken, çamurla aşılama yapılmış sığır gübresinden 1457 litre biyogaz üretilmiştir. Aşılama yapılan reaktördeki organik katı madde azalma oranı % 36.1 iken, diğer reaktörde % 23.93 olarak bulunmuştur. İlk haftada aşılama yapılan reaktörde 60 litre gaz üretimi sağlanırken, diğer reaktörde biyogaz üretiminin ihmal edilebilir düzeyde olduğu görülmüştür. Aynı zamanda aşı yapılan reaktörde metan oranı % 52 iken diğer reaktörde % 38 olarak bulunmuştur. Üçüncü haftada ise her iki reaktörden üretilen gazların metan oranları % 55-60 arasındadır. Aşı yapılan reaktörde en fazla gaz üretimi (180 litre) 3. ve 4. haftalarda görülürken, diğer reaktörde ki gaz üretimi (100 litre) 11 ve 12. haftalarda görülmüştür.

Webb ve Hawkes [39] yaptıkları çalışmada; kümes hayvanları atıklarının anaerobik arıtımında giriş konsantrasyonlarının ve amonyak azotu seviyesinin biyogaz üretimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Deneplerinde, 29 ve 12 günlük bekleme sürelerini ve % 1 ve % 4'lük giriş UKM konsantrasyonlarını esas almışlardır. Sonuç olarak, % 2.53'lük giriş UKM konsantrasyonunda 0.627 m³ biyogaz/kg UKM değerinde bir biyogaz üretiminin gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Kavacık ve Topaloğlu [40] yaptıkları çalışmada; peynir altı suyunun fermantasyonunu ve biyogaz üretim potansiyelini incelemişlerdir. Mezofilik koşullarda 20 litrelik çalışma hacminde 26 litrelik bir anaerobik fermantör kullanmışlardır. Deneylede bakteriyel aşılama yapılmamış, aşılama yerine mezofilik sıcaklıklarda bekletilen gübre kullanılmıştır. Deneyle kesikli ve sürekli olarak ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Sistem kesikli olarak çalıştırıldığında, reaktör ilk önce 10 kg gübre ve 10 litre su karışımıyla doldurulup 18 gün 34 °C'de bekletilmiştir. Daha sonra gaz üretimi maksimum seviyeye ulaştığında (18. gün) deşarj borusundan 10 litre gübre-su karışımı boşaltılıp, besleme borusundan 10 litre peynir altı suyu ilave edilerek kofermantasyon başlatılmıştır. Bu şartlarda deney kesikli olarak 10 gün daha sürdürülmüştür. Deney süresince ilk 2 gün gaz üretiminin olmadığı daha sonra giderek arttığı, en fazla üretimin 20. gün 1.39 l/gün olarak gerçekleştiği ve maksimum metan oranının 23. günde % 60 olduğu gözlemlenmiştir. Sürekli sistemde ise hidrolik alıkonma süresi (HRT) 5, 10 ve 20 gün olarak belirlenmiş ve 34 °C sıcaklıkta işletilmiştir. En fazla gaz üretimi HRT=5 iken 1,51 l/gün olarak tespit edilmiştir. Buna rağmen en fazla katı madde (KM), uçucu katı madde (UKM) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) artım verimi HRT=10 gün de sağlanmıştır.

Öztürk ve Okumuş [41] yaptıkları çalışmada; peynir altı suyundan biyogaz üretimini incelemişlerdir. Biyogaz üretimini 3.6 m³lük sıvı ve 0.4 m³lük gaz hacmi olmak üzere 4 m³lük bir fermantörde gerçekleştirmişlerdir. Fermantör peynir altı suyu ile doldurulup günlük sabit pH ve sıcaklıkta (33 °C) biyogaz oluşumunu izlemişler ve ortamın pH'ının bir haftada 6.85 den 5.8'e kadar düştüğünü ve biyogaz oluşumunun oldukça düşük (23.6 l/gün.m³) olduğunu bildirmişlerdir. İlk doldurmanın ardından 8. günden sonra biyogaz üretimi gittikçe azalmış ve 14. günden itibaren hemen hemen durmuştur. Bunun nedeni olarak peynir altı suyunun içermiş olduğu organik maddelerin hızlıca hidrolizi ve asit oluşumunu göstermişlerdir. Bu sorunu aşmak içinde NaHCO₃ gibi bir alkalinin kontrollü bir şekilde sisteme verilmek suretiyle biyogaz üretiminin gerçekleşeceğini ifade etmişlerdir.

2.2 Metandan Hidrojen Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Kolbitsch ve arkadaşları [42] yaptıkları çalışmada; model bir biyogazdan ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40$) katalitik buhar reformasyonu ile hidrojen zengin sentez gazı üretimini araştırmışlardır. Deneyler sabit yataklı bir reaktörde $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ destekli Ni tabanlı bir katalizör ile gerçekleştirilmiştir. Optimum reaktör sıcaklığının $750\text{ }^\circ\text{C}$ olduğunu belirtmişlerdir (buhar/metan <2.9). Sıcaklığa bağlı olarak CH_4 dönüşümü ve H_2 verimi artmaktadır. Maksimum H_2 verimine $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve buhar/metan=2.2 olduğunda ulaşmışlardır.

Akiyama ve Purwanto [43] yaptıkları çalışmada; sıcak cüruf kullanarak biyogazdan hidrojen üretim olanağını araştırmışlardır. Eriyik cüruf, döküm endüstrisinde 1700 K üstünde boşaltılmaktadır. Dolayısıyla çelik yapımı ve kentsel atık fırınlarının katalitik buhar reformu veya hidrokarbonlu bileşikten karbon ayrışımı ile hidrojen üretimi için gerekli enerji potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmanın amacı sıcak cüruf parçacıklarını katalizör olarak kullanarak metan gazından hidrojen üretmektir. Sıcaklığın etkisini 973 K ile 1273 K aralığında araştırmışlardır. Sonuç olarak sıcak cürufun iyi bir katalizör olarak ayrışımaya katkıda bulunduğunu belirtmişlerdir. Artan sıcaklık ile maksimum H_2 üretimi sağlanırken, metan dönüşümünün % 96 olduğu belirtilmiştir. Sonuçlar, eriyik cürufun atık ısısının, karbondioksit emisyonlarını azaltarak hidrojen üretiminde yeni bir enerji tasarrufu yöntemi olduğunu göstermiştir.

Muradov [44] yaptığı çalışmada; buharla dönüşüm reaksiyonunda 43.3 kJ/mol H_2 oranında enerji harcandığını belirtmiştir. Deney 35 atm basınç altında, sıcaklık $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında ve su buharı / karbon oranı $3\text{-}5$ aralığında tutularak gerçekleştirilmiştir. Isıl verim % 50 civarında ve buharlı dönüşüm sonrası ürünlerin hacim yüzde oranlarının H_2 için % 74, CO için % 18, CO_2 için % 6 ve CH_4 için % 2 olduğunu belirtmiştir.

Matsumura ve Tong [45] yaptıkları çalışmada; hidrojen geçirgenli membran reaktörler kullanarak, buhar dönüşümü ile metandan saf hidrojen üretimini araştırmışlardır. 723 ve 823 K'de metanın en yüksek dönüşümü için yan tepkimenin dengesinin, Pa-membran üzerinden geçen hidrojen / üretilen hidrojen oranına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Reaktördeki dönüşüm, 11 mikrometre gözenekli paslanmaz çelik Pa-membran ve Ni katalizörün etkisi ile gerçekleşmiş üretilen hidrojenin membrandan geçerek tepkime ile denge oluşturduğu ölçülmüştür. Yüksek etkinliğe sahip katalizörler ve yüksek hidrojen geçirgenliğine sahip membranların, metanı yüksek derecede dönüştürdüğünü ve reaktör membran yüzeyinin yüksek hızla hidrojen geçişini sağladığını bildirmişlerdir.

Effendi ve arkadaşları [46] yaptıkları çalışmada; birbirini takip eden iki aşamada buharla dönüşüm ve su-gaz değiştirme prosesleri ile hidrojen üretimini araştırmışlardır. Buharla dönüştürme için akışkan yataklı bir reaktör, su-gaz değiştirme reaksiyonu için ise sabit yataklı bir reaktör kullanmışlardır. Biyogazın buharla dönüşümünü Ni katalizör kullanarak gerçekleştirmişlerdir ($CH_4 / CO_2 = 1.5$). Reaksiyon sonunda neredeyse CH_4 'ün (> % 98) tamamının dönüşümü sağlanmıştır. Hidrojen üretimini en iyi şekilde gerçekleştirmek için, su-gaz değiştirme reaksiyonu yüksek (523-723 K) ve düşük sıcaklıklarda (423-523 K) sırasıyla Cu/Fe/Cr ve Cu/Zn tabanlı ticari katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buhar konsantrasyonunun artmasıyla hidrojen üretiminin arttığını belirtmişlerdir. Son ürün kompozisyonu % 68 H_2 ve % 0.2 CO olarak bulunmuştur.

Oyama ve arkadaşları [47] yaptıkları çalışmada; hidrojen geçirgenli membran reaktör kullanarak, sıcaklık ve basıncın buhar-metan reformasyonu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çeşitli sıcaklık (773-923 K) ve basınçlarda (1-20 atm) dolgu yataklı ve silis membranlı reaktör kullanmışlardır. Her iki reaktörde de ticari Ni/MgAl₂O₄ katalizörü kullanılmıştır. Membran reaktörde ki metan dönüşümünün bütün sıcaklık değerlerinde kayda değer bir şekilde arttığını ve literatürde adı geçen diğer membran çeşitleri ile benzer sonuçlar gösterdiğini bildirmişlerdir. Basıncın hidrojen üretimine pozitif etki yaptığını ve artan basınçla hidrojen geçirgenliğinin arttığını bildirmişlerdir.

Abashar ve arkadaşları [48] yaptıkları çalışmada, akışkan yataklı membran reaktörlerde akış yönünün buhar metan reformasyonu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Geniş yataklı reaktörlerde ters yönlü akışın eş yönlü akışa göre daha üstün olduğunu belirtmişlerdir. Kısa yataklı reaktörlerde ise düşük sıcaklıklarda eş yönlü akış konfigürasyonunun ters yönlü akışa göre daha iyi sonuçlar verdiğini bildirmişlerdir.

Chun ve arkadaşları [49] yaptıkları çalışmada; biyogazdan yüksek yüzdeyle hidrojen üretmek, küresel ısınma ve çevresel problemleri azaltmak amacıyla biyogaz dönüşüm süreçlerinde kayma yaylı plazma katalizörleri araştırmışlardır. Optimum çalışma koşulları; buhar karbon oranı 3, katalizör yatak sıcaklığı 700 °C, toplam gaz debisi 16 L/dak, elektrik giriş gücü 2.4 kW ve biyogaz bileşimi 6:4 (CH₄:CO₂) olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında son ürün konsantrasyonu % 62 H₂, % 8 CO, % 27 CO₂ ve % 0.0 CH₄ olarak bulunmuştur. Enerji verimliliği % 53 ve spesifik enerji gereksinimi 289 kJ/mol' dür. Yine aynı şartlar altında H₂ verimi ve seçiciliği % 59 olarak bulunmuştur.

Okhubo ve arkadaşları [50] yaptıkları çalışmada; Japonya'da inek atıklarından biyogaz üreten bir tesisin hidrojen üretim kapasitesini araştırmışlardır. Tesisin atık ihtiyacı, yüz hayvan kapasitesine sahip dokuz adet çiftlikten toplanan atıklar ile karşılanmaktadır. Bu çiftliklerin dördünden sıvı inek gübresi sağlanmakta, diğer beşinden ise katı gübre (çimen ve saman karıştırılmış) satın alınmaktadır. Tesiste günlük 65 ton inek atığı kullanılarak 1950 m³/gün biyogaz üretildiğini belirtmişlerdir. Üretilen bu biyogazın 290 m³/gün'ü buharla dönüşüm reaksiyonunda, 210 m³/gün'ü sıcak su kazanında ve 1450 m³/gün'lük kısmı gaz motorunda kullanılmaktadır. 290m³/gün biyogazdan 410 m³/gün hidrojen elde edilmektedir. Sonuç olarak, tesisten üretilen bu hidrojenin yakıt hücrelerinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

3. GENEL BİLGİLER

3.1 Biyogaz

Biyogaz; organik maddelerin ve de özellikle organik atıkların aneorobik (oksijensiz) ortamda fermente olması sonucunda açığa çıkan renksiz, kokusuz, havadan hafif, havaya oranla yoğunluğu 0.83 ve oktan sayısı 110 olan, parlak mavi bir alevle yanan bir gaz karışımıdır. Kısaca, metan gazı üretimi olarak bilinen biyogaz, bataklık, çöplük gibi organik atık içeren yerlerde doğal olarak oluşmaktadır. Bu gaz geliştirilmiş teknolojilerle kontrollü biçimde üretilip tüketime sunulmaktadır. Genel olarak biyogazın bileşimi Çizelge 3.1’de görülmektedir [51].

Çizelge 3.1 Biyogaz Bileşimi

Bileşenler	Hacim (%)
Metan (CH ₄)	54-80
Karbondioksit (CO ₂)	20-45
Azot (N ₂)	0-1
Hidrojen (H ₂)	1-10
Karbonmonoksit (CO)	0.1
Okisjen (O ₂)	0.1
Hidrojen Sülfür (H ₂ S)	Çok az

3.1.1 Biyogazın Özellikleri

Biyogaz, biyolojik bir gazıdır. Bu gaz, hava ile irtibatı kesilmiş, özel kaplardaki organik atıkların ve ahır gübresinin metan bakterileri yardımıyla fermante olması sonucu meydana gelir [52]. Renksiz, kokusuz, temiz, parlak mavi bir alevle yanan, yanma sıcaklığı 700 °C, alev sıcaklığı 870 °C olan bir gaz karışımıdır. Biyogaz ancak -164 °C’de sıvı hale gelebilen ve kolayca bozunmayan bir yapıya

sahiptir. Bu özelliğinden dolayı halen kullandığımız sıvı gazlar gibi kolayca sıvı hale geçmez. Bunun için biyogaz gaz nakil boru hatları ile ancak 300-400 metre uzaklara taşınabilir. Kullanılmadığı zaman çürük yumurta kokusundadır, ancak yanarken bu özelliği kaybolur. Bu özellik, biyogazı ileten borularda kaçak olup olmadığını anlamaya yarar [53].

Biyogaz içerisindeki metan gazına bağlı olarak yüksek kaliteli bir yakıt ve yanıcı bir gazdır. Doğalgazın ve tüp gazın kullanıldığı tüm yerlerde kullanılabilir. İstenilen yanma ve ısı temini için oksijene ihtiyacı vardır. Biyogaz, hava ile yaklaşık 1/7 oranında karıştığı zaman tam yanma gerçekleşmektedir [11]. Hava içerisinde yanma hızı (0.25 m/s) düşüktür. Bunun nedeni CO₂ içermesidir. Biyogazın yanması sonucu su buharı, CO₂, SO₂, NO_x, CO ve is oluşmaktadır. SO₂'nin nedeni gazda bulunan H₂S'dir. Biyogazdan temizlenmesi durumunda SO₂ oranı azalır [8]. En önemli bileşeni olan metan gazının ısıl verimi ortalama 8.900 kcal/m³'tür. Bileşimindeki metan oranına bağlı olarak biyogazın ısıl değeri ise yaklaşık olarak 4700-5700 kcal/m³ arasında değişmektedir. 1 m³ biyogazın etkili ısısı;

- 0,62 lt gaz yağı
- 1,46 kg kömür
- 3,47 kg odun
- 0,43 kg bütan gazı
- 12,30 kg tezek
- 5,7 kWh elektrik
- 1.18 m³ havagazının sağladığı ısıya eşittir [3].

Çizelge 3.2 Bazı Yakıt Türlerinin Biyogaz ile Karşılaştırılması [54]

Yakıt Türü	Birim Enerji Değeri (MJ/kg)	Yanma Verimi (%)	Kullanılabilir Enerji (MJ/kg)	Biyogaz Enerji Eşdeğeri
Biyogaz (m ³)	20	60	11.8	1
Bütan (kg)	46	60	27.3	0.43
Elektrik (kWh)	3.6	70	2.5	4.7
Gazyağı (lt)	38	50	19	0.62

Biyogaz içerisindeki metan bileşiminden dolayı doğalgaz ile benzerlikler gösterir. Doğalgaz içerisindeki metan içeriği hacimce % 95 iken biyogaz içerisinde % 55-65 olduğu görülmektedir (Çizelge 3.3). Bununla birlikte CO₂ miktarı doğalgaz içerisinde hacimce % 0.61 seviyesinde yok denecek kadar az iken biyogaz içerisinde % 35-45 seviyelerinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.3 Doğalgaz ve Biyogazın Karşılaştırılması [54]

Özellikler	Doğalgaz	Biyogaz
Bileşim, hacim (%)	95 – 98	55 – 65
Mol Ağırlığı (kg/mol.kg)	16.04	26.18
Yoğunluk (kg/m ³)	0.82	1.21
Isıl Değer (MJ/m ³)	36.14	21.48
Maksimum Tutuşma Hızı (m/s)	0.39	0.25

3.1.2 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Organik Atık Maddeler

Biyogaz üretiminde çeşitli atık maddeler kullanılmaktadır. Bu atıklar öncelikle organik içerikli olmalı ve anaerobik fermantasyon sonucu kolaylıkla metan gazına dönüşümü mümkün olmalıdır. Biyogaz üretiminde kullanılacak atıkları sıralamak gerekirse;

3.1.2.1 Hayvansal Atıklar

Sığır, at, koyun, tavuk gibi hayvanların dışkıları, mezbahana atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklar özellikle kırsal kesimler için önerilen atıklardır [55].

3.1.2.2 Bitkisel Atıklar

İnce kıyılmış sap, saman, anız ve mısır artıkları, şeker pancarı yaprakları ve çimen artıkları gibi bitkilerin işlenmeyen kısımları ile bitkisel ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklardır.

Bitkisel artıkların (Buğday sapı, Mısır sapı) kullanıldığı biyogaz tesislerinin işletilmesi sırasında proses kontrolü büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle kırsal kesimlerde bitkisel artıklardan biyogaz üretimi önerilmemektedir [55].

3.1.2.3 Kentsel ve Endüstriyel Atıklar

Kanalizasyon ve dip çamurları, kâğıt sanayi ve gıda sanayi atıkları, çözülmüş organik madde derişimi yüksek endüstriyel ve evsel atık sular biyogaz üretiminde kullanılmaktadır. Bu atıklar Özellikle belediyeler ve büyük sanayi tesisleri tarafından yüksek teknoloji kullanılarak tesis edilen biyogaz üretim merkezlerinde kullanılan atıklardır [55].

Çizelge 3.4 Çeşitli Kaynaklardan Elde Edilebilecek Biyogaz Verimleri ve Biyogazdaki Metan Miktarları [55]

Kaynak	Biyogaz Verimi (L/kg)	Metan Hacmi (%)
Sığır Gübresi	90–310	65
Kanatlı Gübresi	310–620	60
Domuz Gübresi	340–550	65–70
Buğday Samanı	200–300	50–60
Çavdar Samanı	200–300	59
Arpa Samanı	290–310	59
Keten & kenevir	360	59
Mısır Saplari ve Artıkları	380–460	59
Çimen	280–550	70
Sebze Artıkları	330–360	Değişken
Algler	420–500	63
Yer Fıstığı Kabuğu	365	-
Dökülmüş Ağaç Yaprakları	210-290	58
Ziraat Artıkları	310–430	60–70
Atık Su Çamuru	310–800	65–80

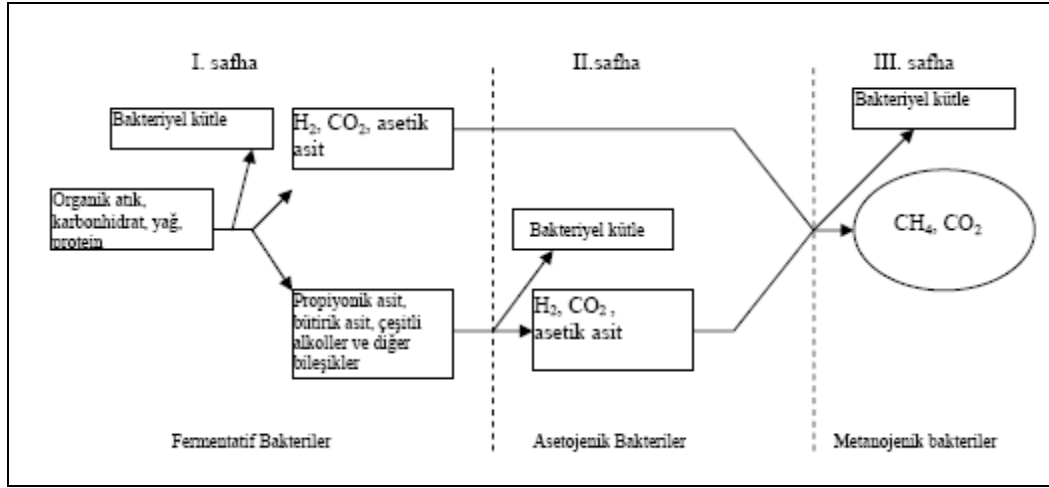
3.1.3 Biyogaz Üretimi ve Anaerobik Fermantasyon

Anaerobik fermantasyon, organik materyallerin oksijensiz ortamda yaşayan bakteriler tarafından bozunmasıdır. Bu bakterilere anaerobik bakteri adı verilir. Bu bozunma sonucunda organik gübre ve biyogaz açığa çıkmaktadır. Aerobik fermantasyonda ise oksijen bulunan ortamda yaşayan bakteriler organik malzemenin bozunmasını sağlarlar. Bu bozunma sonucunda ise başlıca karbondioksit ve kompost gübre elde edilir. Anaerobik fermentasyonda, aerobik fermentasyonun tersine, organik maddelerin mineralizasyonu çok az yeni bakteri hücresi üretimiyle mümkün olmaktadır. Anaerobik fermentasyon sırasında uçucu katının yaklaşık olarak % 30-60 kadarı biyogaza çevrilir. Anaerobik reaktörlerde kütle denkliliğine baktığımızda, reaktör çıkışında kütle % 98-96 oranına iner. Bu kütlelerin yaklaşık % 7-25'i katı, % 75-93'ü sıvı haldedir. Bazı lifli malzemeler, inorganik malzemeler ve su ya reaktör içinde birikirler veya dönüşüme uğramadan reaktörden ayrılırlar. Anaerobik fermentasyondan sonra geriye kalan atık organik gübre olarak adlandırılır ve biyogaz sistemlerinin birincil ürünü bu organik gübredir. Aerobik sistemlerde yer ihtiyacı anaerobiklere göre beş kat daha fazladır. Endüstriyel tesislerin arıtma sistemlerinde, bütün avantajlarına rağmen anaerobik fermentasyonun daha az tercih edilmesi, bu sistemlerin belli şartlar altında düzensizleşebilmesi ve inhibe olabilmesinden kaynaklanmaktadır [8].

Bir anaerobik işlemde karmaşık yapıları organik bileşiklerin tamamen biyogaza dönüşebilmesi için ortamda farklı türden ve birbirine bağımlı mikroorganizma gruplarının bulunması gerekmektedir. Anaerobik parçalanmada her mikroorganizma grubu kendilerinden önceki grupların ürettikleri maddeleri besin maddesi olarak kullanmakta ve ardından bir başka grup bakterilerin besin maddelerine çevirmektedir. Anaerobik parçalanmayla metan gazı meydana gelmektedir. Metan gazı oluşumuna yol açan reaksiyonlar sonucu hidrojen, formik asit, karbon monoksit, metanol, metilamin ve asetattan metan gazı meydana gelmektedir [8].

Biyogaz üretiminin gerçekleştiği organik maddelerin anaerobik fermantasyonu 3 temel aşamada gerçekleşir. Bu aşamalarda, aşamalarla aynı adı taşıyan bakteri grupları görev almaktadır. Anaerobik fermantasyonun bu üç aşaması aşağıdaki gibi sıralanır:

1. Fermantasyon ve hidroliz
2. Asetik asidin oluşumu
3. Metanın oluşumu



Şekil 3.1 Anaerobik Çürümenin Safhaları [57]

3.1.2.4 Fermantasyon ve Hidroliz

Bu aşamada fermante edici ve hidrolitik bakteriler olarak isimlendirilen bakteri grupları organik maddenin üç temel ögesi olan karbonhidratları ($C_6H_{10}O_5$)_n, proteinleri ($6C + 2NH_3 + 3H_2O$) ve yağları ($C_{50}H_{90}O_6$) parçalayarak bunları karbondioksit (CO₂), asetik asit (CH₃COOH) ve çözülebilir uçucu organik maddelere dönüştürürler. Bu son gruptaki uçucu organik maddelerin büyük bir bölümünün uçucu yağ asitleri olması nedeniyle, bu aşamaya uçucu yağ asitlerinin [$CH_3(CH_2)_nCOOH$] oluşum aşaması adı da verilir [51].

3.1.2.5 Asetik Asidin Oluşumu

Bu aşamada, birinci aşama sonucunda açığa çıkan ve uçucu yağ asitlerini asetik aside dönüştüren asetogenik (asit oluşturan) bakteri grupları devreye girmekte ve bir kısım asetogenik bakteriler uçucu yağ asitlerini asetik asit ve hidrojene dönüştürmektedir.



Diğer bir kısım asetogenik bakteri grubu ise açığa çıkan karbondioksit ve hidrojeni kullanarak asetik asit oluşturmaktadır. Ancak bu ikinci yolla oluşan asetik asit miktarı, birinciye oranla daha azdır [51].



3.1.2.6 Metanın Oluşumu

Anaerobik fermantasyonun bu son aşamasında metanogenik (metan oluşturan) bakteri grupları devreye girer ve bir kısım metanogenik bakteriler CO_2 ve H_2 'i kullanarak metan (CH_4) ve suyu (H_2O) oluştururken, diğer bir grup metanogenik bakteri ise ikinci aşama sonucu açığa çıkan asetik asidi kullanarak CH_4 ve CO_2 'i oluşturmaktadır.



Ancak bu aşamada birinci yolla oluşan metan miktarı, ikinci yolla oluşan metan miktarından daha azdır. Üretilen tüm metanın % 30'u birinci yolla, % 70'i ikinci yolla oluşmaktadır [51].

Anaerobik fermantasyonun üçüncü aşamasında devreye giren ve metan oluşumunu sağlayan ortamın sıcaklığına göre üç gruba ayrılır.

Bunlar;

- 1- Psychrophilic (Sakrofilik) Bakteriler: Optimum faaliyet sıcaklığı 25 °C,
- 2- Mezophilic (Mezofilik) Bakteriler: Optimum faaliyet sıcaklığı 36 °C,
- 3- Thermophilic (Termofilik) Bakteriler: Optimum faaliyet sıcaklığı 55 °C,

Sakrofilik bakteriler deniz ve göl diplerindeki tortular ile bataklıklar, termofilik bakteriler ise yüksek sıcaklıklardaki volkanik ve jeotermal bataklıklar içerisinde yaşamaktadırlar. Bu bakteri gruplarından 1. ve 3. grupta yer alan sakrofilik ve termofilik bakteriler sığır gübresi içerisinde yaşamamaktadır. Sığır gübresinde mezofilik bakteriler bulunmaktadır. Biyogaz tesisinde sığır gübresi kullanılması durumunda, mezofilik fermantasyon uygulanır [51].

3.1.3 Biyogaz Oluşumuna Etki Eden Faktörler

Biyogaz üretiminde çok farklı mikroorganizmalar etkinlik gösterdikleri için biyogaz üretimini tek bir verim formülü ile açıklamak olası değildir. Tüm biyolojik proseslerde olduğu gibi anaerobik fermantasyonda da çevresel şartların metan oluşumuna etkisi vardır.

3.1.3.1 Sıcaklık

Anaerobik fermantasyon 3-70 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir [8]. Organik atıkların anaerobik bozundurulmasıyla gaz üretiminde, sıcaklığın çok önemli bir rolü vardır. Mikroorganizmaların büyümesi sıcaklık artışı ile sağlanır [56]. Genel bir kural olarak sıcaklığın 30-35 °C olması istenir. Isıtımlı olmayan

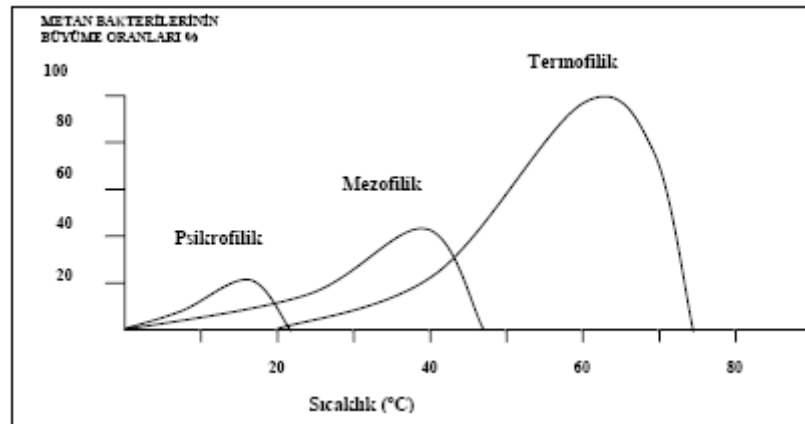
tesislerde özellikle kış aylarında sıcaklığın bu derecelere ulaşması mümkün olmaz. Sıcaklığın 10 °C altına düşmesi üretimi durdurabilmektedir [11]. Sıcaklık değişikçe fermentasyonu sağlayan bakteri tipleride değişmektedir. Bu yüzden reaktörlerin sıcaklığı mümkün olduğu kadar sabit tutulmalıdır. Fermentasyon değişik özelliklerden dolayı 3 değişik sıcaklık aralığında incelenmelidir.

1) Termofilik fermentasyon: Bakteriler açısından ideal sıcaklık 47-55 °C arasındadır. Çürütme hızının yüksek olmasından dolayı bekleme süreleri azdır. Ancak bazı dezavantajlarından dolayı bu sıcaklıkta gaz üretimi yapılmaz. Bunlar:

- Termofilik bakteriler sıcaklık değişikliklerine çok hassastırlar.
- Bu sıcaklığın sağlanması için gereken masraf oldukça fazladır.
- Reaksiyon sonucu açığa çıkan atık ekonomik açıdan faydalıdır.

2) Mezofilik fermentasyon: Bakteriler açısından ideal sıcaklık 35-38 °C arasındadır. En çok uygulanan sistemlerdir. Bekleme süreleri 20- 40 gün arası değişmektedir.

3) Psikrofilik fermentasyon: Bakteriler açısından ideal sıcaklık 3-20 °C arasındadır. Bu sistemlerde çürütme hızı çok yavaş olup bekleme süreleri 100-300 gün arasında değişmektedir.



Şekil 3.2 Termofilik, Mezofilik ve Psikrofilik Metan Bakterilerinin Büyüme Oranları [8].

Psikrofilik sıcaklık bölgesinde çalışmalar daha az yapılmaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda düşük yükleme hızlarında daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin mezofilik sıcaklık aralığı için organik yükleme oranı 1-3 kgUKM/m³-reaktör. gün iken psikrofilikte bu oran 0.01-0.24 kgUKM/m³-reaktör. gün olmaktadır. Ayrıca psikrofilik fermantasyonda besleme materyalinin TK oranı % 5'in altındadır [8].

Mezofilik bölgede optimum sıcaklık 35-37 °C'dir. Biyogaz sistemlerinde genellikle mezofilik bölge tercih edilmektedir. Fakat termofilik reaktörler mezofilik olanlara göre daha çok biyogaz üretir, daha küçüktür, patojen ve zararlı madde giderimi daha fazladır. Ayrıca termofilik reaktörlerde, reaktör m³'ü başına biyogaz üretim verimi, mezofilik reaktörlerden 1.5-2.5 kat daha fazladır ve reaktör boyutları mezofilik reaktörlerin % 30'una kadar düşebilmektedir. Ancak daha fazla enerji girdisi gerektirirler, daha pahalı teknolojiye sahiptirler, işletim ve kurulum maliyetleri yüksektir [8].

Büyük sıcaklık değişimleri anaerobik fermantasyon üzerinde toksik etki yaratır. Metan bakterileri ani sıcaklık değişimlerinden büyük ölçüde etkilenirler. Eğer günlük sıcaklık değişimleri 5 °C'den fazla olursa, metan bakterileri faaliyetlerini durdurur ve sistemin pH'ı düşer. Mezofilik fermantasyonda izin verilen sıcaklık değişimi ± 1 °C olmaktadır. Termofilik reaktörlerde ise 3 °C'lik bir sapma sistemin inhibe olmasına neden olmaktadır. Saatlik izin verilen maksimum sıcaklık dalgalanması 0.5 °C'dir. Bu yüzden sıcaklık kontrolü için termofilik reaktörlerde daha hassas kontrol yöntemlerine ihtiyaç vardır ve bu yüzden yatırım maliyetleri artmaktadır [8].

3.1.3.2 Hidrolik Bekletme Süresi

Hidrolik bekleme süresi (HBS), gübre içindeki organik maddelerin bakteriler tarafından çürütülmesi sonucu biyogaz üretmesi için gerekli olan süre olarak tarif edilir. Hidrolik bekleme süresinin hesaplanması denklem 3.5'de verilmektedir [56].

$$HBS = \frac{\text{Reaktör Hacmi}}{\text{Günlük Debi}} = \frac{m^3}{(m^3 / \text{gün})} \quad (3.5)$$

Reaktör içindeki bazı organik maddeler tam olarak biyokimyasal reaksiyona girdiğinde zamanla gaz üretimi azalmaya başlar. Seçilen hidrolik bekleme süresi içinde besi maddelerinin %70-80 oranında biyokimyasal reaksiyona girerek bertaraf olduğu kabul edilir. Biyogaz tesislerinde işletme sıcaklığına bağlı olarak hidrolik bekleme süresi(HBS) 20 ile 120 gün arasında değişir. Tropikal bölgelerde HBS 40-50 gündür. Çin'in soğuk bölgelerinde bu süre takriben 100 gündür [56].

Sürekli beslemeli sistemlerde, bakterilerin reaktörlerden kaçmasını önlemek ve bakterilerin iki katına çıkmasını temin için HBS süresi daha uzun seçilebilir. HBS süresinin düşürülmesi, çürütülecek malzemeye bağlı olarak değişir. Hayvan atıklarında hidrolik bekleme süresini etkileyen en önemli basamak hidroliz kademesidir. Karbonhidratlar ve yağlar daha kolay hidrolize olurken selülozlar daha zor hidrolize olurlar. Mezofilik şartlarda ortalama HBS Çizelge 3.5'de verilmektedir.

Çizelge 3.5 Mezofilik Şartlarda Ortalama Alıkonma Süreleri

Sıvı Sığır Gübresi	12-30 gün
Saman Yataklı Sığır Gübresi	18-36 gün
Sıvı Domuz Gübresi	10-25 gün
Bitki ile Karıştırılmış sığır Gübresi	50-80 gün
Sıvı Tavuk Gübresi	20-40 gün

Hidrolik bekleme süresi yeterli olmazsa reaktörden bakteriler daha hızlı kaçır ve uçucu yağ asidi konsantrasyonu artar. Bu da biyogaz üretiminin düşmesine neden

olur. Fermantasyon tam olarak gerçekleşmez. Bu problem, tarımsal biogaz tesislerinde nadiren gerçekleşir.

Reaktör sıcaklığı arttıkça hidrolik bekleme süresi düşer. Yüksek sıcaklıkta biyokimyasal reaksiyonlar daha kısa sürede gerçekleşir. Dolayısıyla hidrolik bekleme süresini uygulanacak sıcaklığa göre seçmek gerekir [56].

3.1.3.3 Organik Yükleme Hızı

Organik yükleme hızı, birim hacimde (m^3) biyoreaktörlere günlük olarak beslenen organik madde miktarı olarak tarif edilir. Hayvan gübresi içindeki organik madde miktarı denklem 3.6 ile ifade edilebilir [56].

$$OMM = \left[\frac{TKM (g) - KA (g)}{TKM (g)} \right] \cdot 100 \quad (3.6)$$

OMM: Organik madde miktarı

TKM: Toplam katı madde miktarı

KA: Kül ağırlığı

Anaerobik arıtmada bakteriler organik yükleme hızına (OYH) karşı oldukça hassastırlar. Anaerobik arıtma için organik yükleme hızı ($kg/m^3/gün$) denklem 3.7 ile ifade edilebilir [56].

$$OYH = \frac{Q \times UKM}{V} = \frac{UKM}{HBS} \quad (3.7)$$

Burada;

UKM: Uçucu katı madde miktarı, kg/m^3

Q: Günlük debi, $m^3/gün$

V: Sıvı hacmi, m^3

Mezofilik şartlarda çalışan reaktörlerde optimum OYH çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 Bazı Besi Maddeleri İçin Organik Yükleme Hızları

Sığır Gübresi	2.5-3.5 kgUKM/m ³ .gün
İlave Besin Maddeli Sığır Gübresi	5.0-7.0 kgUKM/m ³ .gün
Domuz Gübresi	3.0-3.5 kgUKM/m ³ .gün

Anaerobik fermantasyon esnasında mümkünse optimum organik yükleme hızı korunmalıdır. Organik yükleme hızı yüksek olduğunda biyoreaktör içinde asit birikmesi olur ve pH düşer. pH'ın düşmesi metanojenik bakterilerin faaliyetlerini olumsuz yönde etkiler. Bu da gaz üretim hızını düşürür. Benzer şekilde organik besleme hızı düştüğü zaman gaz üretim hızı düşer [56].

3.1.3.4 Ph ve Alkalinite

Metan oluşturuucu bakteriler nötr veya hafif alkali ortamda yaşarlar [56]. Biyogazın oluşum hızına pH ve alkalinite büyük ölçüde etki etmektedir. Karışımın pH'ını 4 yapmak için gereken asit miktarı olarak tanımlanan alkalinite değerinin yüksek oluşu, sistemin tampon gücünün fazlalığını gösterir. Alkalinite miktarının düşmesi veya gaz içerisindeki CO₂ miktarının artışı, pH düşmeye başlamadan önce sistemin dengesinin bozulmaya başladığını gösteren bir ölçektir. 1000-5000 CaCO₃ mg/l aralığında alkalinite değeri anaerobik fermantasyon için yeterlidir. Metan bakterileri için uygun olan pH aralığı 6.8-7.2 aralığındadır. pH'ın 6.6-7.6 aralığında bulunmasıyla yeterli miktarda gaz üretimi sağlanmaktadır. pH'ın 6.6'nın altına düşmesiyle metan bakterilerinin faaliyetleri önemli ölçüde azalmakta, 6.2'ye düşmesi toksit etki yapmaktadır. Bu pH değerinde asit üretimi devam etmekte ve asit bakterileri ve asit bakterileri pH değerinin 4.5-5.0 olmasına kadar üretimlerini sürdürmektedirler.

Fermantasyon başlangıcında pH seviyesinin 6'ya kadar düştüğü gözlenmektedir. Bu asidifikasyon süreci nedeniyle oluşur. Daha sonra metan üretimi aşamasında amonyak derişiminin artmasına paralel olarak pH seviyesi artarak, 7-7.5 arasında seyrederek. Anaerobik fermantasyon alkaline ortamda devam eder. pH değeriindeki dalgalanmalara, sığır gübresinin besleme materyali olarak kullanıldığı reaktörlerde pek rastlanmaz. Biyogaz alevinde görülen sarı veya kırmızı renk, fermantasyon ortamının asidik olduğunun göstergesidir. pH değeri asidik ortama kaydığında kireç veya kül ilavesi sistemi tekrar dengeye getirebilmektedir. Fakat baza kayma durumlarında asit ilavesi yapılmamalıdır. Bu sadece H₂S üretiminin artmasına neden olur [8].

3.1.3.5 Uygun Hammadde Seçimi

Tüm besin maddeleri, hayvan gübreleri, insan atıkları, mutfak atıkları v.b. belli oranlarda karbon, azot ve oksijen içerirler. Organik maddelerdeki karbon, anaerobik bakterilerin enerji ihtiyacı için gereklidir. Karbondan başka en önemli besin maddeleri azot ve fosfordur. Azot bakterilerin büyümesi ve çoğalması için gereklidir [56].

Besin maddesinde azot bulunmasının iki faydası var. Birincisi, amino asitlerin, proteinlerin ve nükleik asitlerin sentezi için gerekli elementi sağlar. İkincisi, amonyağa dönüşen azotun uçucu yağ asitlerini tamponlayarak pH'ın düşmesini önler. Böylece metan oluşturucu bakterilerin büyümesi için uygun pH şartlarının sağlanması oldukça önemlidir [56].

Besin maddesindeki bileşikler, biyoreaktörde mevcut farklı bakteriler tarafından kullanılırlar. Metabolik işlemler için gerekli C/N oranı bakteriler için uygun olmalıdır. C/N oranı 23/1'den büyük olduğunda optimum çürüme için uygun değildir. Yine C/N oranı 10/1'den küçük olduğunda bakteriler üzerinde engelleyici etki yapmaktadır. Çalışmalar göstermiştir ki hayvan gübresinde azot (N) kaynağı idrardır. Deneysel çalışmalardan görülmüştür ki hayvan atığı içinde 5000 mg/l

azotun bulunması biyokimyasal reaksiyon üzerine olumsuz etki yapmadığı gözlenmiştir. Organik madde içinde azot 8000 mg/l ise azot amonyak azotuna dönüşür. Bu engelleyici etkide en önemli rolü amonyum iyonu yerine serbest amonyak azotu oynamaktadır. Serbest amonyak azotu özellikle hidrojen (H₂) ile karbon dioksit gazlarından metan üretimi üzerinde engelleyici etki yapmaktadır. Asetattan metan oluşumu üzerine amonyak minimum etki yapmaktadır. Hidrojen (H₂) tüketiminin engellenmesi, propiyonik asitin parçalanmasını zorlaştırır. Bu da metanojenik bakterilerin tükettiği asetatların engellenmesi gibi hareket eder [56].

Hayvan gübresinden biyogaz üreten atıklarda C/N oranı 15/1 ila 30/1 arasında değişir. Çoğu taze hayvan gübreleri bu oranı sağlar. C/N oranı 15/1 ila 30/1'i sağlıyorsa hayvan gübresini ayrıca ayarlamaya gerek yoktur [56].

Çizelge 3.7 Bazı Hayvan Gübrelerinin C/N Oranları [56]

Hayvan Gübreleri	C % Kuru	N % Kuru	C/N Oranı	Taze Gübredeki Nem Oranı (%)	Seyreltme
Sığır	30	1.66	18	80-85	1:1
Koyun	83.6	3.80	22	75-80	1:1
Kümes	87.5	6.55	14	70-80	1:3
Domuz	76	3.8	20	75-80	1:2
At	33.4	2.3	15	80-85	2:3
Kaz	54	2	27	70-80	2:3
Güvercin	50	2	25	70-80	1:3
İdrar	15	15	1	90-95	-
Kan	36	12	3	90-95	-
Balık Atığı	56	7	8	55-75	-
Kesimhane Atığı	64	8	8	55-75	-
Çiftlik	42	3	14	75-80	-

Çizelge 3.8 Bazı Evsel ve Tarımsal Atıkların C/N Oranları [56]

Evsel ve Tarımsal Atıklar	C %Kuru	N %Kuru	C/N Oranı	Taze Gübredeki Nem Oranı (%)	Su ile Seyreltme
İnsan Dışkısı	48	6.0	8	50-70	3:7
İdrarlı İnsan Dışkısı	70	7.0	10	50-70	
Patates Kabuğu	37.5	1.5	25	50-60	
Mutfak Atığı	62.5	2.5	25	5-15	
Ekmek	50	2	25	50-60	
Gazete	40	0.05	800	5-15	
Taze çim	48	4	12	40-60	
Yulaf samanı	50.4	1.05	120	20-40	
Pirinç samanı	18	0.3	60	20-40	
Yapraklar	55	1.0	55	25-40	
Yer fıstığı Kabuğu	40	2.0	20	25-40	
Soya fasulyesi sapı	64	2.0	32	25-40	
Ağaç yaprakları	75	1.5	50	40-60	
Şeker kamışı	45	0.3	150	25-40	
Soya fasulyesi	17.5	3.5	5	10-15	
Pamuk tohumu	12.5	2.5	5	10-15	
Hardal	39.0	1.5	26	10-15	
Su sümbülü	30.4	1.9	16	85-90	

3.1.3.6 Katı Madde İçeriği

Kullanılan substratta katı madde içeriğindeki artış, metanojenlerin aktivitesini azaltarak, oluşan biyogazın kalitesini düşürmektedir [57]. Ayrıca bu artış çok fazla olduğunda biyogaz çıkışının engellenmesiyle karşılaşılır. Katı madde oranı çok düşük olduğunda ise, materyal içerisindeki katının çökmesi söz konusudur [8]. Biyogaz tesislerinde katı madde oranının % 7-12 civarında olması önerilmektedir. Anaerobik sistemlerde, reaktöre verilen substratta ki katı maddenin kütlece % 6-10 arasında olduğu durumlarda maksimum biyogaz üretiminin gerçekleştiği ve kütlece % 12 katı madde oranının aşılması durumunda ise metan üretiminin düştüğü görülmektedir [58]. Hayvan atıklarının toplanması sırasında fazla oranda su kullanılması durumunda katı madde oranı % 2-5'e kadar düşebilmektedir. Bu durumda da suyu ısıtabilmek için daha fazla enerji harcanacağından sistem verimi düşmektedir. Hayvansal atıkların kullanıldığı yüksek katılı sistemlerde toplam katı

oranı % 22-25'e kadar çıkabilmektedir[8]. Katı madde oranları; sığır gübresinin % 15-20, tavuk gübresinin % 30, koyun gübresinin ise % 40 civarındadır [11].

3.1.3.7 Karıştırma

Reaktör içindeki gübre ile su karışımından meydana gelen sıvının sürekli veya belli aralıklarla karıştırılması gereklidir. Karıştırma, oluşan gazın sıvı üzerinde meydana gelen köpüğü geçip yüzeye çıkmasını sağladığı gibi sıvıdaki malzemelerin dibe çökmesini önlemekte ve bakterilerin organik maddelerle homojen bir şekilde temas etmesini sağlamaktadır [59]. İyi ve uygun bir karıştırma, biyogaz üretimini % 50 oranında arttırmaktadır. Fakat günde bir kere karıştırmanın, sürekli karıştırmaya göre, gaz verimine çok fazla etki etmediği belirtilmektedir [8].

Karıştırma sistemleri, fermentasyon materyalinin sirküle edildiği hidrolik karıştırma, biyogazın sirküle edildiği biyogazlı karıştırma ve mekanik karıştırma olarak üçe ayrılabilir. Mekanik karıştırma sistemleri daha çok 100 m³ hacimden düşük sistemlerde kullanılır. Hidrolik karıştırma en çok tercih edilen sistemdir. Mekanik karıştırmada devir sayısı 15-50 dev/dak arasında seçilmelidir. Dalgıç tipi karıştırıcılar ve dahili pompaların kullanımı soğutma nedeniyle termofilik reaktörlerde mümkün olmamaktadır. Hidrolik karıştırmada ekipmanın dışarıda olması bakım ve tamir kolaylığı sağlamaktadır [8]. Mekanik karıştırıcıların, karıştırılan her bir galon (1 gal:3.78 L) başına, tüketilen enerji açısından en verimli oldukları bildirilmiştir. Gaz sirkülasyonu ile yapılan karışımlarda, sirkülasyon hızının artmasıyla metan üretiminin azaldığı bildirilmiştir. Bunun sebebi ise gaz sirkülasyonu hava pompasıyla yapıldığı için sisteme bir miktar havanın karışmasıdır. Sisteme sızan havanın metan üretimi üzerinde inhibe etkisi bulunmaktadır. Böylece metan üretimi yavaşlar ve olumsuz etkilenir [58].

3.1.3.8 Toksikite

Mineral iyonlar, ağır metaller ve deterjanlar anaerobik arıtmada mikroorganizmaların büyümelerini engelleyerek toksik etki yaparlar. Az miktarda mineral iyonlar (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt) bakterilerin büyümelerini geliştirirken, ağır metaller toksik etki yaparlar. 50-200 mg/l amonyum bakterilerin büyümesini ilerletirken 1500 mg/l amonyum bakteriler üzerinde toksik etki yapar [56]. Uzun zincirli yağ asitleri ve dezenfektanlarda toksik etkiye neden olurlar. Yüksek konsantrasyonda amonyak, antibiyotik ve zararlı ilaçlarda toksik etki yapan maddelerdir. Alkoller yüksek oranlarda toksik etki yaratarak, metan üretiminin azalmasına neden olmaktadır [8]. Sonuç olarak bakterilerin metan üretim kapasitelerini düşürecek bu maddelerin hayvan gübresine karışması önlenmelidir. Bakterilerin büyümesine toksik etki yapan bazı maddelerin konsantrasyonları Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.9 Amonyakın Metan Üretimi Üzerine Etkisi[56]

Konsantrasyon (mg NH ₃ /lt)	Etkisi
5-200	Faydalı
200-1000	Ters etkisi yok
1500-3000	Yüksek pH değerlerinde muhtemelen engelleyici
>3000	Toksik

Çizelge 3.10 Anaerobik Fermantasyonda Çeşitli Engelleyicilerin Sınır Değerleri [56]

Engelleyiciler	Engelleme Seviyesi (mg/lt)
Sülfat (SO ₄ ⁻²)	5000
Sodyum klorür ve genel tuzlar (NaCl)	40000
Nitrat (N olarak hesaplanmış)	005
Bakır (Cu ⁺²)	100
Krom (Cr ⁺³)	200
Nikel (Ni ⁺²)	200-500
Sodyum (Na ⁺¹)	3500-5500
Potasyum (K ⁺¹)	2500-4500
Kalsiyum (Ca ⁺²)	2500-4500
Magnezyum (Mg ⁺²)	1000-1500
Mangan (Mn ⁺²)	1500 üzeri

3.1.4 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Sistemler

Biyogaz üretiminde kullanılan sistemler planlanan amaca göre farklı şekillerde tasarlanmaktadır.

3.1.4.1 Kapasitesine Göre Biyogaz Tesisleri

Biyogaz tesislerini planlanan amaca göre farklı kapasitelerde inşa edilirler. Bu tesisleri kapasitelerine göre 4 farklı grupta toplayabiliriz.

3.1.4.1.1 Aile Tipi Biyogaz Tesisleri

Aile tipi 6-12 m³ kapasiteli sabit kubbeli biyogaz tesisleri Çin'de çok yaygın bir biçimde kullanılmakta ve bu tip tesislerde oluşan biyogaz tesis içinde (kubbe bölümünde) toplanmakta ayrı bir gaz depolama tankı kullanılmamaktadır. Ancak bu durum biyogazın kullanımı sırasında gaz basıncının düşmesine sebep olmakta dolayısıyla gaz basıncı sabit kalmamaktadır. Yeterli gaz basıncını sağlamak üzere Çin tipi tesisler genellikle kullanım yerlerine yakın kurulmaktadır [11].

3.1.4.1.2 Çiftlik Tipi Biyogaz Tesisleri

Bu tip tesisler 50-100-150 m³ kapasiteli, hayvan sayısının az olduğu, küçük ölçekli işletmelerde kurulumunun ve işletiminin ucuz olması nedeniyle tercih edilen tesis tipleridir. Çin, Nepal, Hindistan ve Brezilya gibi gelişmekte olan ülkelerde küçük ölçeklileri, Avrupa ülkelerinde ise daha büyük modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır [60].

3.1.4.1.3 Köy Tipi Biyogaz Tesisleri

Bu tip tesisler 100-200 m³ kapasiteli, birbirine yakın çiftliklerin atıklarının birleştirilerek kullanıldığı, böylece işletme giderlerinin azaltıldığı tesis tipleridir [60].

3.1.4.1.4 Sanayi Ölçekli Biyogaz Tesisleri

Bu tip tesisler birçok çiftliğin atıklarının belli bir merkezde toplanarak işlendiği tesis tipleridir. Tesisler 1000-8500 m³ hacminde, 1000-15000 m³/gün biyogaz üretecek kapasitedir. Elde edilen biyogaz daha çok elektrik üretiminde kullanılır. Tesislerde elde edilen gübre tekrar üreticiye dağıtılarak değerlendirilir [60].

3.1.4.2 Hammadde Beslemesine Göre Biyogaz Tesisleri

Biyogaz üretiminde kullanılan sistemler hammadde besleme şekillerine göre genel olarak üç ayrı grupta toplanmaktadır.

3.1.4.2.1 Kesikli (Batch) Fermantasyon

Tesisin fermantörü (üretim tankı) hayvansal ve/veya bitkisel atıklar ile doldurulmakta ve alıkoyma-bekletme süresi kadar bekletilerek biyogazın oluşumu tamamlanmaktadır. Kullanılan organik maddeye ve sistem sıcaklığına bağlı olarak bekleme süresi değişmektedir. Bu süre sonunda tesisin fermantörü (reaktörü) tamamen boşaltılmakta ve yeniden doldurulmaktadır [55].

3.1.4.2.2 Beslemeli-Kesikli Fermantasyon

Bu sistemde fermantör başlangıçta belirli oranda organik madde ile doldurulmakta ve geri kalan hacim fermantasyon süresine bölünerek günlük miktarlarla tamamlanmaktadır. Belirli fermantasyon süresi sonunda fermantör tamamen boşaltılarak yeniden doldurulmaktadır [55].

3.1.4.2.3 Sürekli Fermantasyon

Bu fermantasyon biçiminde fermantörden gaz çıkışı başladığında günlük olarak besleme yapılır. Sisteme aktarılan karışım kadar gazı alınmış çökelti sistemden dışarıya alınır. Organik madde fermantöre her gün belirli miktarlarda verilmekte, alıkoyma süresi kadar bekletilmekte ve aynı oranlarda fermente olmuş materyal günlük olarak fermantörden alınmaktadır. Böylece günlük beslemelerle sürekli biyogaz üretimi sağlanmaktadır [55].

3.1.5 Biyogaz Üretiminde Kullanılan Anaerobik Reaktörler

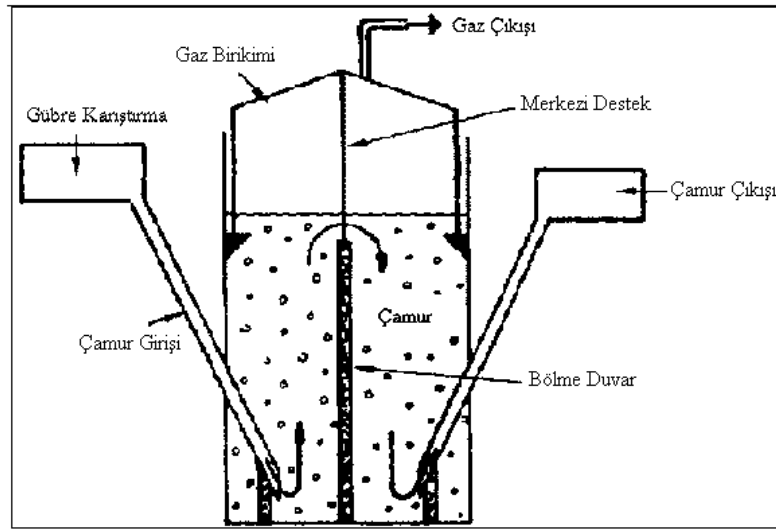
Biyogaz üretiminde kullanılan anaerobik reaktör tipleri alt başlıklar halinde sıralanmıştır.

3.1.5.1 Yüzer Çatılı Hindistan Tipi Reaktörler

Bu tip reaktörler esas olarak çürüme ve gaz toplama bölümü olarak iki kısımdan oluşurlar. Reaktör yer altına yerleştirilir. Böylece reaktörde ki ısı değişiminin meteorolojik şartlardan minimum etkilenmesi sağlanır. Reaktörün tabanı ve duvarları briket veya betonarme malzemelerden yapılabilir. Besleme atığının yapısına bağlı olarak derinliği 3.5-6 m arası, çapı ise 1.3-6 m arasında değişir. Çoğu reaktörlerde gaz üretim kapasitesi 6 ila 8 m³/gün ve gaz üretim hızı ise

0.32-0.34 m³/m³.reaktör olarak değişir. Besleme yarı sürekli olarak yapılmaktadır [56].

Gaz toplama bölümünün malzemesi genelde yumuşak demirdir. Korozyon problemlerinden dolayı polietilen ve fiberglastan malzemelerde kullanılmaktadır. Çatılar korozyona dayanıklı demir destekli fiberglas veya plastik destekli ham demirden yapılabilir. Genelde çatılar demir destekli fiberglas plastiklerden yapılmaktadır.



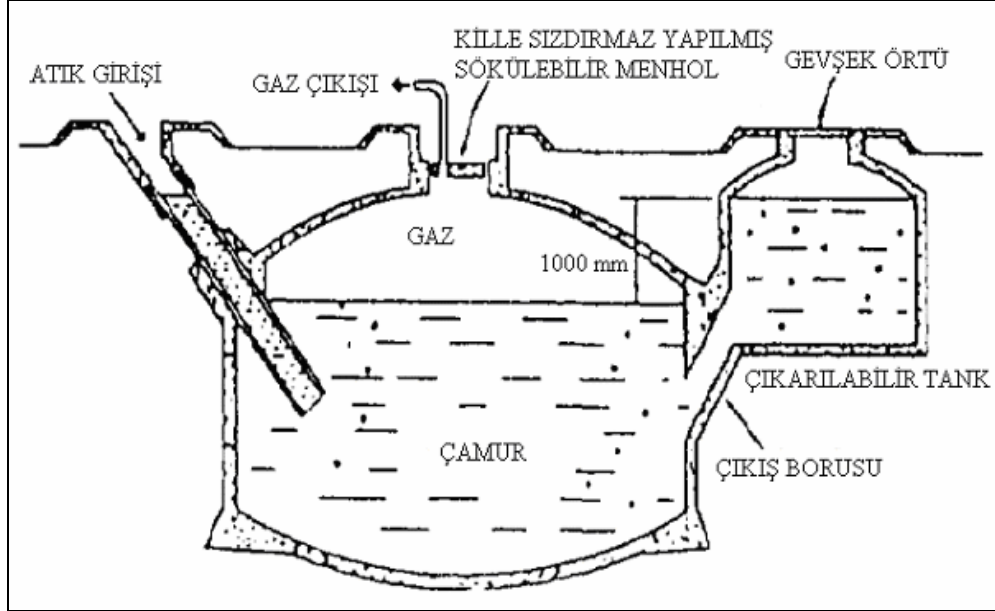
Şekil 3.3 Yüzer Çatılı Hindistan Tipi Reaktör [56]

Bu tür reaktörler de genelde besi maddesi olarak sığır gübresi kullanılmaktadır. Su sümbülü gibi maddelerde gübre içine karıştırılarak kullanılabilir. Bu modelin benzeri Hindistan'da 80000 adet kurulu durumdadır [56].

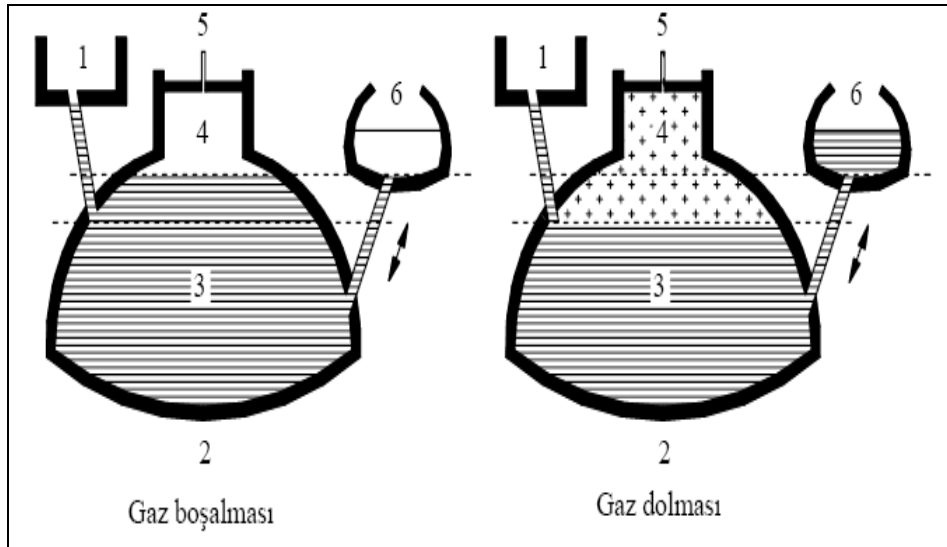
3.1.5.2 Sabit Kubbeli Reaktörler

Bu tip reaktörler briket, taş veya betondan yapılmış gaz sızdırmaz odadan ibarettirler. Reaktörler, dikdörtgen, silindirik, küresel ve elips şeklinde toprağa gömülü olarak inşa edilir. Reaktörlerin tepesi kubbe şeklindedir. Yükselen basınçla kubbenin altında gaz birikmesi sağlanır. Çatı hava sızdırmaz olmalıdır. Bu sistemlerde sızdırmazlık önemli bir problemdir [56]. Bazı küçük sistemlerle evde

yemek pişirme, aydınlanma gibi ihtiyaçların karşılanabildiği verimi düşük sistemlerdir[60].



Şekil 3.4 Sabit Kubbeli Çin Tipi Reaktör [56]



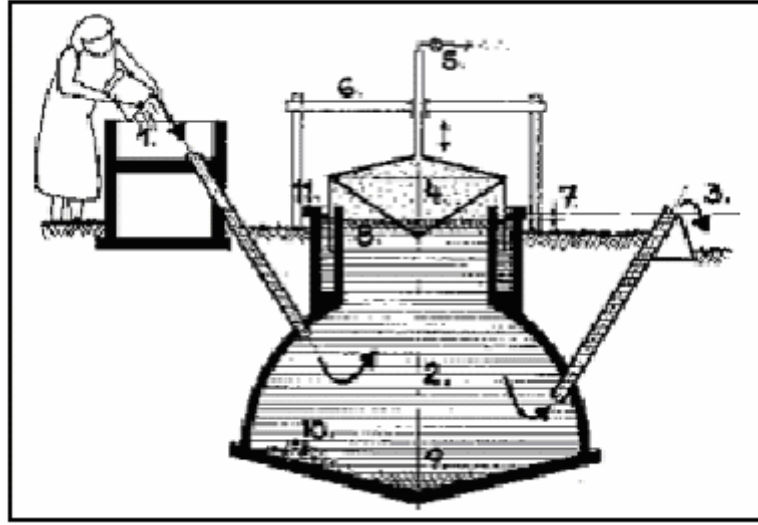
Şekil 3.5 Sabit Kubbeli Reaktörlerde Gaz Dolması ve Boşalması [56]
(1: Karıştırma Tankı, 2: B,yogaz reaktörü, 3: Çürüme bölümü, 4: Gaz toplama bölümü, 5: Gaz çıkış borusu, 6: Çamur toplama tankı)

3.1.5.3 Hareketli Kubbeli Reaktörler

Bu tip reaktörler, 1950'ler de Hindistan' da kullanılmaya başlanan sabit kubbeli reaktörlerin geliştirilmiş tasarımlarıdır. Gazın biriktiği kubbenin hareketli oluşu basıncın kontrolünü sağladığından, bu sistemlerin verimleri sabit kubbelilere göre daha yüksektir [60]. Bu tür reaktörler çürüme bölümü ile gaz toplama bölümünden oluşmaktadır. Gaz toplama bölümü su içinde hareket halindedir. Gaz oluştuğunda gaz toplama bölümü yukarı doğru hareket eder. Gaz tüketildikçe bölüm aşağı doğru iner.

Gaz toplama bölümü normal olarak metaldir. Çatı malzemesi genellikle 2 veya 2.5 mm et kalınlığında çelik olabilir. Çatı malzemesi olarak plastik veya yüksek yoğunluklu polietilen de kullanılmaktadır. Fakat çeliğe göre maliyetleri daha yüksektir. Gaz toplama bölümünü PVC'den yapmak sağlıklı değildir. Çünkü PVC zamanla bozunmaktadır. Gaz toplama bölümü balon tipinde de yapılabilir. Böylece inşaat maliyetleri düşürülebilir. Reaktör briket, taş veya betondan yapılmış gaz sızdırmaz odadan ibarettir. Gaz sızdırmazlık problemleri yoktur. Kolayca inşa edilmektedirler [56].

Bu tür reaktörlerin boyutları küçük kapasiteler için 5-15 m³ arasında değişir. Sanayi tipi tesislerde ise 20-100 m³ arasında değişmektedir. Bu tür reaktörlerde ana besin maddesi sığır gübresidir. Sığır gübresi ile birlikte su sümbülü de besi maddesi olarak kullanılmaktadır [56].

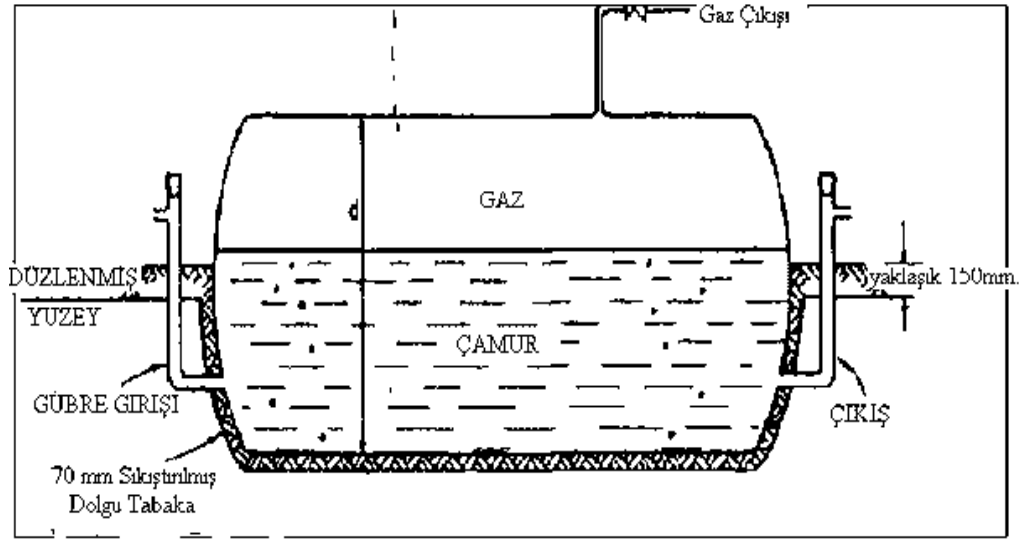


Şekil 3.6 Hareketli Kubbeli Reaktör [56]

(1: Çamur karıştırma ve çamur girişi, 2: Reaktör, 3: Çürümüş çamur çıkışı, 4: Gaz depolama bölümü, 5: Vanalı gaz çıkış borusu, 6: Gaz hücresi destek yapısı, 7: Gaz basıncındaki fark, 8: Yüzebilir atıklar, 9: Çamur birikintisi, 10: Tas, kum birikintisi, 11: Yağ filmlili su ceketi)

3.1.5.4 Torba Tipi Reaktörler

Bu tip reaktörler 1960'lar da Tayvan'da geliştirilmiştir. Ülkedeki inşaat malzemeleri ve işçiliğin maliyetli oluşu nedeniyle, daha ucuz olan PVC, plastik gibi sızdırmaz malzemeler kullanılarak bu maliyet aşılmaya çalışılmıştır [60]. Bu tür reaktörler oldukça hafiftir. 50 m³ membran reaktörlerin ağırlığı 270 kg'dır [56].

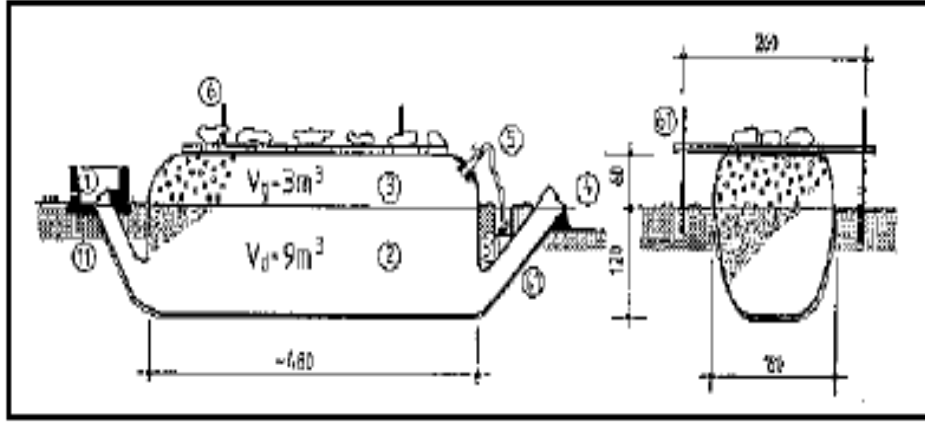


Şekil 3.7 Torba Tipi Reaktörler [56]

Bu tür reaktörler, biyogazın ayrı olarak depolandığı, piston akımlı bir reaktör (karıştırmaz) gibi hareket eder. Kolay inşa edilebildiğinden dolayı Çin’ de bu reaktörlerin birim m³ bedeli 25 ila 30 dolar arasında değişmektedir. Dolayısıyla rekabet fazladır. Ekonomik, dayanıklı ve kolay inşa edilebilir özelliğinden dolayı Çin’de bu reaktörler hızlı şekilde gelişmektedir. Ayrıca Kore, Tayvan ve Fiji’de yaygın olarak kullanılan reaktörlerden biridir [56].

3.1.5.5 Balon Tipi Reaktörler

Balon tipi reaktörler plastik veya lastik karışımı malzemelerden yapılmaktadır. Gaz reaktörün üst kısmında depolanır. Giriş ve çıkış balonun yüzeyine direk bağlıdır. Gaz balon yüzeyinde birikmeye başladığında yerleşmeye başlar ve gaz basıncı artar. Reaktörde gaz dolduğu zaman tesis sabit çatılı reaktör gibi çalışır. Balon şişirilmemelidir. Çok elastik değildir. Bu yüzden aşırı basınç oluşumunda reaktör malzemesi zarar görebilir. Bunun için emniyet vanası kullanmak gerekmektedir. Fermantasyon çamuru balon yüzeyinin hareketi ile hafifçe sallanabilir. Bu işlem çürüme için çok uygundur. Balon malzemesi güneş ışığına karşı dayanıklı olmalıdır. Faydalı kullanım ömrü 2-5 yıldır. Maliyetleri oldukça düşüktür [56].



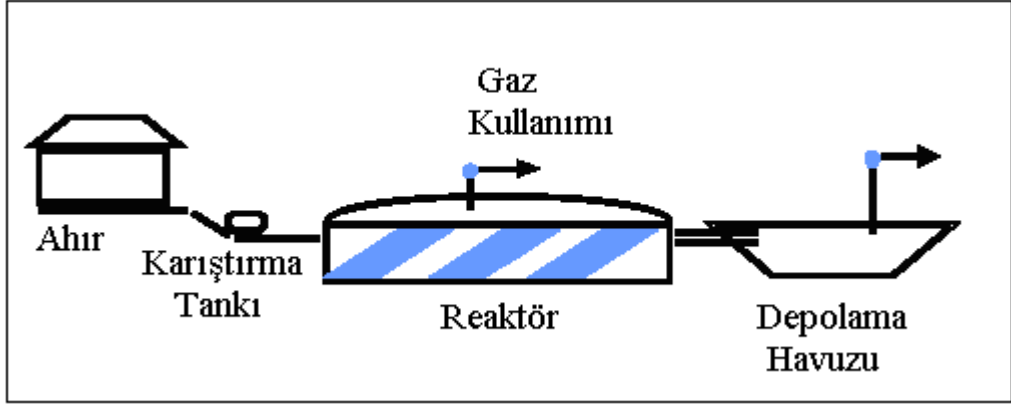
Şekil 3.8 Yatay Balon Tipi Reaktör [56]

(1: Karıştırma haznesi, 11: Doldurma Borusu, 2: Reaktör, 3: Gaz Depolayıcı, 4: Çamur Depolama, 41: Çıkış Borusu, 5: Gaz Borusu, 51: Su Tutucu, 6: Ağır Yük, 61: Destek Çerçeve)

3.1.5.6 Piston Akımlı Reaktörler

Bu tip reaktörler anaerobik çürümenin en basit ve en ucuz olanıdır. Yatay veya dikey şekilde olabilirler. Çoğunlukla yatay, dikdörtgen modeller kullanılmaktadır. Gübre ahırdan sıyırma sistemi ile toplanır. Atık su reaktörün bir tarafından girer ve çürüme işleminden sonra diğer taraftan çıkar. Girişler korozyona, tıkanmaya, donma hasarına ve gaz kaybına dayanıklı olarak dizayn edilmelidir [56].

Bu tür reaktörlerde katı madde konsantrasyonu % 11-14 arasında değişmektedir. Yüksek konsantrasyonda katı madde ile çalışabileceği için geniş getiren hayvan gübresi arıtılabilir. Mandıra ve domuz atıklarını arıtmak için uygun değildir [56].

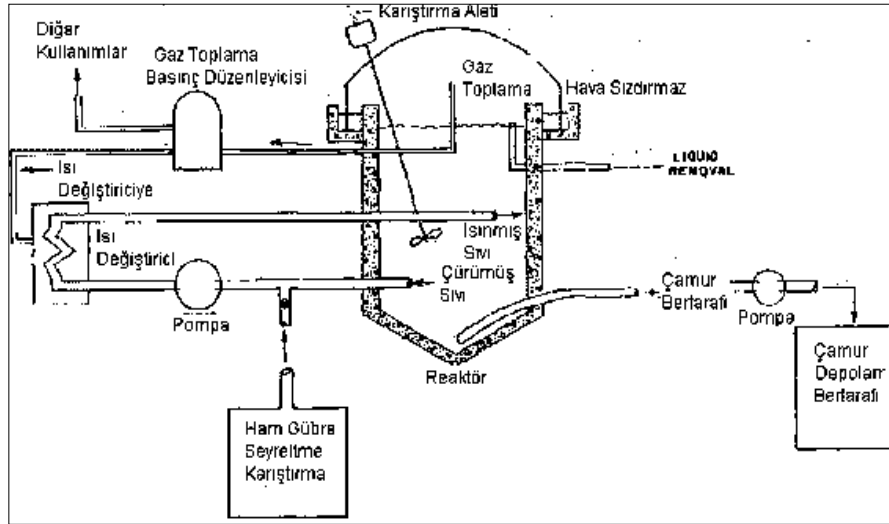


Şekil 3.9 Piston Akımlı Reaktörler [56]

Çıkışa doğru metan üretimi artarken girişte hammadde hidrolizi ve asit üretimi gerçekleştirilir. Ancak sisteme dahil edilen bir katı geri beslemesi veya girişten yapılan besleme ile bir aşı temin edilmezse bakteriler işlevlerini yerine getiremeden sistemden çıkabilir. Bunu engellemek için reaktörün içine dikey setler koyarak oluşturulan ölü bölgelerde bakterilerin barındırılmasını sağlamaktır. Setler konularak elde edilen bu reaktörün, sürecin kararlılığının artması, daha yüksek dönüşüm veriminin olması, maliyetinin ucuz olması gibi üstünlükleri vardır [61].

3.1.5.7 Tam Karıştırılmalı Tank Reaktörler (CSTR)

Endüstriyel proseslerde en çok kullanılan reaktörlerden biridir. Reaktöre besleme yapılır ve aynı hacimde atık reaktörden alınır. Bu tip reaktörlerde katı ve sıvı bekleme süreleri eşittir. Yükleme hızı arttıkça alıkoyma süresi düşer, reaksiyona uğramamış katılar ve mikroorganizmalar sürünerek reaktörden dışarı çıkar. Başlangıçta ki hidroliz reaksiyonlarında azalma görülür ve yavaş büyüyen bakterilerde kendilerinden yararlanılmadan atılmış olur. Yükleme hızının artması bakteri nüfusunda dengesizliğe, uçucu asitlerin birikmesine ve reaktörün durmasına yol açabilir. Başka bir dezavantajı ise tam karıştırmanın büyük reaktörlerde zor gerçekleşmesidir [61].



Şekil 3.10 Tam Karıştırmalı Tank Reaktör [56]

3.1.5.8 Yukarı Akışlı Çamur Yataklı Reaktör (UASB)

Bu tip reaktörler 1980'ler de Hollanda'da geliştirilmişlerdir. Yüksek konsantrasyonlarda bakteri içerirler. Herhangi bir dolgu materyali olmasa da bakteriler üretimin tabanında örtü şeklinde tabaka oluşturan büyük granüllü atıklara tutunurlar ve sisteme beslenen atıklar sistemin tabanında ki bu katmandan geçerken gaz oluşumunu sağlayan reaksiyonlar gerçekleşir. Endüstride yaygın olarak kullanılan sistemlerdir. Gıda atıkları, kanalizasyon atıkları ve mandıra atıkları bu sistemde kullanılmaya uygundur. Çözünebilen organik maddelerin, özellikle partikül boyutları da küçükse, gaza dönüştürülmesinde çok verimlidirler. Tasarımı sayesinde yüksek yükleme miktarlarına dayanıklıdır. Çok farklı atıklarla çalışmaya olanak sağladığından işletme maliyetleri uygundur [60].

3.1.5.9 Sabit Film Reaktörler

Bu tip reaktörlerde, anaerobik işlemi gerçekleştiren bakteriler reaktörün içindeki plastik, kum, PVC, seramik veya toksik olmayan farklı destek maddelerinden oluşan dolgu materyallerinin üzerine tutunurlar. Atıklar reaktör içindeki dolguda tutunan bakterilerin üzerlerinden akarken bakteriler çözünür organik atıkları gaza çevirirken, partikülleri büyük olan katıları parçalamaya fırsat bulamazlar. Bu tip reaktörler özellikle atık suların işlenmesiyle biyogaz üretimine

uygundur. Çünkü yüksek oranda katı içeren atıkların dolgu materyaline tutunarak sistemi bozması mümkündür. Kuruluşları kolaydır, mekanik karıştırma gerektirmezler, yüksek oranlarda ki yükleme miktarlarına ve toksik şoklara dayanıklıdır. Fakat hacimleri, dolgu materyali ve kapasiteye bağlı olduğundan, genelde yüksektir [60].

3.1.5.10 İki Kademeli Anaerobik Reaktörler

Anaerobik arıtma sistemleri, asit ve metan üretiminin tek bir reaktörde meydana geldiği tek kademeli reaktör şeklinde uygulamak yerine, bu iki kademenin ayrıldığı iki kademeli (asit reaktörü-metan reaktörü) reaktörler şeklinde de uygulanabilmektedir. Faz ayırmasına gitmek, anaerobik sistemde organik yükün % 50' ye yakın oranda artması demektir. İki kademeli bir sistem ile toplam hacimde de % 30-40 oranında bir küçülme sağlanabilir. Tek kademeli reaktörlere göre daha hızlı işletmeye alma, prosesin daha kararlı olması, arıtma veriminin daha yüksek olması, katı organik maddelerin daha iyi parçalanması gibi avantajları vardır. İlk yatırım maliyetleri yüksektir. Tek kademeli sistemlere göre kontrolleri daha zordur ve pH' ın sürekli kontrol edilmesi gerekir [62].

3.1.6 Biyogazın Kullanım Alanları

Biyogaz ısıtma sistemlerinde, aydınlatma amaçlı ve araçların motorlarında kullanılabilir.

3.1.6.1 Isıtmada Kullanımı

Biyogazın yanma özeliği bileşiminde bulunan metan (CH_4) gazından ileri gelmektedir. Biyogaz hava ile yaklaşık 1/7 oranında karıştığı zaman tam yanma meydana gelmektedir. Isıtma amacıyla gaz yakıtlarla çalışan fırın ve ocaklardan yararlanılabileceği gibi termosifon ve şofbenlerde biyogaz ile çalıştırılabilir. Biyogaz, sıvılaştırılmış petrol gazı ile çalışan sobaların meme çaplarında basınç

ayarlaması yapılarak kolaylıkla kullanılabilir. Biyogaz sobalarda kullanıldığında bünyesinde bulunan hidrojen sülfür (H_2S) gazının yanmadan ortama yayılmasını önlemek için bir baca sistemi kullanılmalıdır. Bu sebeple, daha sağlıklı bir ısınma için kalorifer sistemleri tercih edilmektedir [55].

3.1.6.2 Aydınlatmada Kullanımı

Biyogaz, hem doğrudan yanma ile hem de elektrik enerjisine çevrilerek aydınlatmada kullanılabilir. Biyogazın doğrudan aydınlatmada kullanımında sıvılaştırılmış petrol gazları ile çalışan lambalardan yararlanılmaktadır. Bu sistemde aydınlatma alevini arttırmak üzere amyant gömlek ve cam fanus kullanılmaktadır. Cam fanus ışığı sabitleştirdiği gibi çıkan ısıyı geri vererek alevin daha fazla olmasını sağlamaktadır [55].

3.1.6.3 Motorlarda Kullanımı

Biyogaz, benzinle çalışan motorlarda hiçbir katkı maddesine gerek kalmadan doğrudan kullanılabilir gibi içeriğindeki metan gazı saflaştırılarak da kullanılabilir. Dizel motorlarda kullanım durumunda ise belli oranlarda (% 18-20) mazot ile karıştırılmalıdır [55].

3.1.7 Biyogazın Enerji Kalitesinin Yükseltilmesi

Anaerobik arıtım sonucu oluşan biyogazın enerji seviyesinin yükseltilmesi, nakledilebilir hale getirilmesi, gaz motorlarında ve taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilmesi için içinde enerji seyreltici olan, basınç altında depolama güçlüğü yaratan ve nakil sistemlerinde korozyona neden olan maddelerin arındırılması gerekmektedir. Biyogazın içeriğinde problem oluşturan ana bileşenler H_2S , H_2O , CO_2 ve halojenleşmiş bileşiklerdir. Bu maddeler düşük konsantrasyonda olsalar bile kullanım öncesi giderilmeleri gerekmektedir [63].

Biyogaz içinde eser miktarlarda yağ ve katı parçacıklar olabilir. Uygun bir filtre kullanılarak bu parçacıklar biyogazdan giderilebilir. Ancak biyogaz içinde bulunan kirletici maddeler için giderim teknikleri özetlenmiştir. Bu teknikleri uygulama aşamasında enerji gereksinimini, ilave kimyasala gereksinim olup olmadığını, beklenen gaz kalitesinin ne olduğunu, işlem esnasında olabilecek muhtemel metan kaybını, işletme ve bakım maliyetlerini önceden göz önünde bulundurmak gerekir [63].

3.1.7.1 Nem Bertarafı

Ham biyogaz neme doygun bir haldedir. Çünkü ortamın sıcaklığı buharlaşmaya müsaittir ve oluşan gaz ortamı terk ederken beraberinde bir miktar nemi sürükleyip götürdüğünden neme doygun halde bulunmaktadır. Biyogazın 35 °C'de nem içeriği yaklaşık % 5'dir. Nem içerisinde H_2S kolay çözüldüğünden, yoğunlaşmış sıvı içerisinde ki H_2S gaz halindeki H_2S ' den daha koroziftir. Nemin yoğunlaşması gaz nakil işlemlerinde sorun yaratmaktadır. Biyogaz basınçla sıkıştırılmak istendiğinde içindeki nem gaz ventillerinde tıkanmalara neden olmaktadır. İçinde nem olan biyogazın yakıldığında vereceği enerji daha düşüktür. Bu sebeplerden dolayı biyogazın nemden arındırılması gerekmektedir. Yoğuşurma, metal oksitler üzerine adsorpsiyon, glkol veya suyu seven tuzlara absorpsiyon nem gidermede en yaygın kullanılan tekniklerdir [63].

3.1.7.2 Kurutma Metotları

Gaz soğutulduğu zaman su buharı ile aşırı doygun hale gelir. Gazın sıcaklığı 20 °C'den 2 °C'ye düşürüldüğü zaman çığ noktasına ulaşılır. Sonuç olarak gazdaki su yoğunlaşır. Yoğunlaşmış su bir demisterde tutulur. Daha yüksek verimlilikte sonuç almak için mikro gözenekli demisterler kullanılabilir [56].

3.1.7.2.1 Gazın Silika ile Adsorpsiyonu

Absorpsiyon kurutucuları kullanılarak suyun yüksek oranda bertarafı mümkündür. Gaz çığ noktasına ulaşarak (-10 ila -20 °C arası) silikayla dolu kolondan geçirilir. Genelde iki kolon kullanılır. Bir kolon rejenere edilirken diğer kolonda absorpsiyon gerçekleştirilir. Rejenerasyon suyu ısıtarak uzaklaştırma esasına dayanır [56].

3.1.7.2.2 Glikol Kurutma Ünitesi

Kurutma işlemi tri-etilen glikol gerçekleştirilebilir. Çığ noktası -5 °C ile -15 °C'ye ulaşır. Kullanılan glikol rejenerasyon ünitesine pompalanarak 200 °C sıcaklıkta rejenere edilir [56].

3.1.7.3 Hidrojen Sülfür (H₂S) Bertarafı

Biyogaz içinde bulunan H₂S, gübre içinde bulunan kükürt içeren proteinlerin ve inorganik sülfatın anaerobik şartlarda dönüşümü sonucu oluşur [56]. H₂S korozyona neden olduğundan, kötü kokusundan ve biyogazın yakılması sırasında SO₂/SO₃ haline dönüştüğünden biyogazdan giderilmesi gerekmektedir. Kapalı bir yerde yakılan gazdan ortama H₂S, SO₂ ve SO₃ gazları yayılır. Bu gazlar insanlar ve diğer canlılar için zehirlidir [63]. Biyogaz içindeki H₂S miktarı % 0.5 ve üzerinde ise H₂S'in arıtılması gerekir. Biyogaz içindeki H₂S miktarı % 0.1'in altında ise arıtma yapmaya gerek yoktur [56]. Ayrıca H₂S anaerobik proses içerisinde bakteri gelişimini de olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden H₂S oluşumunu daha proses içinde engellemek gerekmektedir. Bunun için anaerobik proses içine FeCl₂ ilave edilerek FeS şeklinde çöktürme uygulanır [63]. Çökelek oluştuğundan dolayı biyogaz içinde H₂S gazlarının oluşması engellenir. Bu metotla biyogaz içinde H₂S konsantrasyonu 100 ppm'in altına düşürülebilir. Anaerobik proses içine bir miktar kontrollü olarak O₂ (% 2-5) verilerek de H₂S oluşumu engellenebilir. Biyogaz

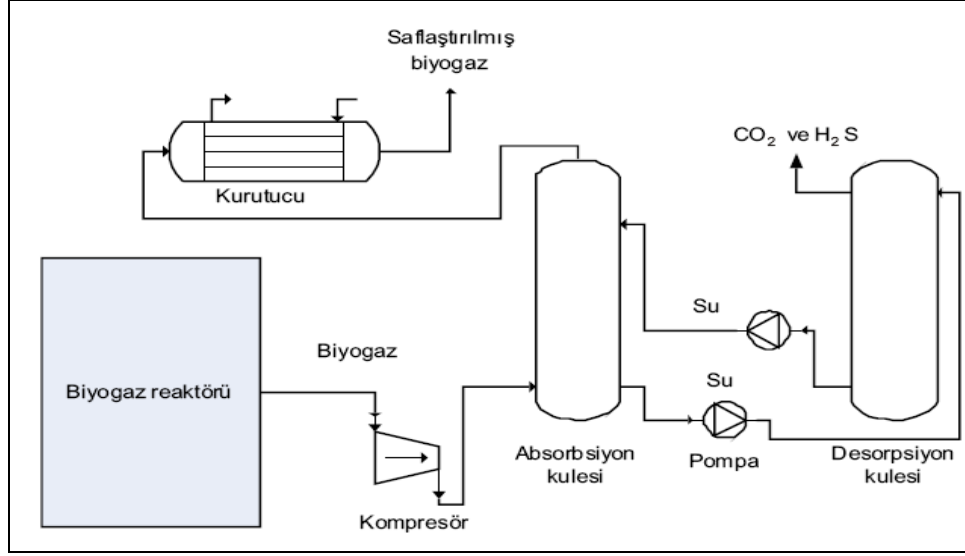
içindeki sülfür reaktör yüzeyinde kükürde okside olur ve H₂S konsantrasyonu düşer. Başka bir yöntem ise Fe₂O₃ pelletleri kullanarak adsorpsiyon tekniğidir. Bu yöntemde biyogaz Fe₂O₃ pelletleri arasından geçirilerek H₂S tutulur. H₂S ile Fe₂O₃ reaksiyona girerek Fe₂S₃' ü oluştururlar. Fe₂S₃ bileşiklerinin rejenerasyonu için ortama oksijen ilave edilerek kükürt giderilir [56].

3.1.7.4 Karbondioksit (CO₂) Bertarafı

Biyogazın metan değerinin arttırılması için içeriğinde ki CO₂ gazının giderilmesi gerekmektedir. Biyogazın bileşimindeki CO₂, metandan sonraki en yüksek kesri oluşturmaktadır. CO₂ biyogazın enerji seviyesinin düşmesinden sorumludur. Biyogazın doğalgaz, otomobil ve ya gaz motorlarında yakıt olarak kullanılabilmesi için içeriğindeki CO₂ miktarının belirli seviyelere indirgenmesi gerekmektedir [63].

3.1.7.4.1 Suda Çözme Yöntemi

Biyogaz, içerisinde su bulunan absorpsiyon kulelerinin alt kısmından basınçlı bir şekilde gönderilir. Sudan geçerken içeriğindeki CO₂ ve H₂S çözünerek su ile birlikte absorpsiyon kulesinden dışarı alınmaktadır. Metan ise suda çözünmediği için absorpsiyon kulesinin üst kısmında toplanmaktadır. Absorpsiyon kulesinin üst kısmında toplanan biyogaz, istenilen metan oranına ulaştığında bir kurutucudan geçirilerek içerisindeki nem alınır. Absorpsiyon kulesinin alt kısmından alınan, içerisinde CO₂ ve H₂S çözülmüş su ise desorpsiyon kulesinde CO₂ ve H₂S'den ayrıştırılarak tekrar kullanılabilir [64].



Şekil 3.11 Biyogaz Saflaştırma Ünitesi Şematik Gösterim [64]

3.1.7.4.2 Polietilen Glikol ile Ayrıştırma Yöntemi

Bu yöntem de su ile ayrıştırma yöntemi gibi fiziksel bir işlemdir. Su ile ayrıştırma yönteminden farklı olarak, bu yöntemde su yerine seleksol kullanılmaktadır. CO_2 ve H_2S seleksolde suya göre daha iyi çözüldüğünden, biyogazın absorpsiyon kulesine daha düşük basınçta gönderilmesine imkân sağlamaktadır. Bu yöntemde de suda çözme ile ayrıştırmada olduğu gibi seleksol desorpsiyon yoluyla tekrar kazanılabilmektedir [64].

3.1.7.4.3 Membran ile Ayrıştırma Yöntemi

Gazların molekül hacimleri, şekilleri ve membran materyali ile olan etkileşimleri arasında farklılıklar vardır. Dolayısıyla membranın bir tarafından diğer tarafına farklı hızlarda geçerler. Transfer hızları arasındaki farklılıklar ise gaz moleküllerinin birbirinden ayrılmasını sağlar [63].

CO_2 ve H_2S metana göre daha küçük molekül yapısına sahip olduğu için membrandan rahatlıkla geçebilmekte, metan ise geçememektedir. Bu şekilde CO_2 ve H_2S biyogazdan ayrıştırılarak, yüksek saflıkta biyogaz elde edilebilmektedir [64].

3.2 Hidrojen

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. $-252,77\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısıl değeri 140.9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir [55].

Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1.33 kat daha verimli bir yakıttır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir [55]. Hidrojen çok amaçlı bir yakıttır. Hava ya da oksijen ile birlikte yakılarak ısıtma amaçlı kullanılabilir. Motor ya da gaz türbiniyle bir jeneratörü etkileyerek veya yakıt pili olarak kullanılmasıyla yüksek bir verim ile elektrik üretilebilir. Taşıtlarda; basınç altında, sıvı halde ve metal hidrid şeklinde depo edilerek motor yakıtı olarak yararlanılır. Kimya endüstrisinde hammadde olarak kullanılır [65]. Hidrojen, birim kütle ısı enerjisi ve birim maliyeti en yüksek enerji kaynağıdır. Bu nedenle hidrojen enerjisinin % 100'e yakın bir verimde kullanılması çok önemlidir [66].

Hidrojenin difüzyon katsayısı da öteki yakıtlardan fazladır. Ayrıca gaz halindeki hidrojen kâğıt, kumaş, kauçuk gibi malzemelerden, platin, demir, çelik gibi bazı metallere difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Hidrojenin bu özelliği ise depolanmasına ilişkin bazı sorunlar yaratmaktadır. Hidrojen, daha çok gaz halinde depolanmakla birlikte, sıvı halinde veya bir kimyasal bileşik içinde de depolanabilir.

Düşük yoğunluklu olduğu için çok yer kaplar. Bu nedenle basınçlı tanklarda ve tüplerde sıkıştırılmış olarak saklanmaktadır. Hidrojen gazı, doğalgaz ile karıştırılarak borular aracılığıyla her yere taşınabilmektedir. Böylece doğalgazın verimi artırılmaktadır [67].

Hidrojen sentetik bir enerji taşıyıcısıdır. Bazı diğer prosesler tarafından üretilen enerjiyi taşır. Hava ile tamamen yandığı zaman hidrojenin yanma ürünleri su, oksijen ve azottan oluşur. Petrol yakan motor ile karşılaştırıldığı zaman azot oksit emisyonları yakıt olarak hidrojen kullanan motorlarda çok azdır [67].

Hidrojenin, gelecekte yaygın kullanım açısından çok ümit verici yakıtlardan biri olduğu düşünülür. Dünyada üretilen hidrojenin çoğu doğalgazdan elde edilir ve çoğunlukla metandan oluşur. Hidrojen biyokütle, hidroelektrik enerji, solar termal enerji, direk dönüşüm için fotovoltaik yöntemin kullanıldığı solar enerji ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilebilir [67].

3.2.1 Hidrojen Üretimi

Hidrojen üretiminde çeşitli kaynaklar ve teknolojiler vardır; doğalgaz, kömür, benzin, metanol veya biyokütleden ısıyla; bakteriler ve alglerden fotosentezle, elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak hidrojen üretilebilir.

Bugün hidrojen üretiminin çoğu fosil hammaddelerden yapılır. Dünya hidrojen üretiminin % 48'i doğalgazdan, % 30'u rafineri ürünlerinden, % 18'i kömürden ve kalan % 4'ü de suyun elektrolizi ile üretilmektedir. Bunların dışında geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan yeni teknolojiler bulunmaktadır [68].

Günümüzde en yaygın ve en ucuz olarak kullanılan yöntemlerden birisi metandan buhar yardımıyla hidrojen üretimidir. Metan gazı 800-900 °C sıcaklıklar arasında buharla ve bir katalizörle genel olarak kararlı, yüksek aktivitede bir element olan nikel ile reaksiyona girer. Bu reaksiyonda hidrojen oluşumu metan (CH₄) ve sudan (H₂O) gelmektedir. Reaksiyon endotermik yani ısı gerektiren bir reaksiyon

olup, ihtiyaç duyulan enerjinin bir kısmı metan gazının yanmasıyla elde edilir. Bu reaksiyon sonucunda karbonmonoksit (CO) ve hidrojenden (H₂) oluşan bir sentez gazı elde edilir. Hidrojen konsantrasyonunun artması için oluşan sentez gazı tekrar su buharı ile yer değiştirme reaksiyonuna girer, yani bir önceki aşamada meydana gelen CO, su buharı ile birleşerek CO₂ ve H₂ oluşturur [66].

Çizelge 3.11 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Yöntem	İşlem	Kaynak	Enerji
Termal	Buharlı dönüşüm	Metan	Yüksek sıcaklıkta buhar
	Termokimyasal su ayrışımı	Su	Nükleer reaktörlerden elde edilen yüksek sıcaklık
	Gazifikasyon	Kömür-Biyokütle	Yüksek sıcaklık ve basınçta su buharı ve oksijen
	Pirroliz	Biyokütle	Orta sıcaklıkta su buharı
Elektrokimyasal	Elektroliz	Su	Elektrik (Rüzgar, güneş, nükleer)
	Elektroliz	Su	Elektrik (Kömür, doğalgaz)
	Foto-elektrokimyasal	Su	Güneş ışığı
Biyolojik	Fotobiyolojik	Algler	Güneş ışığı
	Oksijensiz sindirim	Biyokütle	Yüksek ısı
	Fermantatif mikroorganizmalar	Biyokütle	Yüksek ısı

Kömürün gazlaştırılması da hidrojen üretiminde kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Bu yöntemde kömür yaklaşık 900 °C sıcaklıkta ve yine yüksek basınçta, sınırları çok dikkatlice kontrol edilmiş miktarda oksijen ya da havaya ve buhara maruz bırakılır. Bu şartlar altında reaksiyon sırasında kömürden karbon molekülleri ayrılmaya başlarken, CO, H₂ ve diğer gaz bileşenlerin oluşmasını sağlayan bir dizi reaksiyon da harekete geçer. Hidrojen içeriğinin zenginleştirilmesi için su, CO₂ yer değiştirme reaksiyonları gelişmiş reaktörlerde gerçekleşir. Prosesteki CO₂, NO_x, SO₂ emisyonları metandan hidrojen üretimine göre daha fazladır. Özellikle meydana gelen CO emisyonlarının tamamına yakını CO₂'e dönüştüğünden CO₂ emisyonu çok daha fazladır. Ardından oluşan sentez gazı arındırılır ve saf hidrojen elde edilir [66].

Biyokütlenin (odun, ot, tarımsal ve hayvansal atıklar vs.) gazlaştırılması işleminde de aynı kömür gibi biyokütle de belli miktarda oksijenle yüksek basınçta ve sıcaklıkta karıştırılarak CO₂, CO ve CH₄'den oluşan bir sentez gazı elde edilir. Arındırma işlemlerinden sonra reformasyonla hidrojen elde edilir. Bu yöntem çok düşük maliyetli bir üretim metodudur. Hammadde ucuz ve yenilenebilir bir kaynaktır [66].

Elektrokimyasal hidrojen üretim yöntemlerinden suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi şu an için en pahalı yöntemdir. Ancak ileride teknolojinin gelişimi ile maliyetler düşecektir. Yöntemin en temiz hidrojen üretim metodu olabilmesi için elektrolizde kullanılan elektrik enerjisinin güneş, rüzgâr, dalga, hidrolik ve jeotermal vb. alternatif enerji kaynaklarından üretilmesi gerekmektedir [66].

Son yıllarda kapalı çevrim yolu ile suyun termokimyasal ayrıştırılması yöntemi de dikkatleri çekmektedir. Bu çevrim suyu bileşenlerine ayırmak için 3 aşamalı reaksiyondan oluşmaktadır. Bu reaksiyonlardan birincisi çevrim için gerekli asitlerin üretimini, diğer ikisi ise bu asitlerin parçalanmasını gerçekleştirmektedir. Bu reaksiyonlardan en fazla enerji gerektiren ve teknolojik zorlukları olan birinci reaksiyondur [66].

Fotobiyolojik yöntemler ile de hidrojen üretilebilir. Bu yöntemde bakterilerin ve yeşil alglerin doğal aktiviteleri ile hidrojen üretilir. Klorofil güneş ışınlarını absorbe eder ve enzimler hidrojeni sudan ayırtmak için bu enerjiyi kullanır. Böyle sistemlerin ana engeli, düşük güneşsel dönüşümdür. % 5-6 civarında güneş enerjisi hidrojen enerjisine dönüştürülür [66].

Organik atıklardaki (meyve, sebze, diğer yeşil atıklar) bakteriler vasıtası ile de hidrojen üretmek mümkündür. Bu bakteriler ile kullanılan hammaddeden belirli koşullarda hidrojen üretilir. Buna biyofotoliz denir. Güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülerek ve elektroliz hücrelerinde kullanılması yerine, iki aşama yarı iletkenler kullanılarak birleştirilebilir. Fotovoltaik hücreler, bir elektrolit gibi çalışan bir katalizör vasıtası ile hücre yüzeyinde güneş ışığına maruz kalan suyun ayrıştırılarak hidrojen ve oksijen birikmesini sağlar. Bu metot düşük maliyetli

yenilenebilir hidrojen üretimi için mükemmel bir potansiyeldir. Verim yaklaşık % 25'dir [66].

Işıkla suyun ayrıştırılması metodu, düşük maliyetli bir hidrojen üretim metodudur. Belli şartlar altında güneş ışınlarının taşıdıkları fotonlar su moleküllerince soğurulabilmektedir. Bu fotonların enerjisi belli bir değere ulaştığında hidrojen ve oksijen açığa çıkar. Bu olaya fotoliz denir. Mor ötesi ışınlar, suyun fotolizi için daha uygundur ancak güneşten yeryüzüne gelen mor ötesi ışınlar çoğunlukla atmosferin üst katmanlarında soğurulur ve yeryüzüne gelene kadar şiddeti azalır. Bu nedenle ayrıştırma işlemi için katalizörler kullanılmaktadır. Işığa duyarlı bir bileşik görünür ışığa maruz bırakılarak redoks reaksiyonlarını başlatır ve suyun indirgenmesi için elektron açığa çıkar [66].

3.2.2 Hidrojen Üretim Kaynağı Olarak Metan

Bugün hidrojen üretiminin çoğu fosil kaynaklardan yapılmaktadır [68]. Hidrojen fosil kaynaklar kullanılarak; buhar dönüşüm, kısmi oksidasyon, ototermal dönüşüm ve ısıl ayrışma gibi farklı kimyasal süreçlerle de üretilmektedir [65]. Fosil kaynaklar arasında metan en yüksek hidrojen/karbon oranına sahiptir. Çizelge 3.12'de mevcut bazı enerji kaynaklarının H/C oranları verilmektedir [69].

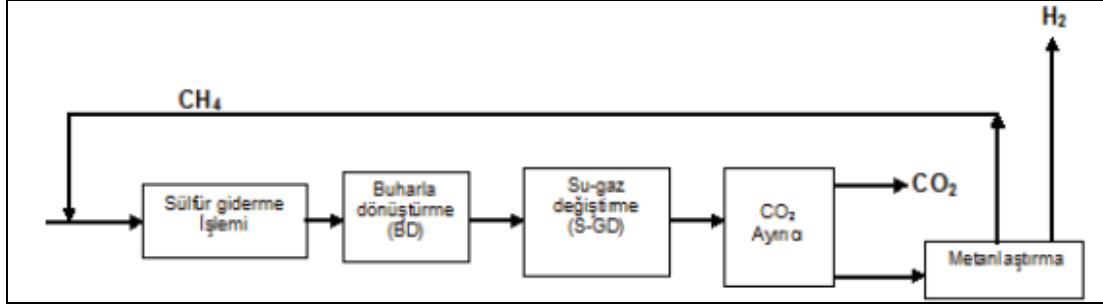
Çizelge 3.12 Bazı Enerji Kaynaklarının H/C Oranları [69]

Kaynak	Bitümlü Kömür	Linyit	Ham Petrol	Hafif Nafta	LPG	LNG	Metan
H/C	0.80	0.86	1.71	2.18	2.67	3.43	4

3.2.2.1 Buharla Dönüşüm Yöntemi

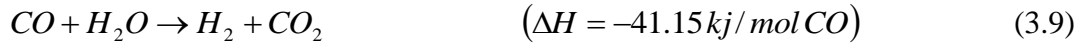
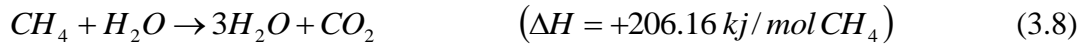
Kullanılan birçok üretim yöntemleri arasında buharla dönüşüm yöntemi % 50'lik payla büyük bir yer tutar. Bu yöntemde hidrojen zengin doğalgaz, metanol ve biyogaz gibi fosil yakıt kaynakları kullanılır. Buharla dönüşüm yöntemi beş adet süreçten oluşmaktadır: Kükürt giderme, buharla dönüştürme, su-gaz değiştirme, CO₂

ayırma ve metanlaştırma. Şekil 3.12’de buharla dönüşüm genel akış şeması verilmiştir [65].



Şekil 3.12 Buharla Dönüşüm Genel Akış Şeması [65]

Buharla dönüşüm yönteminde gerçekleşen kimyasal reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu tespit edilmiştir [65].



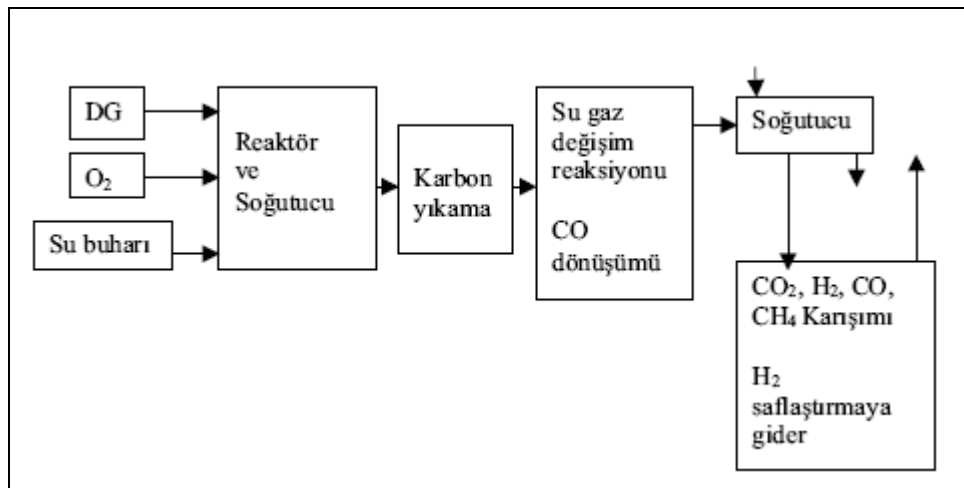
Görüldüğü gibi öne çıkan prosesler buharla dönüştürme (3.8) ve su-gaz değişime (3.9) prosesidir. Buharla dönüşüm yönteminde, öncelikle kükürtlü bileşiklerin çinko oksit (ZnO) yataklardan dışarıya çıkarılması ve nikel (Ni) esaslı katalizör kullanılması önerilmiştir [65].

Buharla dönüşüm yüksek sıcaklıkta gerçekleşen endotermik bir reaksiyondur. Bu sıcaklık 760-980 °C olup uygulanan basınç 35 atm'dir. Reaksiyon için aşırı miktarda su buharı kullanılır. Su buharı miktarı, hidrokarbon kabındaki ürün gaz karışımının bileşimi, sıcaklık, basınç, katalizör yatağı içinden geçiş hızları tepkime dengelerini belirlemiştir. Ek hidrojen üretimi için, oluşan CO dönüştürücüden çıkan gaz karışımı ile birlikte su-gaz değişime birimine gönderilerek H₂ ve CO₂'e dönüştürülmüştür [65]. Su-gaz değişime reaksiyonu, ekzotermik bir reaksiyon olup hidrojen ve amonyak üretiminin en önemli adımını oluşturmaktadır. Aynı zamanda su-gaz değişime reaksiyonu atmosferin zehrini gidermede de kullanılmaktadır. Termodinamik ve kinetik şartlara bağlı olarak su-gaz değişime reaksiyonunun yüksek (320-450 °C) ve düşük (200-250 °C) sıcaklık uygulamaları mevcuttur.

Yüksek sıcaklık değişim reaksiyonunda genellikle demir esaslı katalizörler kullanılırken, düşük sıcaklık dönüşüm reaksiyonunda genellikle bakır esaslı katalizörler kullanılmaktadır. Su-gaz değiştirme reaksiyonu karbonmonoksitin (CO) % 92'sini hidrojene çevirir ve basınç salımlı adsorpsiyon (PSA) ünitesi kullanılarak saflaştırılır. PSA gazları CO₂ (% 55 mol), H₂ (% 27 mol), CH₄ (% 14 mol), CO (% 3 mol), N₂ (% 0.4 mol) ve bir miktar su buharından ibarettir. Genellikle buhar dönüşüm sisteminin verimliliği % 65-75 arasında değişmektedir [70].

3.2.2.2 Kısmi Oksidasyon

Bu proste kapalı bir yanma odasında başlangıç hidrokarbonunun su buharı eğliğinde, sınırlı miktarda O₂ ile alev sıcaklığı 1300-1500 °C arasında katalitik olmayan kısmi bir yanma gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda hidrojen, karbonmonoksit ile bunların yanında az miktarda CO₂, CH₄ ve benzeri içeren ham sentez gazı üretilmiştir. Hidrokarbonun kısmi oksidasyon basamağından önce kükürt giderme işlemine gerek olmadığından kısmi oksidasyon yönteminin geniş bir çalışma aralığında olduğu ifade edilmiştir. Buna karşılık bu süreçte % 95-99 saflıkta O₂ kullanılmıştır [65].



Şekil 3.13 Kısmi Oksidasyon Süreci Genel Şeması [65]

Metanın kısmi oksidasyonu aşağıdaki tepkimelerle ifade edilmiştir. Tepkimenin 1100-1500 °C sıcaklık aralığında ekzotermik bir süreçte gerçekleştiği belirtilmiştir [65].

Tepkime aşamaları;



Toplam tepkime;



Egzotermik bir reaksiyon olmasından dolayı sürecin ısı gereksinimi daha düşüktür ve reaktör karmaşık iç ısıtma donanımlarına gerek duymaz. Reaktör boyutunun daha küçük olabilmesi nedeniyle taşıtlar için yakıt hücresi uygulama potansiyeli yüksektir [69].

Kısmi oksidasyon yöntemi ticari olarak ancak buharla dönüşüm yöntemi ile birlikte kullanılmaktadır. Bu proseste oksijen ve hava, kontrollü olarak yüksek sıcaklıkta yakıt ve buhar ile karıştırılır. Diğer taraftan kısmi oksidasyonda, buharla dönüşümden farklı olarak benzin, dizel ve fuel-oil gibi daha ağır yakıtlarda kullanılabilir. Kısmi oksidasyon hızlı bir prosestir. İşletmeye alınması daha hızlıdır. Bu özelliğinden dolayı yakıt pillerinin daha hızlı devreye alınmasını sağlar. Doğalgaz ve metanın kısmi oksidasyonu 1250-1350 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Oysa daha yüksek hidrokarbonların kısmi oksidasyonu 900-1650 °C sıcaklık aralığında yapılır [65].

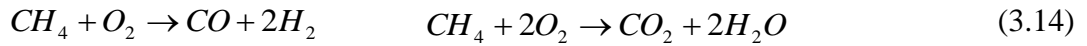
3.2.2.3 Ototermal Dönüşüm

Ototermal dönüşüm kısmi oksidasyon ve buhar dönüşüm yöntemlerinin birleştirilmiş halidir. Kısmi oksidasyon, hidrokarbonların gerekenden az oksijenli ortamda yakılmasıdır. Ototermal terimi, endotermik buhar dönüşümü ile ekzotermik

kısmi oksidasyon reaksiyonları arasındaki ısı alış verişini tanımlar. Hidrokarbonlar bir “termo reaktörde” katalizör ve oksijen+buharla reaksiyona sokulur [68].

Ototermal dönüşüm prosesleri, birleştirilmiş tek bir ototermik reaktörde veya gaz-ısıtmalı-ototermik reaktörler kombinasyonunda yapılabilir. Proses, yanma (~2200 K) ve dönüşüm (1200-1400 K) bölgelerinde gerçekleşir [68].

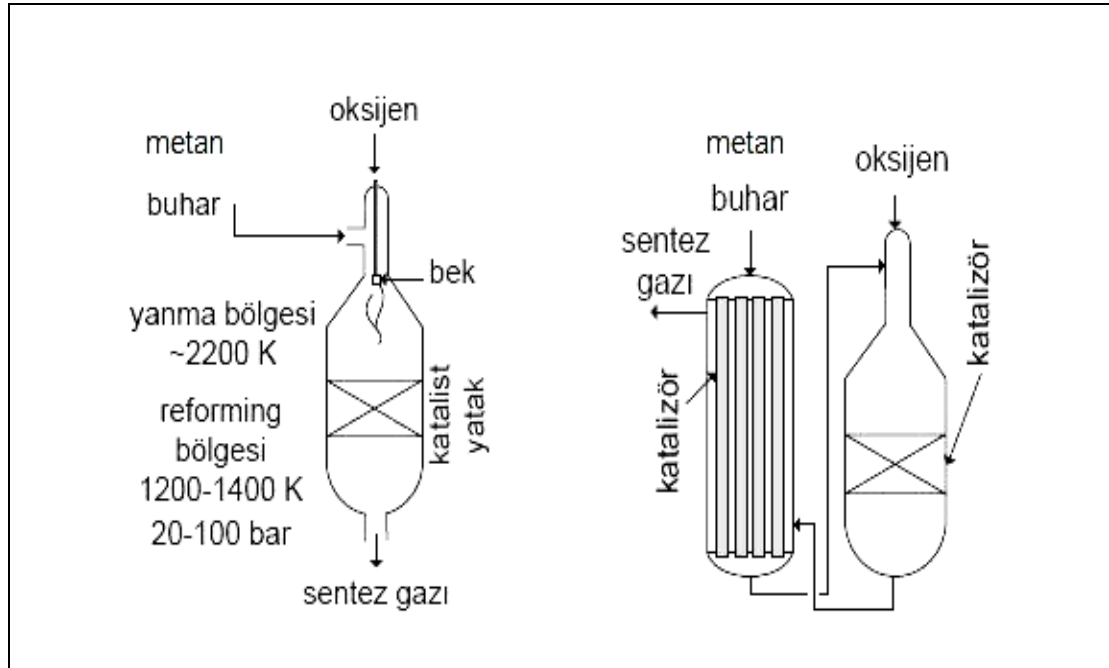
Yanma bölgesi:



Dönüşüm bölgesi:



Egzotermik kısmi oksidasyon ile sağlanan tepkime ısısı eşzamanlı olarak gerçekleşen endotermik buhar dönüşümünde kullanılır. Bu nedenle enerji gereksinimi buharla dönüşüm yöntemine göre daha azdır. Birim katalizör başına üretilen hidrojen miktarı buharla dönüşüm yönteminden daha fazladır [69].



Şekil 3.14 Bir Ototermik Reaktör ve Birleştirilmiş Ototermik Reaktör Sistemleri

[68]

3.2.2.4 Isıl Ayrışma

Hidrokarbon bileşikleri oksijensiz ortamda ve çok yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak parçalanır, hidrojen ve karbon elde edilir. Bu tip proseslerin en avantajlı tarafı sera gazları emisyonunun olmamasıdır. Hidrokarbon metan ise reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir [68].



1 mol metan \rightarrow 2 mol hidrojen

Bu amaçla geliştirilmiş bir teknoloji plazma reformerlerdir; bunlar 2000 °C de çalışır, avantajı, ağır yağ fraksiyonları da dâhil her tür hidrokarbonun reform edilebilmesi ve organik maddelerin hava ve oksijensiz ortamda parçalanarak ısıl ayrışmayla, karbon dioksit meydana gelmeden hidrojen ve is şeklinde karbon elde edilmesidir [68].

4. TERMODİNAMİK ANALİZ

Biyogaz üretimi ve biyogazın buharla dönüşüm sürecinin enerji verimliliği analizi aşağıda verilen şekilde açıklanmaktadır.

4.1 Biyogaz Üretiminin Enerji Verimliliği

Coşkun ve arkadaşları [71] biyogaz kaynaklı elektrikden hidrojen üretiminin enerji verimliliğini araştırmışlardır.

$$\eta = \frac{\dot{E}_{\text{çık}}}{\dot{E}_{\text{gir}}} \quad (4.1)$$

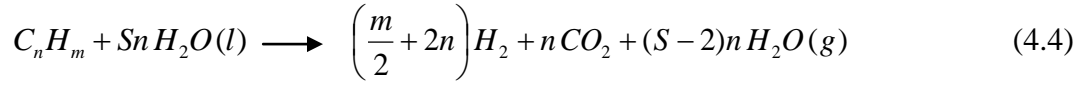
$$\dot{E}_{\text{gir}} = \dot{W}_{\text{pompa}} + \dot{W}_{\text{kar}} + \dot{Q}_{RI} \quad (4.2)$$

$$\dot{E}_{\text{çık}} = LHV_{\text{Biyogaz}} \quad (4.3)$$

Burada η enerji verimliliğini ifade etmektedir. \dot{Q}_{RI} reaktör ısıtması için gerekli olan enerji miktarını göstermektedir. \dot{W}_{pompa} ve \dot{W}_{kar} sırasıyla pompa işini ve karıştırıcı işini göstermektedir. LHV_{Biyogaz} ise üretilen biyogazın alt ısıl değerini göstermektedir.

4.2 Biyogaz Kullanımında Buhar Dönüşüm Sürecinin Enerji Verimliliği

Lutz ve arkadaşları buhar dönüşümünden hidrojen üretiminin termodinamiği üzerine çalışma yapmışlardır. Hidrokarbonlu yakıtların buhar dönüşümü için bir denge reaksiyonu önermişlerdir [72].



Burada n ve m yakıt kompozisyonunu tanımlamaktadır. S ise karışım için buhar-karbon oranını ifade eder. Net entalpi değişimini belirlemek için türlerin oluşum entalpilerini de dâhil edilebilir.

$$\Delta H_R = n h_{CO_2}^f + (S - 2)n h_{H_2O(g)}^f - (h_{C_n H_m}^f + S n h_{H_2O(l)}^f) \quad (4.5)$$

Standart sıcaklık ve basınçta h_k^f her bir mol başına oluşan yakıt türünün oluşum entalpisini göstermektedir. Dikkat ettiğimizde $h_{H_2}^f = 0$ ve ihmal edilir. Tüm buhar dönüşüm sürecinin enerji verimliliği (η_{BD}) aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\eta_{BD} = \frac{n_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}{n_{CH_4} \cdot LHV_{CH_4} + Q_{LN}} \quad (4.6)$$

n_{H_2} bir mol yakıttan üretilen hidrojenin mol sayısını göstermektedir. LHV_F ise yakıt türlerinin mol başına alt ısı değerlerini tanımlar. \dot{Q}_{LN} buhar dönüşüm süreci için sisteme giren ısıyı ifade eder. Eğer diğer süreçlerden kaynaklanan atık ısı var ise, buharla dönüşüm sürecinde bu atık ısı kullanılabilir.

4.3 Hidrojen Üretimi İçin Genel Enerji Verimliliği

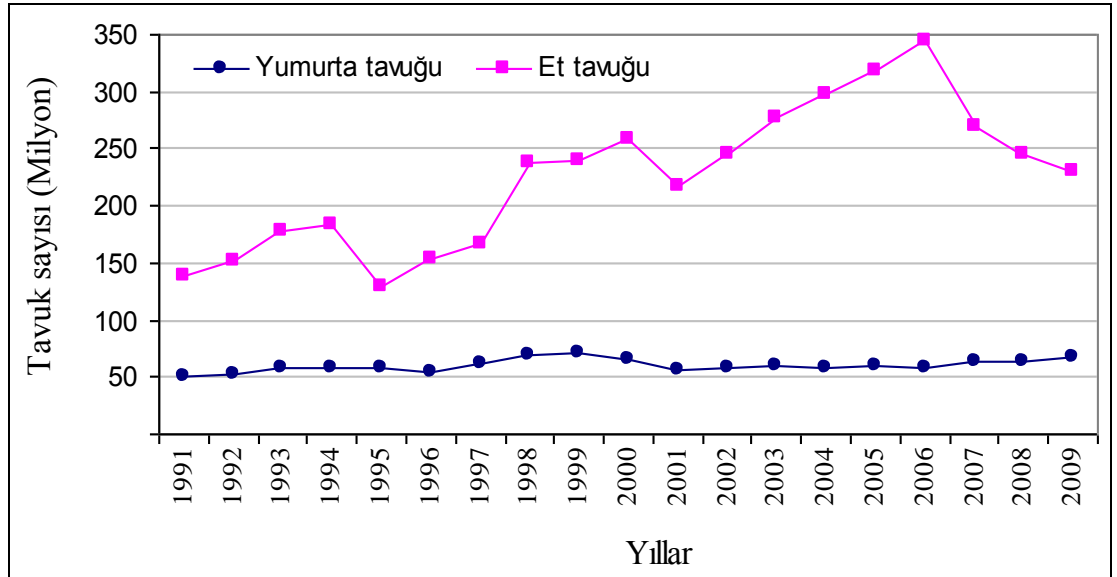
Hidrojen üretimi için genel enerji verimliliği şu şekilde tanımlanmaktadır.

$$\eta_{sistem} = \frac{n_{H_2} \cdot LHV_{H_2}}{n_{CH_4} \cdot LHV_{CH_4, BD} + \dot{Q}_{LN} + \dot{Q}_{RI} + \dot{W}_{pompa} + \dot{W}_{kar}} \quad (4.7)$$

5. MATERYAL METOT

5.1 Balıkesir İli İçin Hayvan Potansiyelinin Belirlenmesi

Türkiye’de endüstriyel tavukçuluk sektörü Marmara, Ege ve İç Anadolu bölgelerinde yaygınlaşmıştır. Özellikle Ankara, Balıkesir, Bolu, Bursa, Elazığ, Eskişehir, İstanbul, İzmir, Kayseri, Kocaeli, Manisa, Sakarya, Yozgat ve Çukurova’ da piliç eti, Afyon, Balıkesir, Bursa, Çorum, İzmir, Konya ve Manisa’da yumurta üretimi yaygın olarak yapılmaktadır. 2008 yılı sonu itibarı ile 1075 adet ticari yumurta üretim, 8948 adet ticari etlik ve 258 adet damızlık olmak üzere 10281 adet işletme mevcuttur [73]. Yıllar itibariyle Türkiye’de ki mevcut tavuk sayısındaki değişim Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Şekil 5.1’den görüldüğü üzere 2009 yılı verilerine göre et tavuğu sayısı 163468942 ve yumurta tavuğu sayısı 66500461 olmak üzere toplamda 229969403 tavuk bulunmaktadır [74].



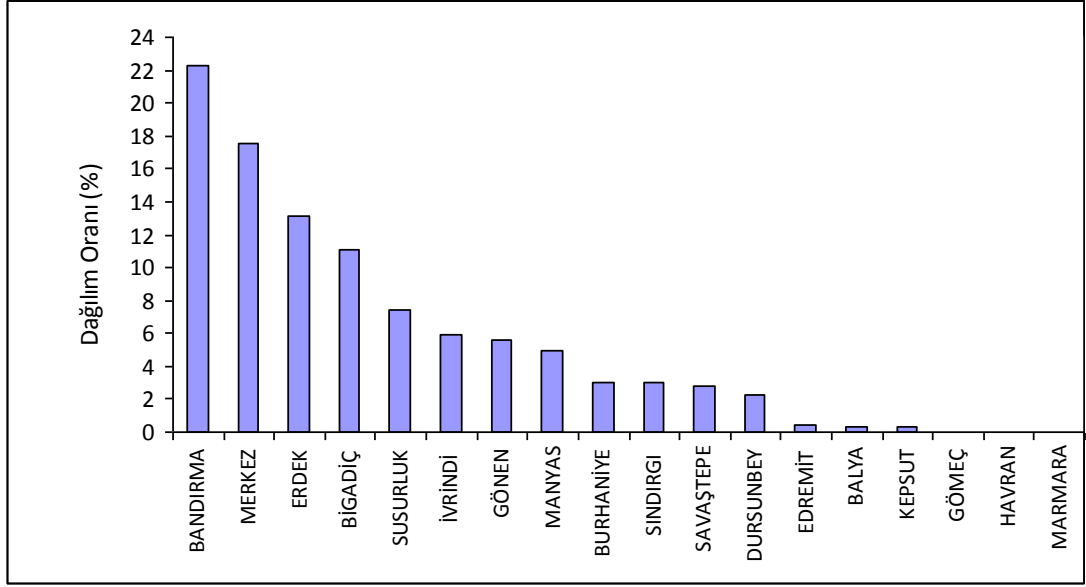
Şekil 5.1 Yıllar İtibariyle Türkiye’de Tavuk Sayıları

Etlik piliç üretimi, Marmara, Ege, İç Anadolu ve Akdeniz Bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Bunun nedenleri arasında başlıca şu faktörler sayılabilir; büyük yerleşim merkezlerine olan yakınlık, tüketimin fazla oluşu, enerji temininin daha kolay olması, iklim, coğrafi yapı uygunluğu ve ulaşım imkânlarındaki kolaylık. Son dönemlerde tarım sektöründe yaşanan gerilemeye rağmen tarım sektörünün önemli bir kolu olan hayvancılık sektörü içerisinde bir alt sektör durumundaki tavukçuluk, diğer alt sektörlerle göre oldukça hızlı bir gelişme göstermiştir. 1990 ile 2005 yılları arasındaki süreçte yıllık piliç eti üretimi 162569 tondan 957416 ton'a yükselmiştir [73].

Yapılan inceleme sonucunda Balıkesir ili için hayvancılık potansiyelinin oldukça yüksek seviyede olduğu görülmüştür. Balıkesir iline ait büyükbaş hayvan ve tavuk sayıları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere 2009 yılına ait toplam etlik ve yumurtacı tavuk sayıları 21949230'dür. İlin canlı hayvan ağırlığı içinde tavuk % 30'lük payla 2. sırada yer almaktadır. Pazarlanan hayvansal ürün içinde ise % 54'lük payla 1. sırada bulunmaktadır. Balıkesir hayvansal ürünler üretim değeri sıralamasında Türkiye'de 1. sırada, toplam tarımsal üretim değeri sıralamasında 3. sırada yer almaktadır. Bu potansiyelin ilçelere bağlı dağılımı Şekil 5.2 'de verilmektedir. En yüksek kurulu yatırım Bandırma ilçesinde bulunmaktadır. Bandırma, Merkez ve Erdek ilçesi kurulu toplam potansiyelin %50'sini teşkil etmektedir [76].

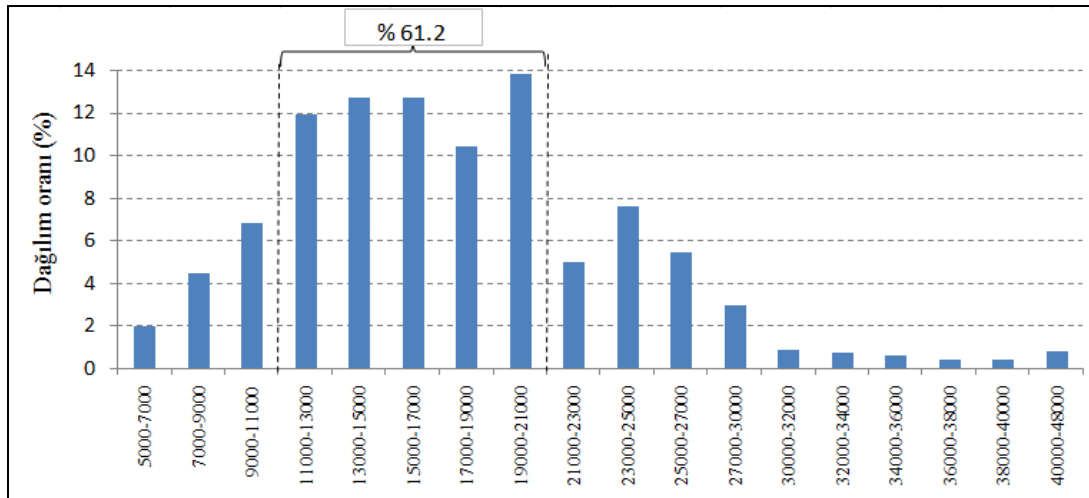
Çizelge 5.1 2009 Yılı Balıkesir İline Ait Hayvan Sayıları [75]

Hayvan Cinsi	Hayvan Sayıları
Sığır	453951
Manda	2128
Toplam	456079
Etlik tavuk	16823325
Yumurtacı tavuk	5125905
Toplam	21949230



Şekil 5.2 Kurulu etlik tavuk yetiştirme potansiyelinin Balıkesir ilçelerine göre dağılımı

Kurulu tavuk yetiştirme çiftliklerinin kapasiteleri ayrıntılı incelendiğinde, yoğunluklu kapasitenin 11000 ile 21000 arasında dağıldığı gözlemlenmiştir. Şekil 5.3’de görüleceği üzere, bu aralıkta toplam dağılımın % 61.2’si bulunmaktadır. Kapasite en düşük 5000 ile en yüksek 48000 arasında değişiklik göstermektedir. Kapasitesi 30000’den büyük çiftlikler en çok Merkez ilçesinde, 1-10000 kapasiteli küçük işletmeler ise Bandırma ilçesinde yoğunlaşmıştır.

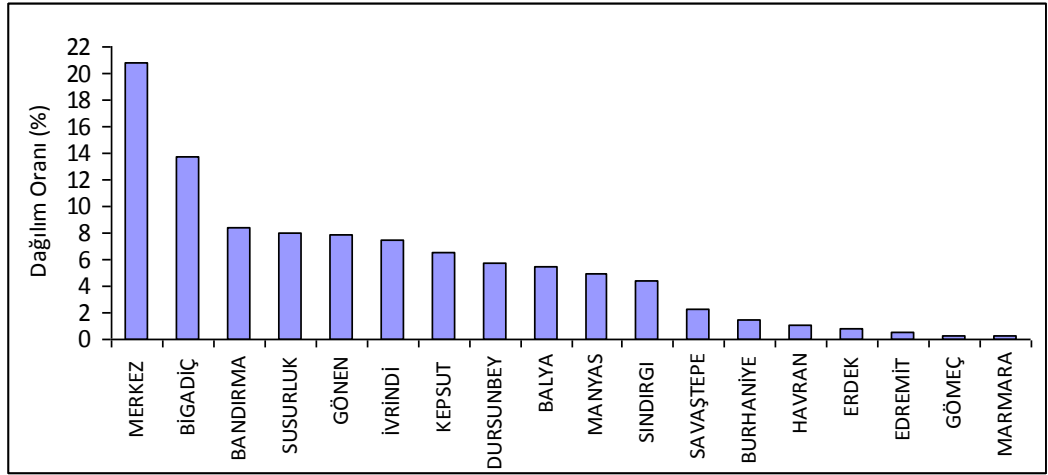


Şekil 5.3 Kurulu Tavuk Yetiştirme Kapasitelerinin Toplam İçindeki Dağılımı

Çizelge 5.2 2009 Yılı Balıkesir İli İçin Mevcut İşletme ve Tavuk Sayılarının Dağılımı [75]

Adet Arası		Etlik	Yumurta
0.000-10.000	İşletme Sayısı	120	7172
	Hayvan Sayısı	869018	162835
10.000-30.000	İşletme Sayısı	547	49
	Hayvan Sayısı	9506939	803510
30.000-50.000	İşletme Sayısı	97	28
	Hayvan Sayısı	3213237	930660
50.000 üzeri	İşletme Sayısı	42	34
	Hayvan Sayısı	3234131	3228900
Toplam	İşletme Sayısı	806	7283
	Hayvan Sayısı	16823325	5125905

Balıkesir iline ait toplam büyükbaş hayvan sayılarının (sığır ve manda) ilçelere göre dağılımı Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4 Balıkesir İli Toplam Büyükbaş Hayvan Sayısının İlçelere Göre Dağılımı

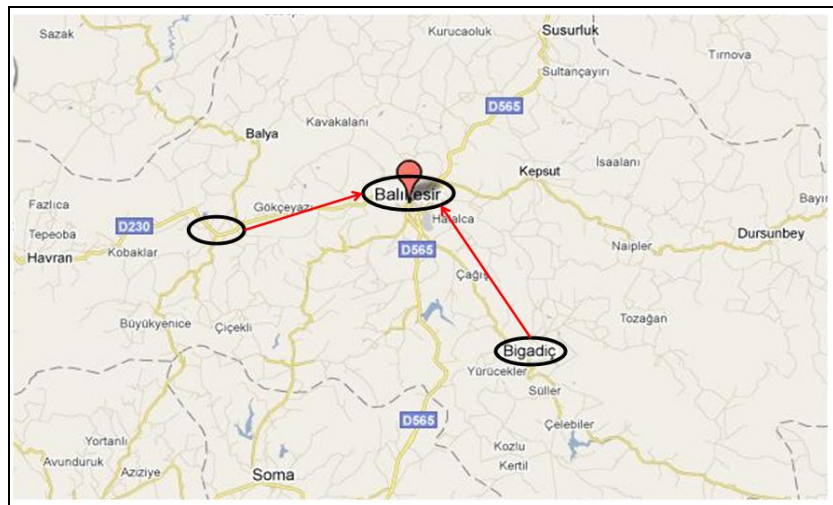
Balıkesir ili toplam büyükbaş ve kümes hayvanı sayıları göz önünde bulundurulduğunda büyükbaş hayvan sayısı % 2.04'lük payı, kümes hayvanları ise % 97.06'lık payı oluşturmaktadır.

5.2 Balıkesir İli İçin Hayvan Atık Potansiyelinin Belirlenmesi

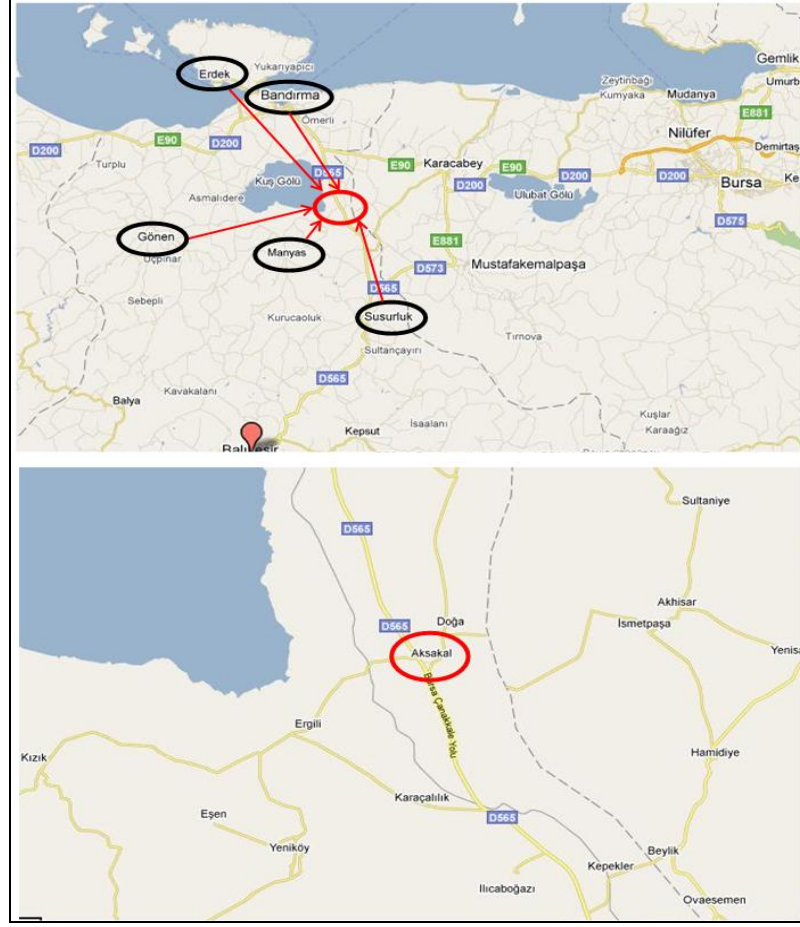
Balıkesir merkez ve ilçeleri tavuk atık potansiyelleri incelendiğinde iki ayrı bölgeye biyogaz üretim sisteminin kurulmasının uygun olacağı tespit edilmiştir. Bu bağlamda belirlenen iki bölge için reaktör tasarımı yapılacaktır. Belirlenen bölgeler şu şekilde sıralanabilir;

- 1) Bandırma, Erdek, Susurluk, Manyas ve Gönen (BESMG)
- 2) Merkez, İvrindi ve Bigadiç (MİB)

BESMG için kurulması tasarlanan biyogaz üretim tesisi için yer Kuş Gölü'ne yakın bir mevkide bulunan Aksakal mevki belirlenmiştir (Şekil 5.6). Bu bölge Manyas, susurluk ve bandırma karayolunun kesişim noktasında bulunmaktadır. Ayrıca, MİB için kurulması tasarlanan biyogaz üretim tesisi içinse İkizce Tepeler barajına yakın bir alan tespit edilmiştir (Şekil 5.5). Seçilen iki nokta için Manyas gölüne ve İkizce Tepeler barajına yakın bir noktanın seçilmesi, kurulması tasarlanan biyogaz reaktörü için büyük oranda suya ihtiyaç olmasından kaynaklanmaktadır. Gerekli olan su ihtiyacı belirtilen iki su kaynağından karşılanacaktır.



Şekil 5.5 MİB Bölgesi İçin Kurulması Planlanan Biyogaz Üretim Tesisi Yeri



Şekil 5.6 BESMG Bölgesi İçin Kurulması Planlanan Biyogaz Üretim Tesisi Yeri

5.2.1 Belirlenen bölgeler için atık potansiyelinin belirlenmesi

Ortalama günlük tavuk atık miktarının tespitinde tavuk ağırlıkları büyük önem taşımaktadır. Tavuğun büyüme evresinde ağırlığındaki değişimi Çizelge 5.3’de verilmiştir. Etlik tavuk büyüme sürecindeki ortalama ağırlığı 757 gr’dır. Hesaplamalarda, günlük tavuk atık miktarı toplam ağırlığın % 4’ü olarak alınmıştır. Bilgin [11] bu konuda yapmış olduğu bir çalışmada tavuk için atık miktarının canlı ağırlığın % 3-4’ü arasında değiştiğini belirtmiştir. Günlük atık miktarı etlik tavuk için 30 gr/gün olmaktadır. Yumurtacı tavuklar için ağırlık 1.6 kg olarak alındığında atık miktarda 64 gr/gün yapmaktadır. Etlik ve yumurtalık tavuklar için iki ayrı atık miktarı almamızın esas sebebi şu şekilde belirtilebilir: Etlik tavuklar 45 günlük bir dönem sonunda kesime gitmekte ve bunun sonrasındaki 15 günlük sürede kümeslerin temizlenmesi ve tekrardan kullanıma hazır hale getirilmesi sağlanmaktadır. Bu sebepten etlik tavuklar için 60 günlük dönemde ortalama ağırlıklar alınmaktadır.

Ancak yumurtalık tavuk için bir sene boyunca yaşadığı kabul edildiğinden atık miktarı daha yüksek çıkmaktadır.

Çizelge 5.3 Tavuğun Büyüme Evresinde Ağırlığındaki Değişim [77]

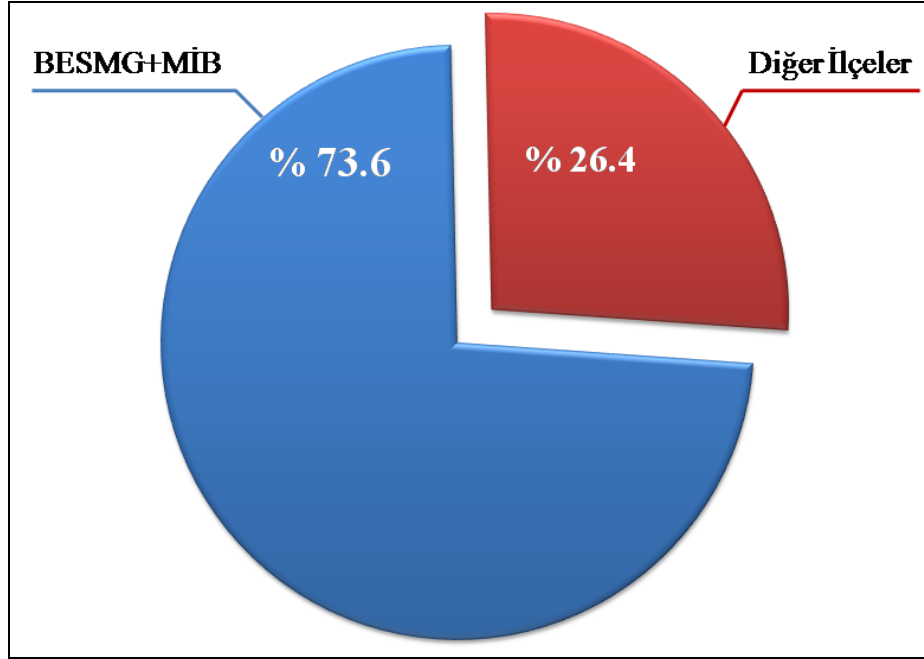
Haftalar	Ortalama ağırlık (gram)
1.Hafta	89
2.Hafta	190
3.Hafta	344
4.Hafta	534
5.Hafta	811
6.Hafta	1096
7.Hafta	1390
8.Hafta	1598

1000 kg ağırlığındaki hayvan ve/veya hayvanlardan günde ıslak bazda 60-80 kg gübre oluşmaktadır. 630 kg ağırlığındaki bir sığırdan günde yaklaşık olarak 50 kg gübre oluşmaktadır [56]. Genel bir ifadeyle gübre miktarının hesabında; büyükbaş hayvanlar için 10-20 kg/gün (yaş) gübre verimi kabul edilebileceği gibi canlı ağırlığın % 5-6'sı da günlük gübre miktarına esas alınabilir [11].

Belirlenen iki bölge için günlük ortalama atık miktarları tespit edilerek Çizelge 5.4'de verilmiştir. Çizelge 5.4'den görüleceği üzere belirtilen iki bölge için günlük ortalama atık miktarı toplam 7161 Ton/gün değerine ulaşmaktadır.

Çizelge 5.4 Belirlenen Bölgeler İçin Günlük Ortalama Atık Miktarları

İlçeler	Günlük ortalama atık miktarı (Ton/gün)		
	Tavuk	Büyükbaş	Toplam
Merkez	93	1880	1973
İvrindi	23	677	700
Bigadiç	67	1242	1309
MİB	183	3799	3982
Bandırma	297	754	1051
Erdek	56	72	128
Susurluk	31	723	754
Manyas	46	451	498
Gönen	36	713	749
BESMG	467	2713	3179



Şekil 5.7 İki Pilot Bölge ve Diğer İlçeler İçin Toplam Büyükbaş ve Kümes Hayvanları Atık Miktarları Dağılımı

5.2.2 Belirlenen Bölgeler İçin Reaktör Tasarımı

Reaktör dizaynında en önemli parametreler; hayvan türü, büyüklüğü, sayısı ve seçilen işletme sıcaklığıdır. Bu parametrelere göre hidrolik bekleme süresi seçilir. Hayvan gübresi miktarı reaktör boyutlandırmasını etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Hayvan türüne, büyüklüğüne bağlı olarak günlük üretilecek gübre miktarı, gübredeki su oranı, biyolojik işlem sonucu oluşan biyogaz miktarı ve seyreltme oranları Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5 Birim Gübre Ağırlığı Başına Biyogaz Oluşumu ve Seyreltme Oranları [56]

Hayvan türü	Ortalama biyogaz üretimi (m ³ /Ton)	Seyreltme oranı (gübre/su)
Sığır	40	1/1
Kümes Hayvanı	60	1/3

Gübre içerisine ne kadar su ilave edileceğide çok önemlidir. Çamur içinde katı madde konsantrasyonunun % 3-9 arasında olması istenir. Bu konsantrasyonun altında ve üstünde fermantasyon süresi uzar. Katı madde oranları; sığır gübresinin % 15-20, tavuk gübresinin % 30, koyun gübresinin ise % 40 civarındadır. Reaktöre beslenen çamur miktarı (ζ_m) denklem 5.1 ile ifade edilebilir [56].

$$\zeta_m = \text{Biyokütle} + \text{Su} \quad (5.1)$$

Anaerobik çürütme reaktörü hacmi (V_d), hidrolik bekletme süresi (HBS) ve günlük beslenen çamur miktarı (ζ_m) arasındaki bağıntı denklem 5.2'de verilmiştir.

$$V_d = \zeta_m (m^3 / \text{gün}) \times \text{HBS}(\text{gün}) \quad (5.2)$$

Hidrolik bekleme süresi, seçilen çürütme sıcaklığı ile tespit edilir. Isıtmasız biyogaz tesislerinde reaktör içindeki sıcaklık toprak içindeki sıcaklığın 1-2 °C üzerinde alınır. Psikrofilik şartlar için hidrolik bekleme süresi 100, mezofilik şartlar için 20 ve termofilik şartlar için 8 günün üzerinde alınabilir [56].

Mekanik karıştırıcı sistemlerde karıştırıcı gücünün hesabı şu şekilde yapılmaktadır [78]:

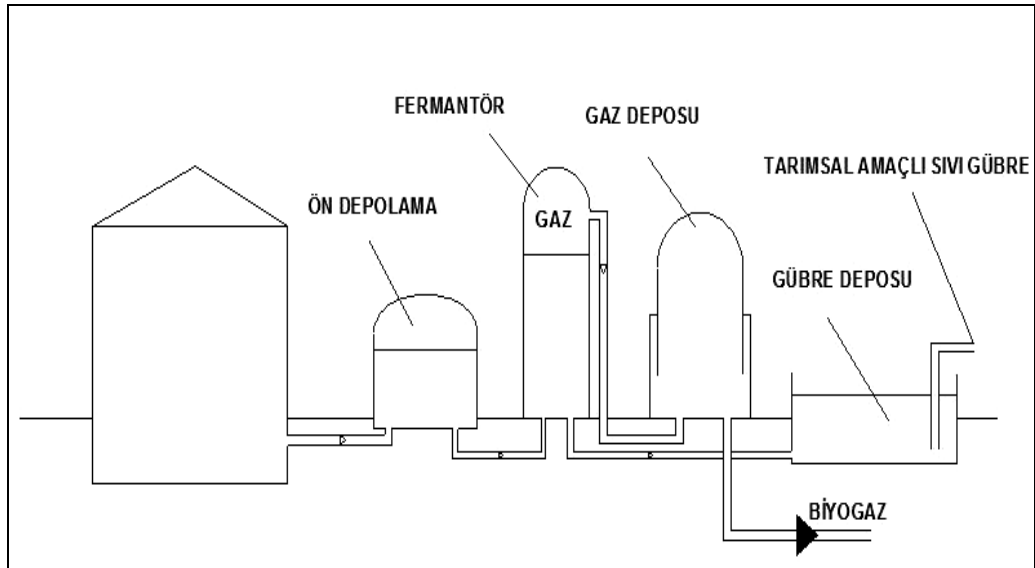
$$P = 0.0066 \cdot TK \cdot V_R \quad (5.3)$$

Burada P elektrik motorunun gücü (HP), TK toplam katı madde oranı (%) ve V_R reaktör hacmi (m^3) olmaktadır.

Gaz bölümü hacmi genel olarak V_d/V_g (reaktörde çürüme bölümü hacmi/gaz toplama bölümü hacmi), 3:1 ila 10:1 veya 5:1 ila 6:1 arasında değişir [56].

Kabuller

- Reaktör için çürüme bölümü hacmi/gaz toplama bölümü hacmi oranı 5:1 olarak alınmıştır.
- Reaktörde bekleme süresi 22 gün alınmıştır.
- Reaktör 3 m toprak altına gömülmüştür.
- Silindirik yapı olarak silindirik seçilmiş ve reaktör için çap/yükseklik oranı 2/3 alınmıştır. Atıklarından biyogaz üretimi yapan büyük ölçekli firmalar incelendiğinde reaktör hacimlerini bu şekilde aldıkları gözlemlenmiştir.
- Reaktör beton kalınlığı 20 cm alınmış ve 3 cm yalıtımlı kabul edilmiştir.
- Reaktörde oluşan biyogazın CH₄ içeriği % 60 olarak kabul edilmiştir.
- Reaktöre beslenen atığın TK oranı % 5 olarak kabul edilmiştir.



Şekil 5.8 Örnek bir biyogaz tesisi

Belirlenen bölgelerde kurulması planlanan reaktörlerin miktarları ve çürütücü hacimleri Çizelge 5.6'da belirtilmiştir.

Çizelge 5.6 Belirlenen İki Pilot Bölge İçin Gerekli Çürütücü Hacmi

	Gerekli çürütücü hacmi	Reaktör miktarı/ Reaktör hacmi
	(m ³)	(adet / m ³)
MİB	183260	11 / 20000
BESMG	160468	10/ 20000

Hesaplanan reaktör hacimleri için yapısal veriler Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Tespit edilen reaktör hacmi için yapısal bilgiler

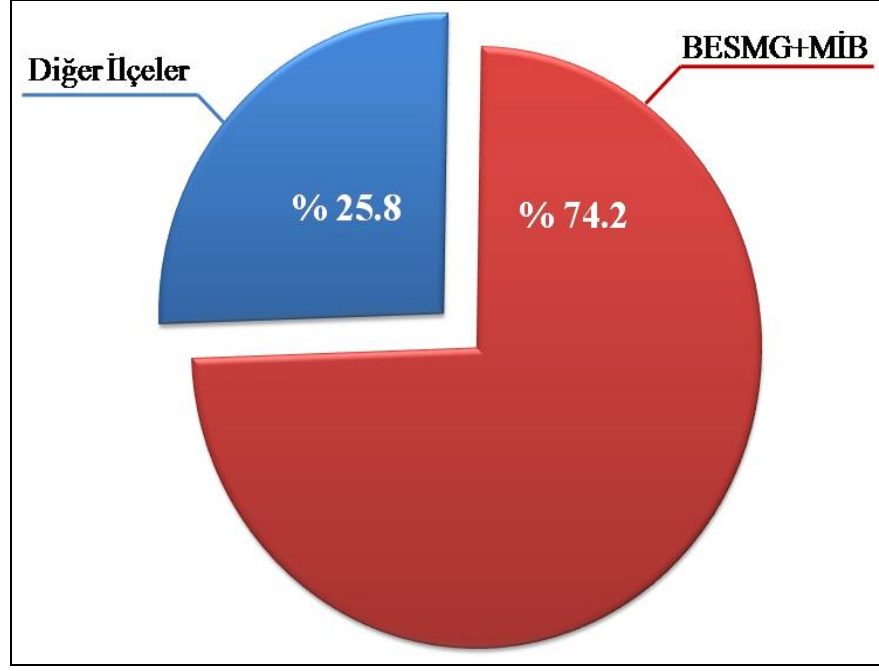
Reaktör Hacim V (m ³)	Silindirik Reaktör		Temas yüzey alanı		Reaktör için gerekli beton hacmi (m ³)
	Yarıçap r (m)	Yükseklik h (m)	Toprakla temas (m ²)	Hava ile temas (m ²)	
	20000	25.24	10	2512.7	

MİB bölgesi tavuk atıklarından günde 10963 m³/gün biyogaz, büyükbaş hayvan atıklarından 151976 m³/gün biyogaz üretim potansiyeline sahiptir. BESMG bölgesi ise tavuk atıklarından günde 28005 m³/gün biyogaz, büyükbaş hayvan atıklarından 108501 m³/gün biyogaz üretim potansiyeline sahiptir. Her iki bölgeden toplamda günde 299445 m³/gün biyogaz üretilebilir (Çizelge 5.8).

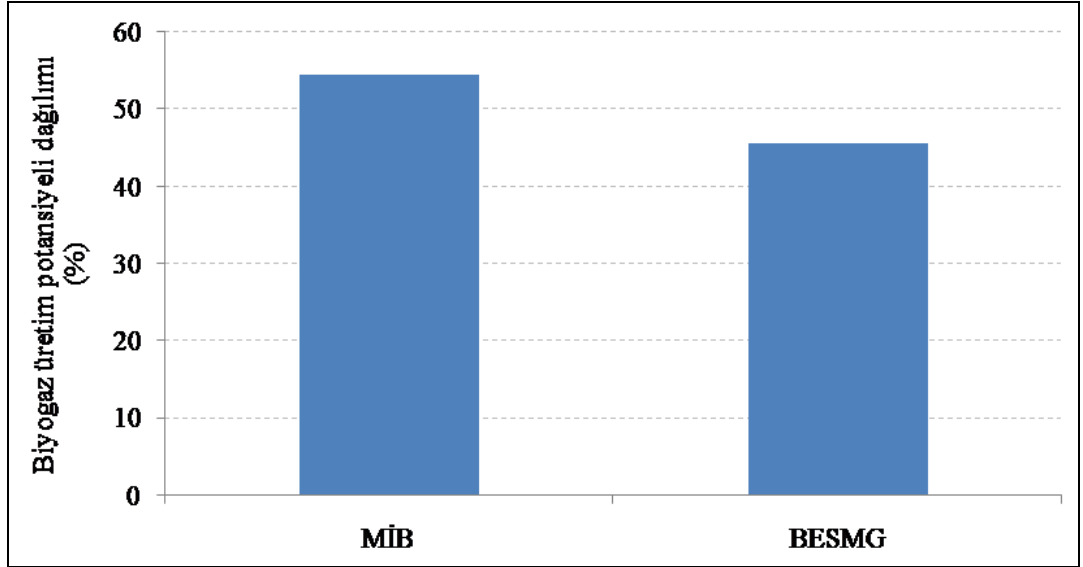
Çizelge 5.8 Seçilen İlçeler İçin Hayvan Cinsine Bağlı Günlük Ortalama Biyogaz Üretim Potansiyeli

İlçeler	Günlük ortalama biyogaz üretim potansiyeli (m ³ /gün)		
	Tavuk	Büyükbaş	Toplam
Merkez	5576	75200	80776
Bigadiç	4004	49694	53698
İvrindi	1383	27082	28465
MİB	10963	151976	162939
Bandırma	17814	30146	47960
Erdek	3364	2870	6234
Gönen	2181	28523	30704
Manyas	2764	18059	20823
Susurluk	1882	28903	30785
BESMG	28005	108501	136506

Balıkesir ilindeki tüm ilçelerin biyogaz üretim potansiyeline bakıldığında seçilen bölgeler (MİB ve BESMG) % 74.2’lik payı oluşturmaktadır (Şekil 5.9).

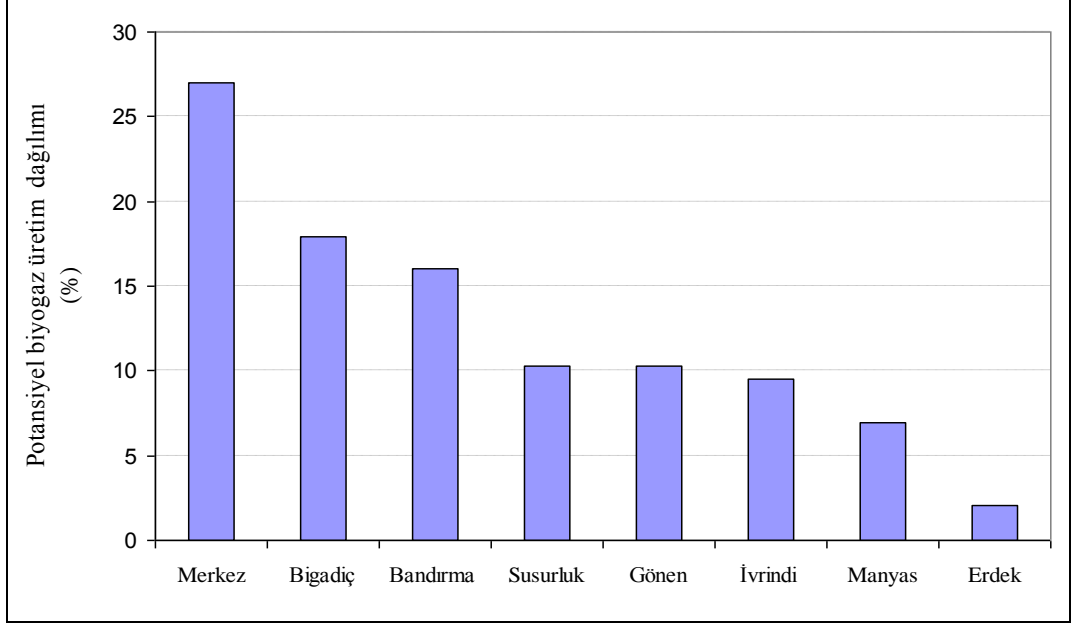


Şekil 5.9 İki Pilot Bölge ve Diğer İlçeler İçin Toplam Biyogaz Üretim Potansiyelinin Dağılımı

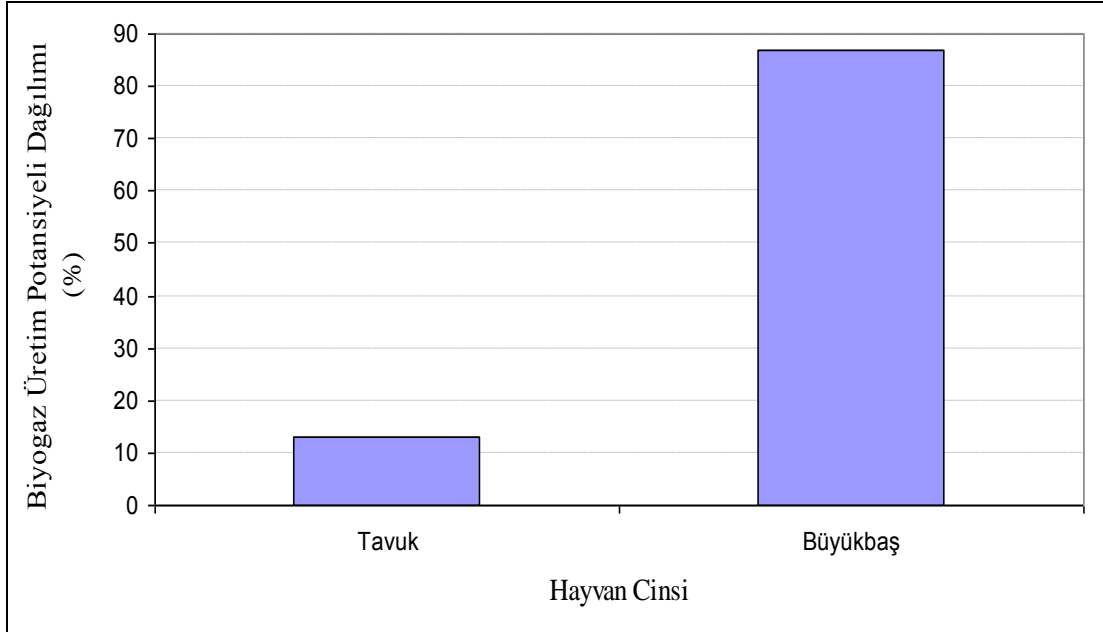


Şekil 5.10 Seçilen İki Pilot Bölge İçin Biyogaz üretim Potansiyelinin Yüzdesel Dağılımı

Seçilen bölgelerin biyogaz üretim potansiyelinin yüzdesel oranı Şekil 5.10'da verilmiştir. Ayrıca seçilen bölgelerdeki ilçelerin tüm potansiyel içindeki dağılımları Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11 İki Pilot Bölgede Bulunan İlçelerin Biyogaz Üretim Potansiyellerinin Dağılımı



Şekil 5.12 İki Pilot Bölge İçin Hayvan Cinsine Bağlı Biyogaz Üretme Potansiyelinin Dağılımı

Seçilen bölgelerdeki toplam büyükbaş ve kümes hayvanları sayısı dikkate alındığında, büyükbaş hayvan sayısı % 1.63'lük payı, kümes hayvanları ise % 98.37'lik payı oluşturmaktadır. Ancak toplam biyogaz üretim potansiyeline bakıldığında büyükbaş hayvanlar toplam potansiyelin % 86.9'unu, kümes hayvanları ise % 13.1'ini oluşturmaktadır (Şekil 5.12).

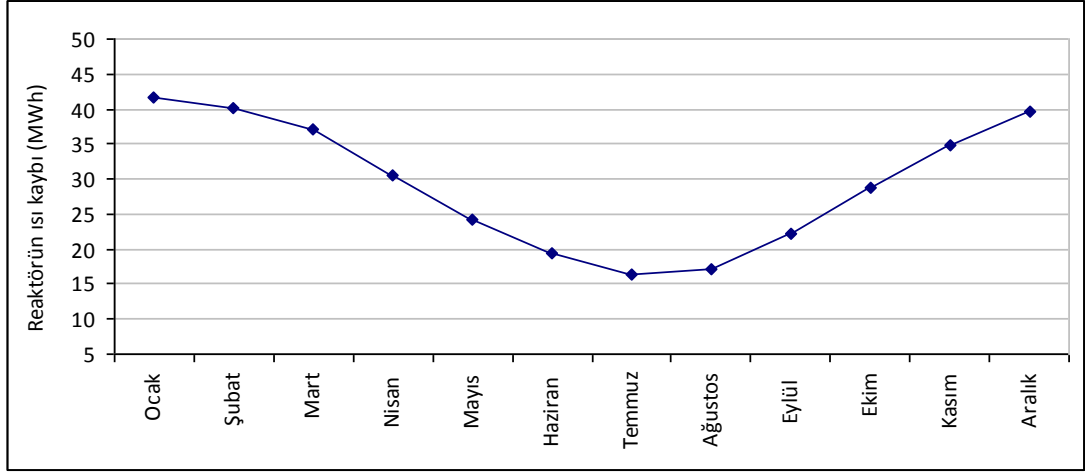
5.2.3 Belirlenen reaktör hacmi için ısıtma gereksinimi

Örnek reaktör için dizayn ısıtma ihtiyacı 318 kW olarak belirlenmiştir. Dizayn dış sıcaklık değeri -3 °C olarak alınmıştır. Toprak sıcaklığı 10 °C olarak kabul edilmiştir. Reaktör dizayn ısı kaybı belirlenerek Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9 Biyogaz Reaktörü İçin Duvar Bileşeni ve Dizayn Isı Kaybı

Eleman Tipi		Alan (m ²)	U (W/m ² °C)	UA (kW/ °C)	ΔT (°C)	Q kW
Biyogaz mebran	Hava temas	2000	0.3	0.6	41	24
20 cm beton + 3 cm izolasyon	Hava temas	1118	0.952	1.064	41	44
20 cm beton	Toprak temas	2513	3.830	9.625	26	250
Toplam						318

Şekil 5.13'den görüldüğü gibi yaz aylarında reaktörlerin ısıtma gereksinimleri azalmaktadır. Toplam ısı kaybı değeri her bir reaktör için 352 MWh/yıl olarak tespit edilmiştir. Aylık ortalama ısı kaybı değeri ise her bir reaktör için 29 MWh/ay olarak bulunmuştur.



Şekil 5.13 Tek bir reaktörün aylara göre ısı kaybı değerleri

5.2.4 Sistem Tanıtımı

Seçilen bölgelerde kurulacak olan tesislerde büyükbaş hayvan ve tavuk gübreleri kullanılarak biyogazdan enerji elde edilmesi planlanmış, ayrıca atıkların bertarafı sağlanarak çevre şartlarının iyileştirilmesi düşünülmüştür.

Reaktörlerin için optimum çalışma koşulları; 38 °C fermantasyon sıcaklığı, 22 günlük bekleme süresi, % 5'lik katı madde oranı olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında tavuk ve büyükbaş hayvan gübreleri kullanılarak MİB bölgesinde günlük 162939 m³/gün, BESMG bölgesinde ise 136506 m³/gün biyogaz elde edilebilir. Her bir reaktörde kullanılacak olan karıştırıcı, pompa ve blower ünitelerinin elektrik ihtiyacını ve reaktör ısıtması için gereken ısının temini için birleşik güç ve ısı sisteminin (kojenerasyon) kurulması planlanmıştır. Kojenerasyon tesisinde %10 oranında kayıpların gerçekleştiği, elektrik üretim veriminin % 40 olduğu ve ısı enerjisi için % 50'lik bir fayda sağlanacağı tasarlanmıştır.

Geriye kalan biyogazdan ise buharla dönüşüm sistemi kurularak hidrojen elde edilecektir. Çizelge 5.11'da MİB bölgesi için reaktörlerin elektrik ihtiyacı gereksinimleri verilmiştir. Çizelge 5.10'da görüldüğü üzere en fazla elektrik tüketen ekipmanlar karıştırıcılardır. Literatüre baktığımızda yapılan çalışmalarda % 5 TK

oranına sahip materyalin fermantasyonunda sürekli karıştırma ile günde tek sefer karıştırma arasında biyogaz verimleri açısından önemli bir fark görülmemiştir.

Çizelge 5.10 MİB İçin Elektrik İhtiyacı Gereksinimi

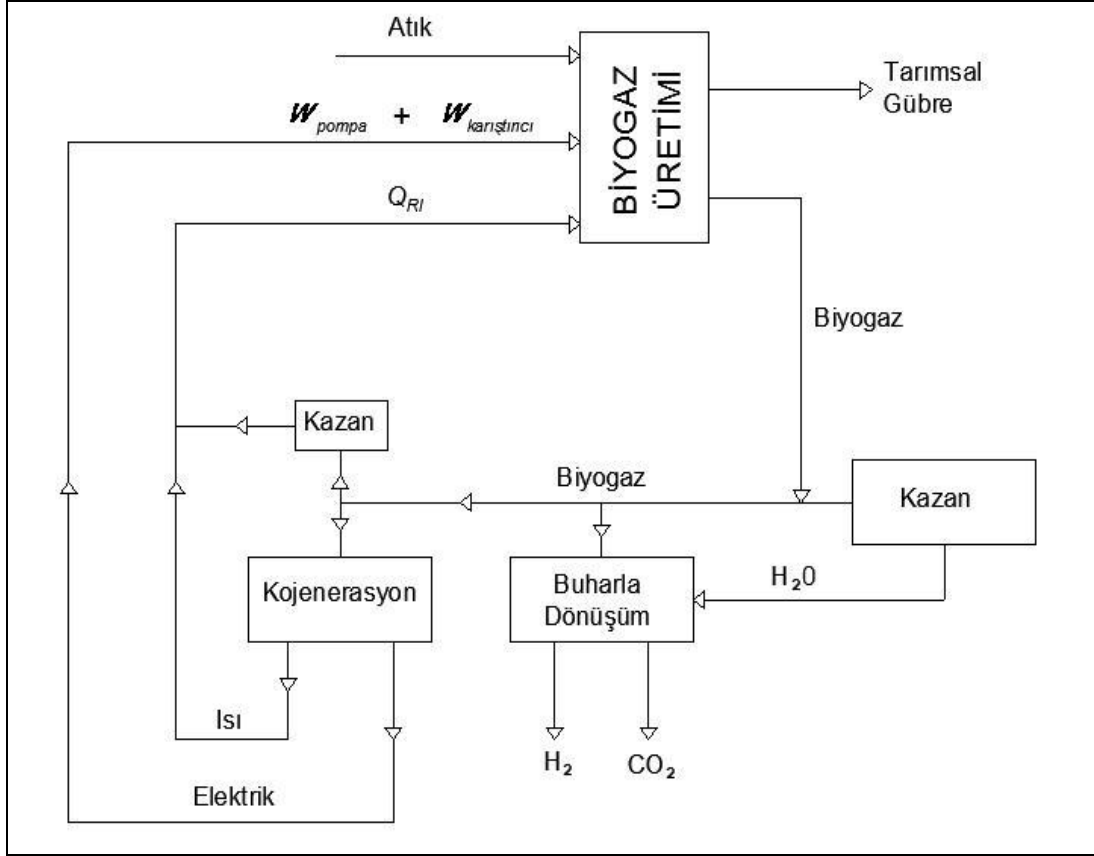
Ekipmanlar	Birimi	Güç	Adet
Karıştırıcı Elektrik (11 rpm)	(kW)	407	11
Çamuru basmak için pompa (32 m ³ /saat)	(kW)	6	11
Isıtma için sirkülasyon pompaları (30 m ³ /saat)	(kW)	30	11
Biyogaz blower	(kW)	1	11
Biyogaz kompresor	(kW)	100	1
Hava blower	(kW)	14	1

Çizelge 5.11 Karıştırıcıda Sürekli ve Tek Sefer Karıştırmanın Elektrik Tüketimi Üzerine Etkisi

Elektrik gereksinimi (kW)	Sürekli	Günde 2 saat
Toplam	4998	928

Günde 2 saat karıştırma ile 4070 kW kazanç sağlanabilir.

MİB bölgesinden günde 97764 m³/gün CH₄ elde edilebilir. Bu da 958 MWh/gün enerjiye karşılık gelmektedir. Reaktörlerin kojenerasyon sistemiyle ısı ve elektrik ihtiyaçları karşılandıktan sonra geriye kalan biyogazdan buhar dönüşümü yöntemi kullanılarak hidrojen elde edilmesi amaçlanmıştır. Geriye kalan 85518 m³/gün biyogazın % 22'lik kısmı buhar eldesi için buhar kazanında yakılacaktır. Buhar dönüşüm reaktöründe 66704 m³/gün biyogaz kullanılarak yılda 6441 ton H₂/yıl elde edilebilir. Aynı hesaplar BESMG bölgesi için yapıldığında, bu bölgeden ise yılda 5386 ton H₂/yıl elde edilebilir. Şekil 5.14'de sistemin akış şeması verilmiştir.



Şekil 5.14 Biyogaz ve Hidrojen Üretimi Akış Şeması

5.3 Maliyetler

Çizelge 5.13’de tek reaktör için toplam inşaat maliyeti verilmiştir. Bir reaktör için toplam yapı maliyeti yaklaşık olarak 105368 TL’dir.

Çizelge 5.12 Tek Reaktör İçin Toplam İnşaat Maliyeti

Reaktör Hacimi V (m ³)	Maliyet (TL)			
	Beton	Hafriyat	İnşaat-İşçilik	Toplam
20000	57942	32926	14500	105368

Taşıma maliyetlerinde 20 tonluk bir kamyon için hesaplamalar yapılmıştır. Kamyonun 100 km için 30 lt mazot tükettiği kabul edilmiştir. Mazot ücreti 3.62 TL/lt olarak alınmıştır. Bu değerler doğrultusunda oluşan atıkların belirtilen mesafelerde ne kadarlık bir taşıma ücreti oluşacağı Çizelge 5.14’de açık bir biçimde verilmiştir.

Çizelge 5.13 Atık Taşıma Maliyetleri

	Atık Taşıma Maliyetleri	
	TL/gün	US\$/gün
Merkez-MİB	4340	2713
Bigadiç-MİB	4320	2700
İvrindi-MİB	3850	2407
<i>MİB için toplam</i>	<i>12511</i>	<i>7819</i>
Bandırma - BESMG	3467	2167
Erdek - BESMG	703	439
Gönen - BESMG	2061	1288
Manyas - BESMG	821	513
Susurluk - BESMG	4147	2592
<i>BESMG için toplam</i>	<i>11198</i>	<i>6999</i>

Yakıt olarak doğalgaz kullanan 2 MW’lık bir kojenerasyon sisteminin farklı makine tipleri kullanımında yıllık toplam giderleri 2095160-2689880 TL arası değişmektedir. Yakıt olarak ise ürettiğimiz biyogazı kullandığımızda 467000-519000 TL arası değişmektedir [79]. Çizelge 5.14’de 2.5 MW’lık bir kojenerasyon sisteminin yıllık işletme giderleri verilmiştir.

Çizelge 5.14 Kojenerasyon Yıllık İşletme Giderleri

Yıllık İşletme Giderleri	Maliyet
Personel+SSK+stopaj giderleri	60000 €
İşletme faturaları	20000 €
Periyodik bakımlar+Yedek parça stok	122000 €
Güvenlik+sigorta+Muhasebe+Kırtasiye+...Diğer	40000 €
Otomasyon bakım onarımı	20000 €
TOPLAM	262000 €

Çizelge 5.15 Kojenerasyon Yatırım Maliyeti

2.5 MW Kojenerasyon Yatırım Maliyeti	
Cihaz & Ekipman Tanımlama	Maliyet
Kojenerasyon paketi	750000 €
Kazan ve ekipmanları	250000 €
Trafo ve orta gerilim şalt ekipmanları	220000 €
Toplam	1220000 €
Kurulum Tanımlama (€/yıl) Sabit Yatırım	
İnşaat alt yapı işleri	70000 €
Mekanik tesisat ve borulama işleri	110000 €
Elektrik tesisat ve otomasyon işleri	80000 €
Teminat mektubu + lisans bedeli	150000 €
Toplam	410000 €

Çizelge 5.15’de 2.5 MW’lık bir kojenerasyon sisteminin yatırım maliyeti verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere yatırım maliyeti 1630000 € tutmaktadır. Yıllık işletme maliyeti ise 262000 €’dur. MİB bölgesi için toplam yatırım maliyeti 29.31 milyon TL olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.16). Yıllık işletme giderleri içinde atık taşıma tutarı belirgin bir şekilde göze çarpmaktadır (Çizelge 5.17).

Çizelge 5.16 MİB İçin Yatırım Maliyeti

Projelendirme (milyon TL)	Ekipmanlar (milyon TL)	İnşaat (milyon TL)	Kojenerasyon (milyon TL)	Toplam (milyon TL)
0.1	24.3	1.16	3.75	29.31

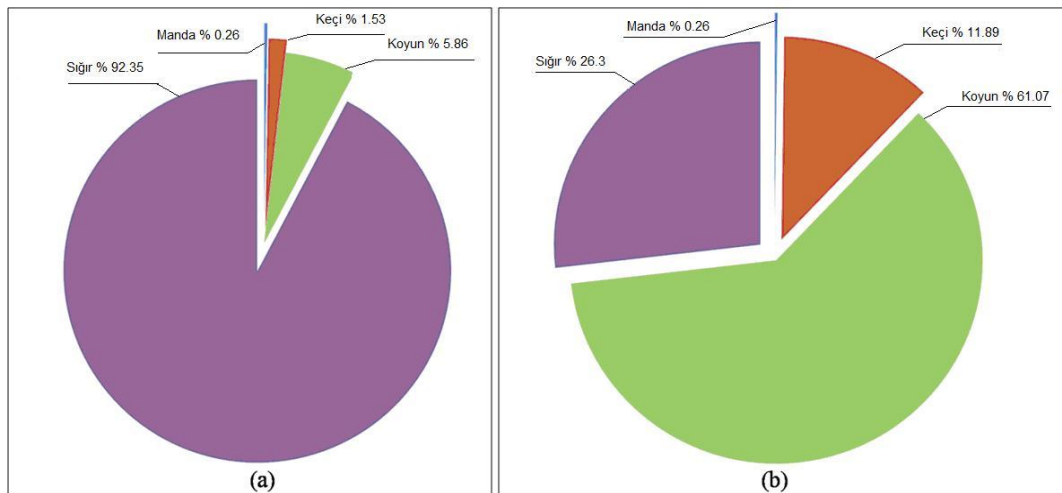
Çizelge 5.17 Toplam Maliyetler

Atık Taşıma	4.567 milyon TL
Kojenerasyon işletme maliyeti (yıllık)	0.603 milyon TL
Biogaz üretim sistemi işletme maliyeti	0.050 milyon TL
Toplam	5.22

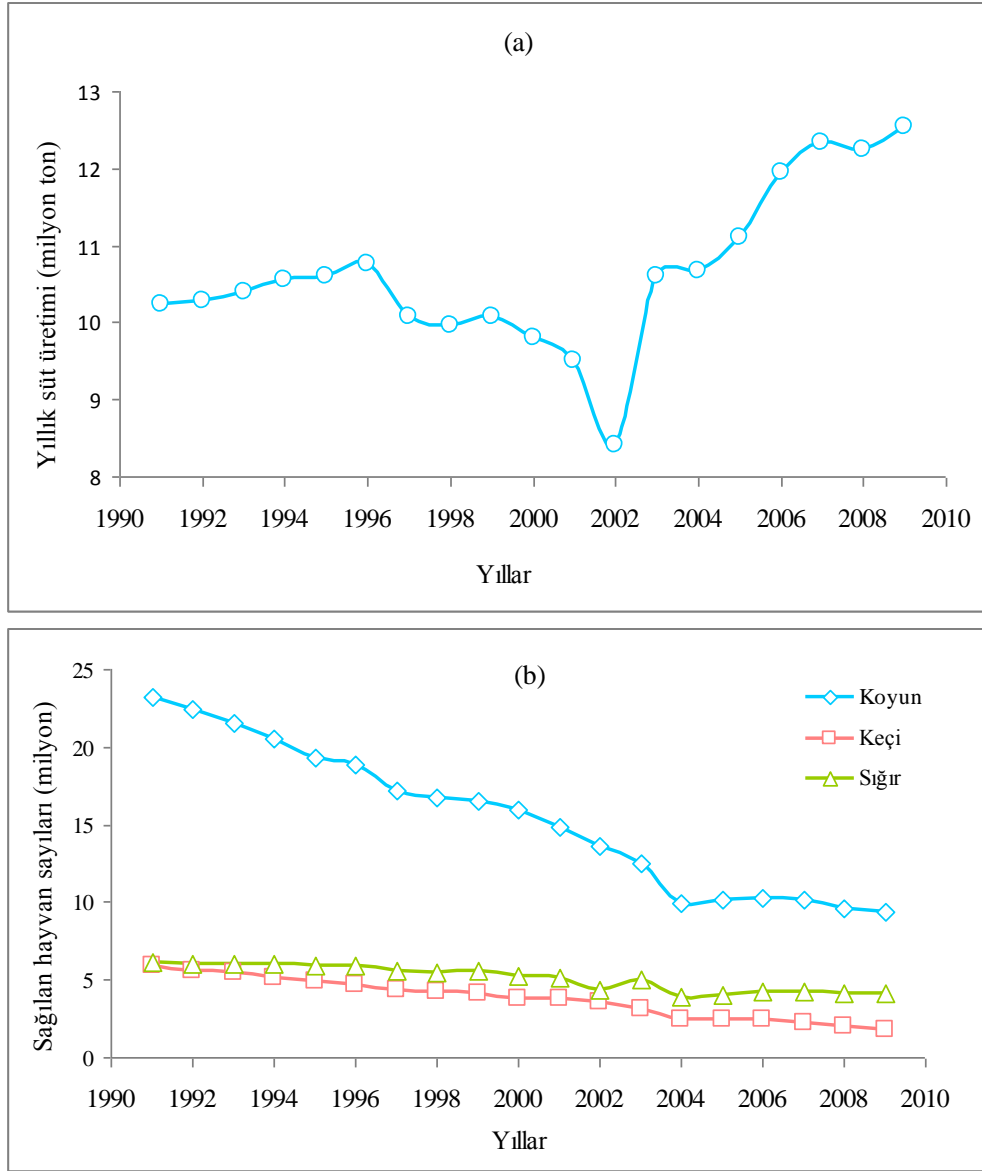
5.4 Türkiye' nin Süt Üretim Potansiyeli

Türkiye'de tarım sektörü, nüfusun % 27.6'sını istihdam etmektedir. Tarımsal etkinliklerin üçte biri hayvancılık alanındadır ve bu kapsamda yaklaşık 2.5 milyon işletme ve çiftlik faal durumdadır. Süt üretimi türk tarımında önemli bir yere sahiptir. Türkiye'de 2008'de gıda ve içecek sanayisinde faaliyet gösteren 22092 adet işyerinin 3250'si (% 14.7) süt ve süt ürünleri alanında faaliyet göstermektedir. Türkiye'de süt ve süt ürünleri halkın beslenmesinde çok önemli bir yere sahiptir. Türkiye'de yıllık 12.2 milyar litre süt üretimi yapılmaktadır. Dünya süt üretiminde 15. sırada yer almaktadır. Büyük ve orta ölçekli işletmelerin çoğunluğu Türkiye'nin batısındadır. Ülkenin doğusunda bu ölçekte işletme çok az sayıdadır [80].

Türkiye'de yaklaşık olarak 15.4 milyon çiftlik hayvanı sağılmaktadır. Sağım için beslenen hayvan türleri koyun, keçi, sığır ve mandadır. 1991 yılında yıllık süt üretimi 10 milyar ton iken, 2009 yılında 12.5 milyar tona çıkmıştır. Türkiye'nin 2009 yılına ait yıllık süt üretimi ve sağım için beslenen çiftlik hayvanlarının dağılımı şekil 5.15'de vermiştir. Sığır, toplam hayvan sayısı içinde en büyük paya sahip olmamasına rağmen süt üretiminde % 92.35'lik payla birinci sıradadır. Toplam sağılan hayvan sayısının azalmasına karşın toplam süt üretiminde bir artış eğilimi görülmektedir [81].



Şekil 5.15 Türkiye 2009 Yılı Süt Üretimi (a) ve Sağım İçin Yetiştirilen Hayvanların Dağılımı

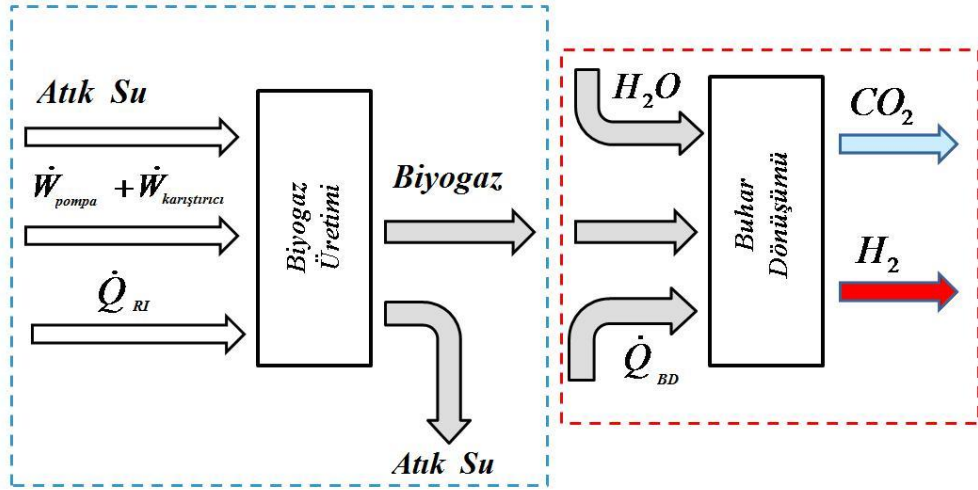


Şekil 5.16 Yıllara Göre Süt Üretimi Değişimi (a) ve Sağım İçin Ayrılan Hayvan Sayılarının Değişimi

Üretilen sütün tamamı büyük ve küçük ölçekli fabrikalarda işlenmez. Sütün % 20'si işlenmeden ve paketlenmeden satılmaktadır. % 20'si çiftliklerde tüketilmektedir. Sütün % 27 si büyük ölçekli tesislerde, % 33'ü ise küçük ölçekli tesislerde işlenmektedir. Bu değerler, üretilen toplam süt miktarının sadece % 60'ının fabrikalarda işlendiğini göstermektedir[82].

5.4.1 Sistem Tanıtımı

Bu bölümde, süt işleme sonrasında oluşan atık suların biyogaz üretimi için araştırılmıştır. İncelenen tesis Türkiye'nin beş büyük süt işleme firmalarından biridir. Fabrikada süt işleme atık sularından biyogaz üretimi yapılmaktadır. Fabrikadan çıkan atıksular ilk önce atık su toplama tankında toplanmaktadır. Bantlı filtre ve dengeleme tankından (2500 m^3) geçtikten sonra, depolama tankından gelen asit, kostik soda ve FeCl_3 ile karıştırılarak pıhtılaştırma (flocculator unit) ünitesine transfer edilir. Daha sonra sıvı atık sıcaklığın artırılması için ısı değiştiriciye gönderilir. Isı değiştiriciden geçtikten sonra fermantasyon tankına alınmaktadır. Biyogaz üretimi için tam karışımli reaktör kullanılmaktadır. Yükleme kapasitesi 6 kg KOİ/m^3 ile birlikte $1920\text{-}2890 \text{ m}^3$ arası değişmektedir. Reaktör hacmi 7500 m^3 tür. Anaerobik reaktördeki işletme sıcaklığı yıl boyunca $37\text{-}42 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. Hidrolik bekleme süresi 2-3 gün arasındadır. Arıtma ve biyogaz üretim sisteminde günlük 5.04 MWh/gün elektrik enerjisi kullanılarak ortalama $8380 \text{ m}^3/\text{gün}$ biyogaz üretimi yapılmaktadır. Elektrik motorları toplam elektrik enerjisi tüketiminin % 65'inden sorumludur. Geriye kalan % 35'lik kısım biyogaz üfleyici ünitesinde (blower unit) kullanılmaktadır. İncelenen sistemin ortalama özgül elektrik tüketimi 0.6 kWh/m^3 biyogazdır. Üretilen biyogazın hacimsel içeriği % 70 CH_4 , % 27 CO_2 , % 2 H_2S ve % 1 H_2O 'dur. Reaktörde üretilen biyogaz üfleyici ve su ayırma ünitelerine gönderilir. Daha sonra biyogaz toplam kapasiteleri 2000 m^3 olan 2 adet biyogaz tutucuda depolanır. İşletmede çift membranlı biyogaz tutucular kullanılmaktadır. Dıştaki membran, tankı kötü hava koşullarından korumaktadır. Tank rüzgâr ve şiddetli kar yağışlarına karşı dayanıklıdır. Ayrıca $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa kadar dayanmaktadır. Daha sonra biyogaz buhar kazanına gönderilir. Buhar kazanı için günlük ortalama ısı enerjisi kullanımı yaklaşık 59 MWh/gün 'dür. Fabrikada, saniyede ortalama 13.9 kg/s süt işlenmekte ve 33.4 kg/s atık su oluşmaktadır. Bu koşullar altında, biyogaz üretimi $0.097 \text{ m}^3/\text{s}$ hızında gerçekleşmektedir. 1 kg işlenmiş süttten 6.28 gram biyogaz üretilmektedir. Şekil 5.17'de hidrojen üretiminin akış şeması verilmiştir.

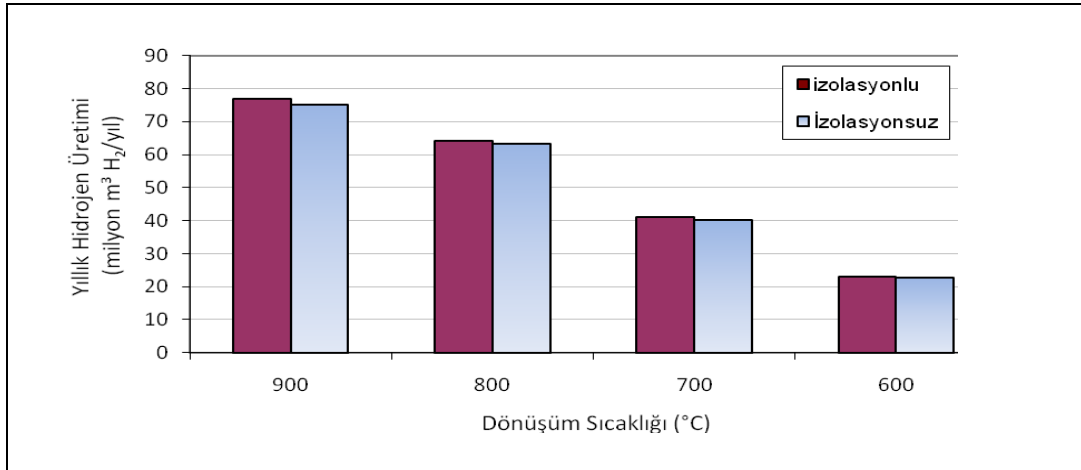


Şekil 5.17 Hidrojen Üretim Süreci Şematik Gösterimi

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

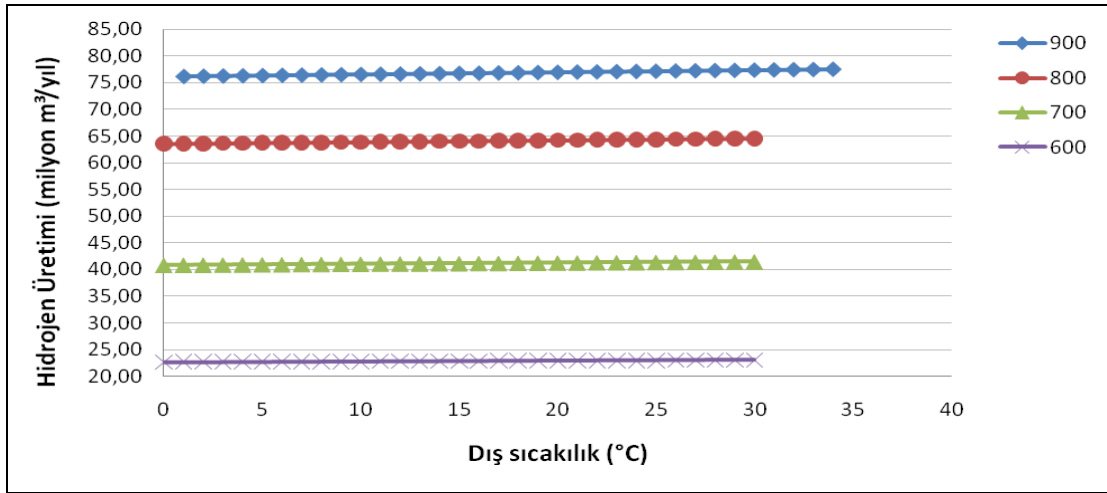
Yapılan çalışma sonucunda Balıkesir il ve ilçelerinin toplamda yıllık 146 milyon m³/yıl biyogaz üretim potansiyeli olduğu tespit edilmiştir. Yıllık toplam ısı değeri 858 GWh/yıl'dır. Kurulması planlanan tesislerin yıllık bazda sistemin kendini çevirmesi için gerekli olan biyogazı kullandıktan sonra geriye kalan biyogazdan hidrojen üretmesi planlanmaktadır. 38 °C reaktör iç sıcaklığı, 15 °C ortam sıcaklığı ve 900 °C dönüşüm sıcaklığında izolasyonlu MİB ve BESMG sistemleri için yılda sırasıyla 76.8 milyon m³ H₂/yıl ve 64.2 milyon m³ H₂/yıl üretim potansiyeli olduğu belirlenmiştir. Seçilen iki pilot sistem için toplam hidrojen üretim miktarı 141 milyon m³ H₂/yıl'dır. Şekil 6.1'de MİB için ortalama 15 °C ortam sıcaklığında, farklı dönüşüm sıcaklıkları için yıllık hidrojen üretimleri verilmiştir.



Şekil 6.1 MİB İçin Değişik Dönüşüm Sıcaklıklarında Yıllık Hidrojen Üretimi

Sıcaklığın hidrojen üretiminde büyük bir etkisi vardır. Yüksek buhar dönüşüm sıcaklıklarında daha fazla hidrojen üretilmektedir. Fakat yüksek sıcaklıklar

emniyet ve maliyet açısından risk taşımaktadır. Son yapılan çalışmalara bakıldığında buhar dönüşüm reaksiyon sıcaklığı ve basıncının düşürülmesi hedeflenmiştir. Optimum hidrojen üretimi için literatüre baktığımızda çalışmaların 700-900 °C sıcaklık aralığında yapıldığını görmekteyiz. Şekil 6.2’de farklı reaksiyon sıcaklıklarında hidrojen üretiminin dış hava sıcaklığına bağlı olarak değişimi verilmiştir.



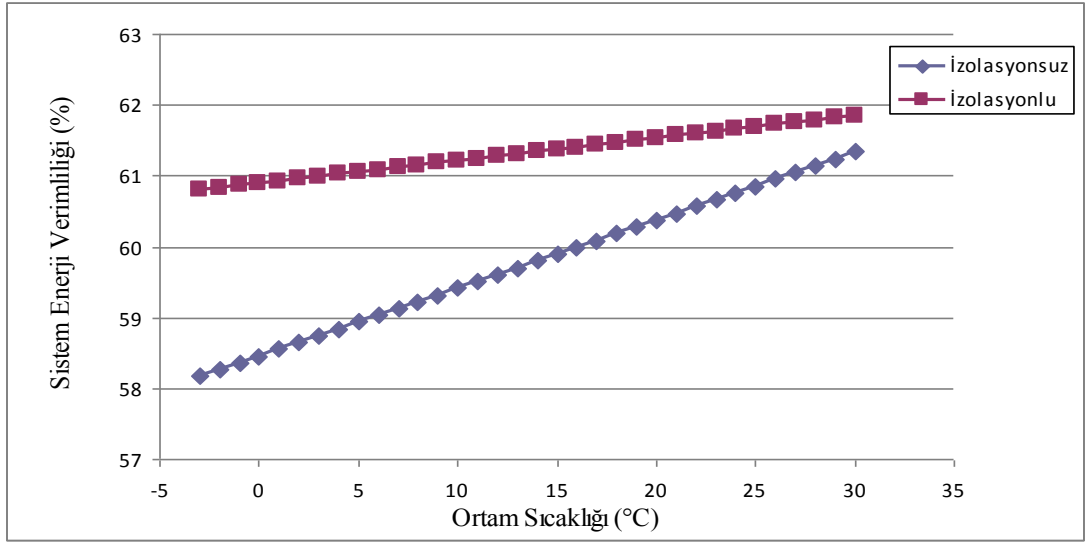
Şekil 6.2 MİB İçin Dış Hava Sıcaklığına Bağlı Olarak Hidrojen Üretimindeki Değişim

Seçilen bölgelerdeki toplam büyükbaş ve kümes hayvanları sayısı dikkate alındığında, büyükbaş hayvan sayısı % 1.63'lük payı, kümes hayvanları ise % 98.37'lik payı oluşturmaktadır. Ancak toplam biyogaz üretim potansiyeline bakıldığında büyükbaş hayvanlar toplam potansiyelin % 86.9'unu, kümes hayvanları ise % 13.1'ini oluşturmaktadır. Bu sebepten büyükbaş ve kümes hayvanı atıklarının karıştırılması daha uygun olmaktadır. Toplam biyogaz üretim potansiyeli içerisinde seçilen bölgeler (MİB+BESMG) % 74.2'lik payı oluştururken diğer ilçeler % 25.8'lik payı oluşturmaktadır. İki pilot bölge için tasarlanan reaktör ısıtma gereksinimi üretilen biyogazın toplam enerji değerinin yalıtımlı reaktör için % 7.3 ve % 8.8'sini teşkil etmektedir. Yalıtımsız reaktör için ise % 7.9 ve % 12.4'ü teşkil etmektedir. Ortalama değerler yalıtımlı ve yalıtımsız reaktör için sırasıyla % 8.1 ve % 10.2 olarak tespit edilmiştir. Yalıtım ile üretilen biyogazdan yararlanmada

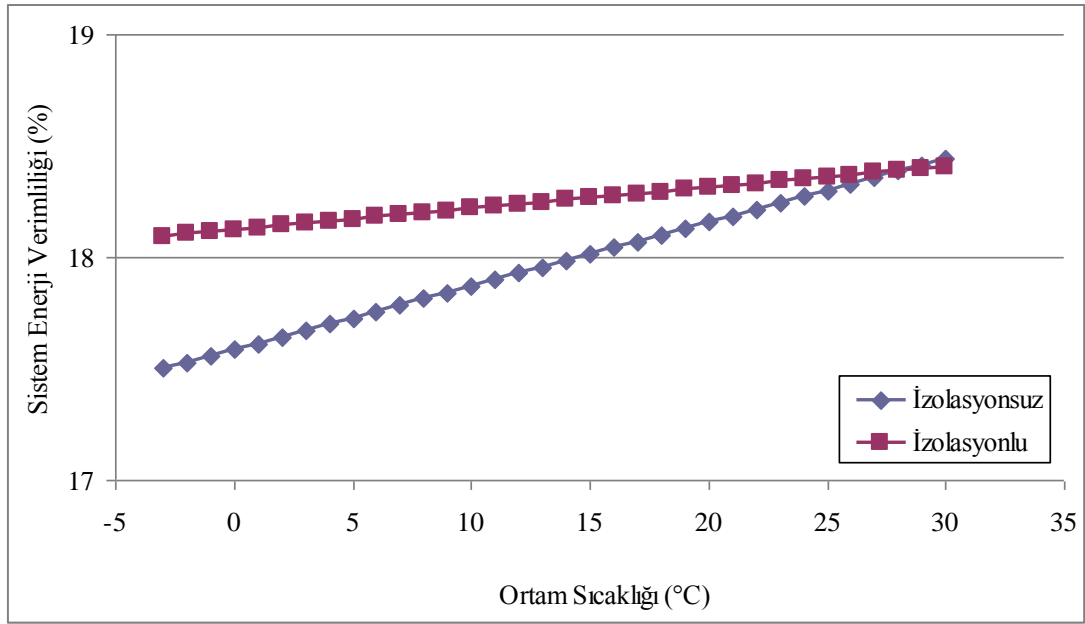
ortalama % 2.1 oranında bir kazanç sağlanabilmektedir. Kazanılan biyogazın miktarı tek reaktör için yıllık ortalama $66098 \text{ m}^3/\text{yıl}$ ve kazanç ortalama 23795 TL/yıl 'dır. Yapılan izolasyon kendini 1.4 yılda amorti eder. Tesisin 20 sene çalıştırılacağı düşünülürse 18.6 yıl için tek bir reaktörde toplam kazanç 442587 TL/yıl 'dır. Üretilecek biyogaz ve hidrojenin üretim maliyetleri sırasıyla 0.217 TL/m^3 ve 0.104 TL/m^3 'dür. Biyogaz satış sonrası kazanç yıllık 18.5 milyon TL/yıl 'dır. İki sistemin yıllık toplam giderleri 6.68 milyon TL/yıl olarak hesaplanmıştır. Tüm sistemin yatırım maliyeti göz önüne alındığında amortisman süresi 4.72 yıl olarak hesaplanmıştır. Amortisman hesabında çiftliklerden toplanan gübre atık bedeli ihmal edilmiştir.

Biyogaz reaktörlerinde kullanılan karıştırıcıların günde bir kez çalıştırılması ile 24 saat çalıştırılması arasında literatürde yapılmış çalışmalara doğrultusunda pek bir fark olmadığı gözlenmiştir. Bu sebepten reaktörlerdeki karıştırma işlemi günde 2 saat olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. 2 saatlik karıştırma yapılması durumunda 4070 kW kazanç sağlanmaktadır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda, dış hava sıcaklığı ile buhar dönüşüm sıcaklığının hidrojen üretim sisteminin genel verimliliğini büyük bir oranda etkilediği görülmüştür. Dış sıcaklık ile buhar dönüşüm sıcaklığının artmasıyla birlikte sistem veriminin arttığı tespit edilmiştir. MİB bölgesindeki sistem için farklı ortam sıcaklıklarında, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ dönüşüm sıcaklığı için sistemin enerji verimindeki değişim Şekil 6.3'de verilmiştir. $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ortam sıcaklığında yalıtımlı sistemin enerji verimi % 61.37 'dir. Yalıtım yapılmayan sistemin ise % 59.90 'dır. Hesaplamalar $600 \text{ }^\circ\text{C}$ dönüşüm sıcaklığı ve $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ortam sıcaklığı için yapıldığında ise, yalıtımlı sistemin enerji verimi % 18.27 , yalıtımsız sistemin ise % 18.01 olarak bulunmuştur (Şekil 6.4). Sistemin enerji verimi dönüşüm sıcaklığı ve ortam sıcaklığının artmasıyla birlikte artmaktadır.



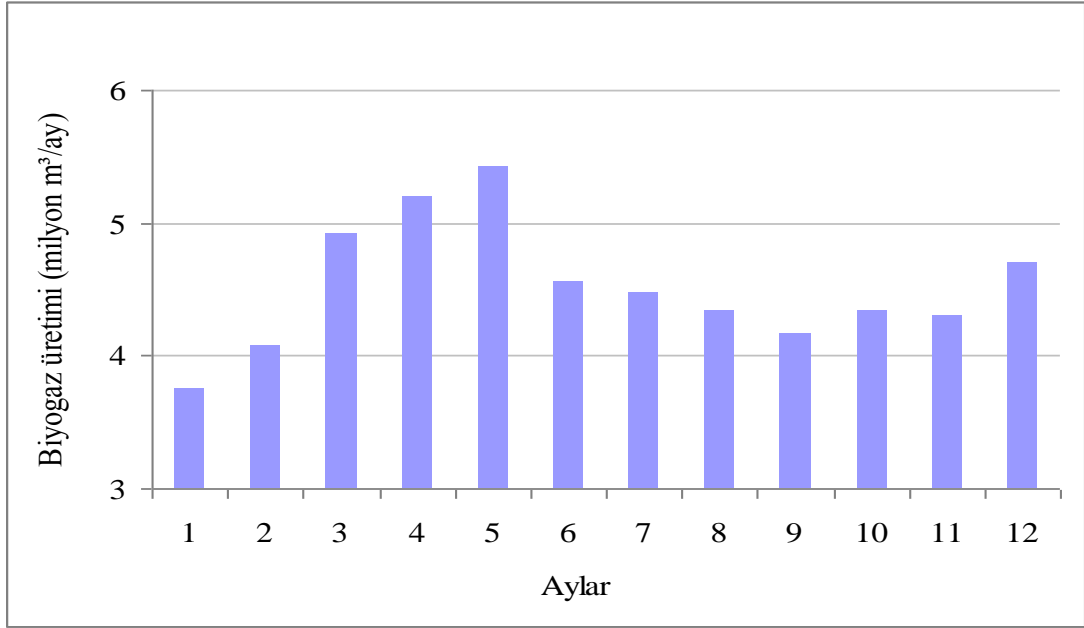
Şekil 6.3 MİB İçin 900 °C Dönüşüm Sıcaklığı ve Değişik Ortam Sıcaklıklarında Sistemin Enerji Verimliliği



Şekil 6.4 MİB İçin 600 °C Dönüşüm Sıcaklığı ve Değişik Ortam Sıcaklıklarında Sistemin Enerji Verimliliği

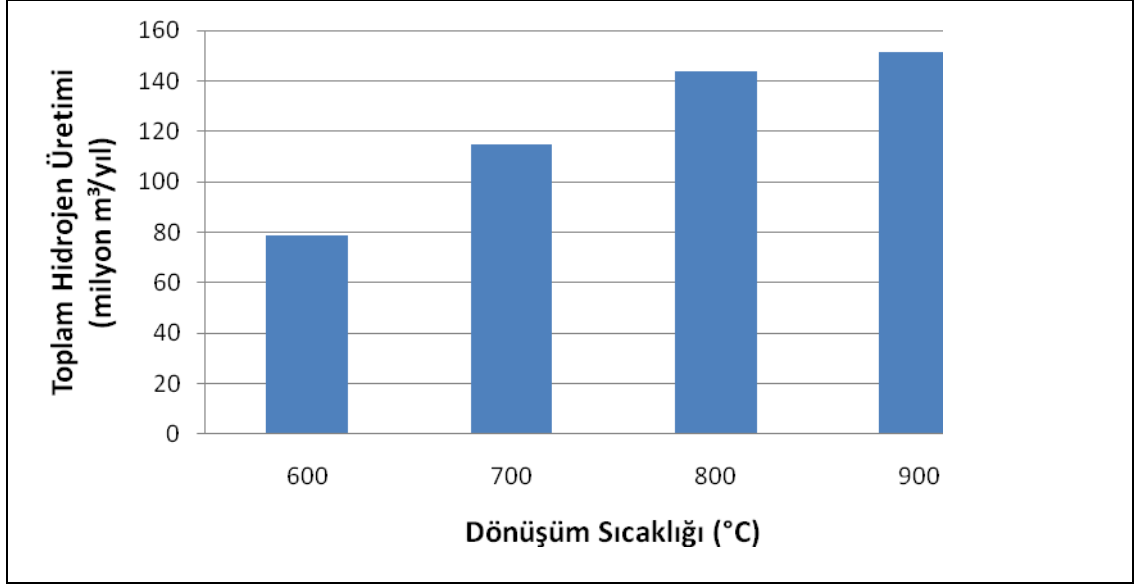
Türkiye’de süt işleme sonrası oluşan atık sulardan üretilen biyogaz potansiyeli yılda yaklaşık olarak 54.2 milyon m³/yıl’a ulaşmaktadır. Aylık biyogaz üretim kapasitesi 3.75 - 5.43 milyon m³/ay arasında değişmektedir. Aylık ortalama biyogaz üretim potansiyeli 4.52 milyon m³/ay’dır. Şekil 6.5’den görüleceği üzere en

düşük biyogaz üretimi ocak ayında, en yüksek üretim ise mayıs ayında gerçekleşmektedir.

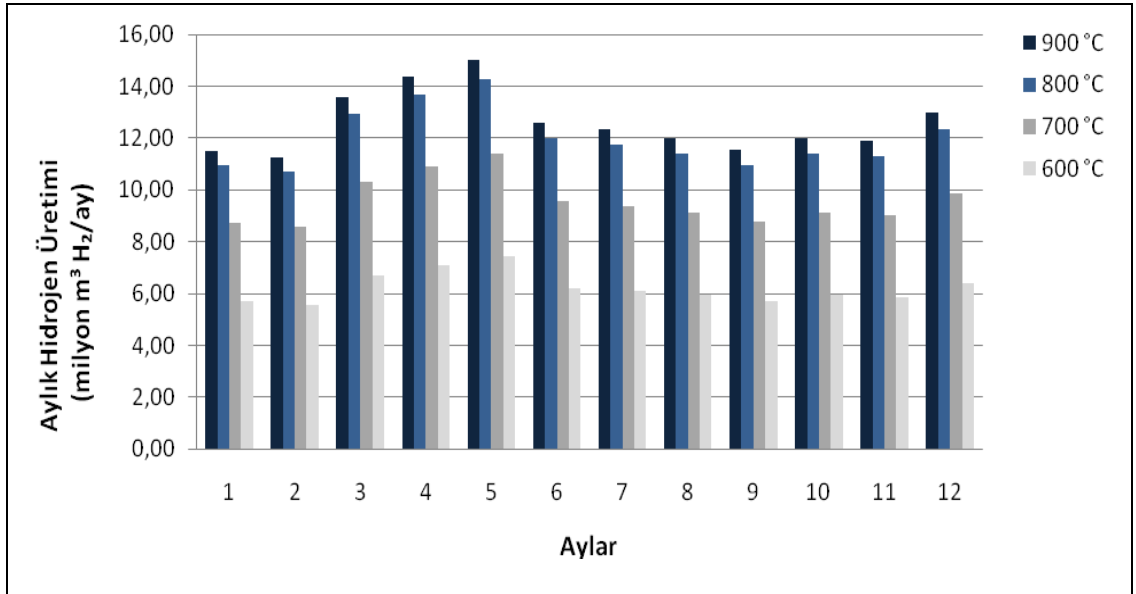


Şekil 6.5 Aylara Göre Biyogaz Üretim Kapasitesinin Değişimi

Türkiye’de hidrojen üretiminin yıllık toplam değeri 78.7–151.2 milyon m³ H₂/yıl arasında değişmektedir. Hidrojen üretiminin maksimum miktarı 900 °C sıcaklıkta buhar dönüşümü ile 151.2 milyon m³ H₂/yıl olarak hesaplanmıştır (Şekil 6.6). Değişik dönüşüm sıcaklıklarında aylık hidrojen üretim kapasiteleri Şekil 6.7’ de verilmiştir. 1 kg süttün işlenmesi sonrası oluşan atık sudan ortalama 6.28 gr biyogaz üretilebilmektedir.



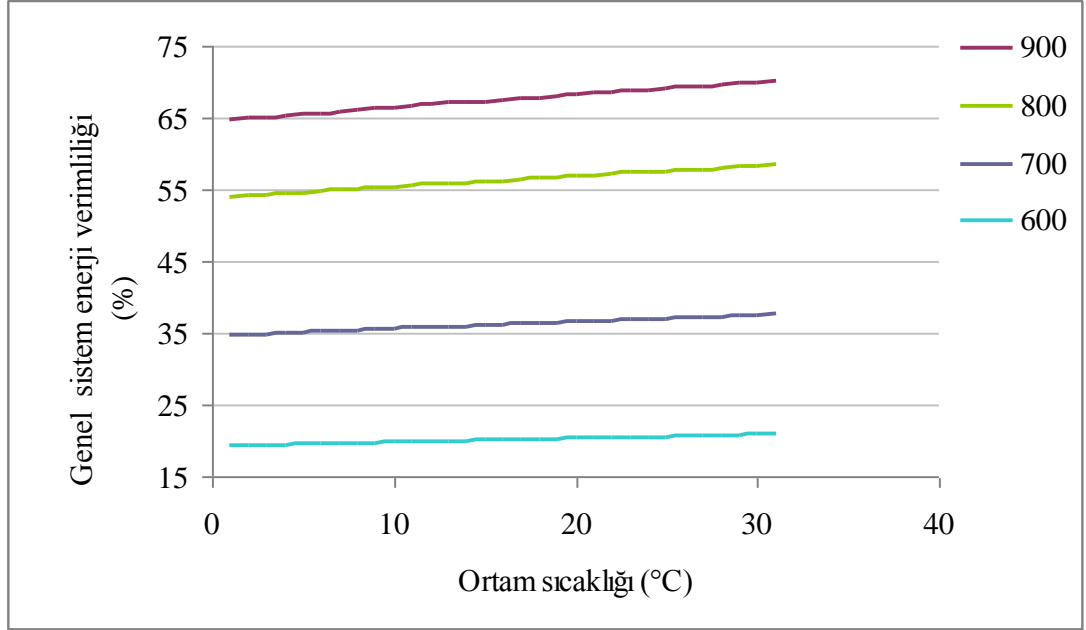
Şekil 6.6 Farklı Dönüşüm Sıcaklıklarına Göre Toplam Hidrojen Üretimi



Şekil 6.7 Farklı Dönüşüm Sıcaklıklarında Aylık Hidrojen Üretim Kapasitesinin Değişimi

Farklı dönüşüm ve ortam sıcaklıklarında sistemin genel enerji verimliliği % 19-70 arasında değişmektedir (Şekil 6.8). Biyogaz üretimi esnasında mezofilik bakteriler sıcaklık değişimlerine karşı çok duyarlıdır. Bu nedenle reaktör sıcaklığı sabit tutulmalıdır. Dış ortam sıcaklığı direk olarak reaktörün ısıtma talebini etkilemektedir.

Reaktör ısıtma talebi, sistemin genel verimliliğinin hesaplanması için gereken en önemli girdilerden biridir. Bu nedenle, ılıman bir iklime sahip olan şehirler genelde daha yüksek sistem enerji verimliliği elde edebilirler. Ayrıca, yüksek enerji verimliliği için yüksek buhar dönüşüm sıcaklıkları gerekmektedir.



Şekil 6.8 Farklı dönüşüm ve çevre sıcaklıklarında sistemin enerji verimliliği

6.2 Öneriler

Ülkemiz, hem tarım hem de hayvan atıkları bağlamında oldukça yüksek bir potansiyele sahiptir. Ancak bu potansiyelini yeterli ölçüde kullanamamaktadır. Atıkların yok edilmesi gereken maddeler yerine hammadde olarak kullanılmasını düşünmek daha mantıklıdır. Bu açığın ortadan kaldırılması için son dönemlerde kalkınma ajansları başta olmak üzere farklı kuruluşlardan fonlar oluşturulmuş durumdadır. Bu fonlar yatırım yapılmasına karar verilmesinin ardından % 50 oranında destek sağlamaktadır. Bu destekler neticesinde son dönemde büyük ölçekli hayvan yetiştiricileri bu konuya büyük ilgi duymaktadırlar. Ancak, yatırım kararının alınmasında iki önemli etken rol oynamaktadır. Üretilen biyogazdan elde edilecek

elektriğin kendi ihtiyacı için mi yoksa devlete satmak için mi kullanılacağı. Üretilecek elektrik çoğunlukla sadece çiftlik için büyük bir oran oluşturmaktadır. Bu nedenle yakınlarında hayvancılık veya hayvancılık ürünleriyle uğraşan (örneğin süt üretimi) şirketlerin elektrik ihtiyacını karşılamakta mantıklı olmaktadır. Eğer üretilecek elektririk devlete satılacaksa en az 3-4 çiftliğin birleşip ortak bir sistem kurması gereklidir. Bu tür sistemleri teşvik etmenin Türkiye ekonomisi açısından çok büyük faydaları vardır. Bu sistemler 9-10 ay gibi kısa bir sürede kurulup devreye alınabilir. Bu sistemlerin tarım sektörü, çevre sektörü ve enerji sektörüne çok büyük faydaları vardır. Dış kaynağa ihtiyaç duymadan kendi elektriğini, ısısını ve gübresini üretmektedirler. Tesisten biyogaz üretimi sonucunda daha verimli ve kaliteli biyogübre elde etmek mümkündür. Bunun yanı sıra bu sistemler şehir dışlarına, köylere, kasabalara kurulmaktadır. Dolayısıyla kurulduğu bölgelerde göçü engelleyerek o bölgede istihdam yaratmaktadır. Aynı zamanda bu uygulamalar yeni iş olanaklarının artmasınada katkıda bulunacaklardır.

Konu biyogazdan hidrojen üretimine geldiğinde ise küçük çapta sistemlerle bunun çözülmesi pek mümkün değildir. Bu sebepten büyük çaplı bir tesisin kurulması şarttır. Büyük bir tesis sayesinde daha optimum ve verimli bir üretime kavuşma imkanı bulunmaktadır. Bunun önündeki en önemli engellerden birisi atıkların toplanması sorunudur. Şu an çiftçiler atıklarını etrafa atmaktadırlar. Bu konuda atıkların nasıl yönetileceği ile ilgili bir yasanın çıkarılması gereklidir. Atıklarını uygun şekilde bertaraf etmeyen çiftçilere çeşitli yaptırımlar uygulanabilir. Bu sayede hem atıklar değerlendirilecek hem de çevreye olumlu etki sağlanacaktır. İkinci en büyük zorluk inşaat işlemleri hariç tüm sistemler için dışarıya bağımlı olmamızdır. Bununla ilgili yerli üreticilere çeşitli kaynak ve vergi indirimleri sağlanabilir. Bu sayede biyogaz üretimi konusundaki bilgi birikimi ülkemizde sağlanmış olur. Biyogaz üretim sistemi kuracağız diye dışarıya bağımlı kalmak pek mantıklı değildir. Üçüncü bir etken ise biyokütleden elektrik üretimine verilen fiyatların düşük olmasıdır. Devletin bu yönde çalışmalar yaparak fiyatları yüksek tutması kurulan sistemlerin amortisman sürelerinin kısılmasında etkili olacaktır. Bu sayede büyük ölçekli tesisler kurulabilir. Son dönemlerde hidrojen üretiminden çok sürdürülebilir hidrojen üretimi daha ön plana çıkmıştır. Bilindiği üzere birçok farklı hidrojen üretim tekniği bulunmaktadır. Ancak hidrojenin kullanımı için

sürdürülebilir hidrojen üretiminin bir şekilde sağlanması gerekmektedir. Farklı yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarının belli bir sürekliliği bulunmamaktadır (rüzgâr, güneş). Bu yüzden sürekliliği bulunan çöp veya diğer atık sistemlerinde hidrojen üretimi daha makul olmaktadır. Bu sayede hem atıklardan hidrojen eldesi sağlanmakta hem de çevre olumlu yönde etkilenmektedir. Kurulması planlanan tesiste üretilecek hidrojen yakıt olarak kullanılabilir. Otomobil üreticileri hidrojenle çalışan otomobiller geliştirmişlerdir. Hidrojen, benzinden % 50 daha verimli yanmaktadır ve daha az kirliliğe yol açar. Tamamıyla hidrojen yakan bir motor sadece su ve az miktarda azot oksit üretecektir. Bunun yanı sıra hidrojen araçlarda ek yakıt olarak kullanılabilir. Diğer bir yandan hidrojen, yakıt pili teknolojisi ile elektrik üretiminde kullanılabilir. Yakıt pillerinde elektroliz prosesi tersine çevrilerek, bunun sonucunda elektrik, su ve ısı açığa çıkmaktadır. Yakıt pilleride araçlarda hidrojenin kullanılması için başka bir alternatif yöntemdir. Yakıt pili elektrik üretir ve elektrik de aracın elektrikli motorunu çalıştırarak aracın hareket etmesini sağlar. Günümüzde otobüs ve otomobilleri çalıştıracak güçte yakıt pilleri geliştirilmiştir. Çeşitli şirketler bu konuda çalışmalara devam etmektedirler.

KAYNAKLAR

[1] Acar, E., Doğan, A., "Türkiye' nin rüzgar ve hidroelektrik enerji potansiyeli ve çevresel etkilerinin değerlendirilmesi", VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, (2008), 675.

[2] Görez, T., Alkan, A., "Türkiye' nin yenilenebilir enerji kaynakları ve hidroelektrik enerji potansiyeli", III. Yenilenebilir Enerji kaynakları Sempozyumu, Mersin, (2005).

[3] Şınası, A., Hayvansal atıklardan biyogaz üretimi üzerine çeşitli bor bileşiklerinin etkinliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Şanlıurfa, (2009).

[4] Ardıç, İ., İnek gübresinden biyogaz üretim verimine termal, kimyasal ve termokimyasal önışlemlerin etkilerinin araştırılması, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin, (2009).

[5] Dünya Enerji Konseyi Türk Milli komitesi, Enerji Raporu 2010, Yayın No: 0017/2010, Ankara, (2010).

[6] Kaya, D., Eyidoğan, M., Çoban, V., Çağman, S., Aydoner, C., Tırıs, M., Türkiye' nin hayvansal atık kaynaklı biyogaz potansiyeli ve ekonomisi, ICCI Bildiriler Kitabı, (2009).

[7] <http://www.biyogaz.com/> (Son Erişim 26.05.2011).

- [8] Eryaşar, A., Kırsal kesime yönelik bir biyogaz sisteminin tasarımı, kurulumu, testi ve performansına etki eden parametrelerin araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı, İzmir, (2007).
- [9] Buğutekin, A., Atıklardan biyogaz üretiminin incelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, İstanbul, (2007).
- [10] Koçar, G., Kırsal kesim biyogaz teknolojilerinin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması, GÜDÜMLÜ Teknoloji Geliştirme Projesi, Proje No: 07/DPT/003, Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü, İzmir, (2009).
- [11] <http://www.khgm.gov.tr/kutuphane/biyogaz/bigaz.htm> (Son Erişim 27.05.2011).
- [12] Mahanta, P., Saha, U.K., Dewan, A., Kalita, P., “The influence of temperature and total solid concentration on the gaz production rate of a biogas deigester”, *Journal of Energy in Southern Africa*, **15 (4)**, (2004), 112.
- [13] Ghaly, A.E., “A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two stage reactor”, *Bioresource Technology*, **58 (1)**, (1996), 61.
- [14] Karim, K., Hoffmann, R., Klasson, T.K., Al-Dahhan, M.H., “Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mode of mixing”, *Water Research*, **39 (15)**, (2005), 3597.
- [15] Magbanua Jr., B.S., Adams, T.T., Johnston, P., “Anaerobic codigestion of hog and poultry waste”, *Bioresource Technology*, **76 (2)**, (2000), 165.
- [16] Kalyuzhnyi, S., Sklyar, V., Fedorovich, V., Kovalev, A., Nozhevnikova, A., Klapwijk, A., “The development of Biological methods for utilisation and treatment of diluted streams”, *Water Science Technology*, **40 (1)**, (1999), 223.

- [17] Castrillon, L., Vazquez, I., Maranon, E., Sastre, H., “Anaerobic Thermophilic treatment of cattle manure in UASB reactors”, *Waste Management & Research*, **20** (4), (2002), 350.
- [18] Bujoczek, G., Oleszkiewicz, J., Sparling, R., Cenkowski, S., “High solid anaerobic digestion of chicken manure”, *J. Agricultural Engineering Resources*, **76** (1), (2000), 51.
- [19] Satyanarayan, S., Murkute, P., Ramakant, “Biogas production enhancement by Brassica compestries amendment in cattle dung digesters”, *Biomass and Bioenergy*, **32** (3), (2008), 210.
- [20] Singh, R., Malik, R.K., Jain, M.K., Tauro, P., “Biogas production at different solids concentrations in daily fed cattle waste digesters”, *Agricultural Wastes*, **11** (4), (1984), 253.
- [21] Anozie, A.N., Layokun, S.K., Okeke, C.U., “An evaluation of a Batch pilot-scale digester for gas production from agricultural wastes”, *Energy Sources*, **27** (14), (2005), 1301.
- [22] Callaghan, F.J., Wase, D.A.J., Thayanithy, K., Forster, C.F., “Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure”, *Biomass & Bioenergy*, **27**, (2002), 71.
- [23] Demirer, G.N., Duran, M., Ergüder, T.H., Güven, E., Ugurlu, Ö., Tezel, U., “Anaerobic treatability and biogas production potential studies of different agro-industrial wastewaters in Turkey”, *Biodegradation*, **11** (6), (2000), 401.
- [24] Ergüder, T.H., Tezel, U., Güven, E., Demirer, G.N., “Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors”, *Waste Management*, **21** (7), (2001), 643.

- [25] Kalyuzhnyi, S., Fedorovich, V., Nozhevnikova, A., “Anaerobic treatment of liquid fraction of hen manure in UASB reactors”, *Bioresource Technology*, **65** (3), (1998), 221.
- [26] Lacalle, A., Escudero, A., Blanco, F., Pinto, M., “Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste at Laboratory scale”, NEIKER-TECNALIA Basque Institute for Agricultural Research and Development, İspanya.
- [27] Budiyo, Widiyasa, I.N., Johari, S., Sunarso, “Increasing biogas production rate from cattle manure using rumen fluid as inoculums”, *International Journal of Basic & Applied Science IJBAS-IJENS*, **10** (1), (2010), 68.
- [28] Bodik, I., Sedlacek, S., Kubaska, M., Hutnan, M., “Perspectives of biogas production from restaurant waste on Slovak municipal wastewater treatment plants”, *37th International Conference of SSCHE*, Tatranské Matliare, Slovakia, (2010), 1119.
- [29] Mackie, R.I., Bryant, M.P., “Anaerobic digestion of cattle waste at mesophilic and thermophilic temperatures”, *Appl Microbiol Biotechnol*, **43**, (1995), 346.
- [30] El-Mashad, H.M., Zhang, R., “Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste”, *Bioresource Technology*, **101** (11), (2010), 4021.
- [31] Pirgün, E.Ö., Başbüyük, M., “Kağıt endüstrisinden kaynaklanan gerçek atıksuların mezofilik anaerobik arıtımı”, *Ç.Ü.MÜH.MİM.FAK.DERGİSİ*, **20** (1), (2005), 203.
- [32] Sözer, S., Yıldız, O., “Sığır gübresi ve peynir altı suyu karışımlarından biyogaz üretimi üzerine bir araştırma”, *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **19** (2), (2006), 179.

- [33] Elango, D., Pulikesi, M., Baskaralingam, P., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., “Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage”, *Journal of Hazardous Materials*, **141** (1), (2007), 301.
- [34] Filik İşçen, C., İlhan, S., Yıldırım, M.E., “Anaerobic treatability and methane production potential of industrial wastewaters in Eskişehir”, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Müh.Mim.Fak.Dergisi*, **19** (2), (2006).
- [35] Alvarez, R., Liden, G., “Low temperature anaerobic digestion of mixtures of llama, cow and sheep manure for improved methane production”, *Biomass and Bioenergy*, **33** (3), (2009), 527.
- [36] Saev, M., Koumanova, B., Simeonov, Iv., “Anaerobic co-digestion of wasted tomatoes and cattle dung for biogas production”, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **44** (1), (2009), 55.
- [37] Ojolo, S.J., Oke, S.A., Animasahun, K., Adesuyi, B.K., “Utilization of Poultry, cow and kitchen wastes for biogas production: a comparative analysis”, *Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering*, **4** (4), (2007), 223.
- [38] Anjan, K.K., Shiv, P.S., “Effect of mixing digested slurry on the rate of biogas production from dairy manure in batch fermenter”, *Energy Sources*, **23** (8), (2001), 711.
- [39] Webb, A.R., Hawkes, F.R., “Anaerobic digestion of poultry manure: variation of gas yield with influent concentration and ammonium-nitrogen levels”, *Agricultural Wastes*, **14** (2), (1985), 135.
- [40] Kavacık, B., Topaloğlu B., “Peynir altı suyu ve gübre karışımından biyogaz üretimi”, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İzmir, (2007), 443.
- [41] Öztürk, B., Okumuş, E., “Biyogaz üretimi ve enerji kalitesinin yükseltilmesi”, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, (2008), 187.

- [42] Kolbitsch, P., Pfeifer, C., Hofbauer, H., “Catalytic steam reforming of model biogas”, *Fuel*, **87** (6), (2008), 701.
- [43] Purwanto, H., Akiyama, T., “Hydrogen production from biogas using hot slag”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **31** (4), (2006), 491.
- [44] Muradov, N., “Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels”, Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, 1, NREL/CP-50-28890, (2000).
- [45] Tong, J., Matsumura, Y., “Pure hydrogen production by methane steam reforming with hydrogen-permeable membrane reactor”, *Catalysis Today*, **111** (3-4), (2006), 147.
- [46] Effendi, A., Hellgardt, K., Zhang, Z.-G., Yoshida, T., “Optimising H₂ production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions”, *Fuel*, **84** (7-8), (2005), 869.
- [47] Hacırlıoğlu, P., Gu, Y., Oyama, S.T., “Studies of the methane steam reforming reaction at high pressure in a ceramic membrane reactor”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **15** (2), (2006), 73.
- [48] Abashar, M.E.E., Alhumaizi, K.I., Adris, A.M., “Investigation of methane-steam reforming in fluidized bed membrane reactors”, *Trans IChemE*, **81** (A), (2003), 251.
- [49] Chun, Y.N., Yang, Y.C., Yoshikawa, K., “Hydrogen generation from biogas reforming using a gliding arc plasma-catalyst reformer”, *Catalysis Today*, **148** (3-4), (2009), 283.

[50] Ohkubo, T., Hideshima, Y., Shudo, Y., “Estimation of hydrogen output from a full-scale plant for production of hydrogen from biogas”, *International Journey of Hydrogen Energy*, **35 (23)**, (2010), 13021.

[51] <http://www20.uludag.edu.tr/~yahyau/biyogaz.htm> (Son erişim 27.05.2011).

[52] <http://www.nedirvikipedi.com/biyogaz/> (Son erişim 27.05.2011).

[53] http://www.kimyamuhendisi.com/dokumanlar/doc_download/89-biyogaz.html
(Son Erişim 31.05.2011).

[54]. Gülen, J., Arslan, H., “Biyogaz”, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **4**, (2005), 121.

[55] http://www.eie.gov.tr/turkce/YEK/biyoenerji/01-biyogaz/bg_hammadde.html
(Son Erişim 31.05.2011).

[56] Öztürk, M., “Hayvan gübresinden biyogaz üretimi”, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, (2005).

[57] Kossmann, W., Pönitz, U., “Biogas Digest”, Information and Advisory Service on Appropriate Technology, Biogas Basics (**1**), (1999), 45.

[58] Gül, N., Tavuk gübresinden biyogaz üretim potansiyelinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta, (2006).

[59] Tuluk, C., Çeşitli substratların anaerobik şartlar altında metan ve hidrojene dönüşüm potansiyellerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, (2007).

[60] http://www.emo.org.tr/ekler/4cd34b147dd0196_ek.pdf (Son Erişim 27.05.2011).

- [61] Ekinci, M.S., Tavuk gübresinden biyogaz üretimi için en uygun koşulların belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2007).
- [62] lk, A., B., Anaerobik arıtma sisteminin modellenmesi ve kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, (2006).
- [63] ztrk, B., Okumuş, E., Membran yöntemiyle biyogazdan karbondioksitin ayrıştırılması ve metan saflaştırma, Proje No: 105Y084, Samsun, (2008), 94.
- [64] Eyidoğan, M., “Biyogazın saflaştırılması ve motorlu taşıt yakıtı olarak kullanımı”, *Mühendis ve Makine*, **49 (584)**, (2008), 18.
- [65] Kıncay, O., Ağustos, H., Akbulut,U., “Producing hydrogen from natural gas by thermal methods”, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, **26 (1)**, (2008), 1.
- [66] Erba, A., E., Erba, O., “Enerji taşıyıcısı hidrojenin üretim yöntemleri ve depolama sorunları”, 1. Mühendislik ve Teknoloji Sempozyumu, Ankara, (2008), 405.
- [67] Őentürk, İ., G., Büyükgüngör, H., “An examination of used different waste materials and biohydrogen production methods”, *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, **28**, (2010), 369.
- [68] Beergil, B., Yakıtlar Yağlar, Isbn No: 9789754837933, Gazi Kitabevi, Ankara, (2009), 462.
- [69] Hastaoğlu, A., İder, M., Őimşek, E., Metandan katalitik yolla hidrojen üretimi, reaksiyon kinetiğinin ve kullanılan katalizörlerin geliştirilmesi, Proje No: 107M239, Gebze-Kocaeli, (2010), 92.

- [70] Öztürk, M., Özek, N., Yüksel, Y. E., “Doğalgazdan hidrojen üretilmesi ve salınan karbondioksitin tutulması”, *SDU International Technologic Sciences*, **2 (2)**, (2010), 1.
- [71] Coskun, C., Akyuz, E., Oktay, Z., Dincer, İ., “Energy analysis of hydrogen production using biogas-based electricity”, *International Journal Of Hydrogen Energy*, (2011), 1.
- [72] Lutz, A. E., Bradshaw, R. W., Keller, J. O., Witmer, D. E., “Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming”, *International Journal Of Hydrogen Energy*, **28 (2)**, (2002), 159.
- [73] http://www.tarim.gov.tr/uretim/Hayvansal_Uretim,Tavukculuk.html (Son Erişim 27.05.2011)
- [74] http://www.tuik.gov.tr/VeriBilgi.do?tb_id=46&ust_id=13 (Son Erişim 27.05.2011).
- [75] <http://www.balikesirtarim.gov.tr/uretim/hayvansal-uretim.html> (Son Erişim 27.05.2011).
- [76] <http://www.tuik.gov.tr/hayvancilikapp/hayvancilik.zul> (Son Erişim 01.06.2011).
- [77] Özgen, H., Dilmen, S., Erdiñç, H., “Civcivlerde büyüme hızı üzerine yonca ununun etkisi”, *Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, **23 (3.4)**, (1976), 260.
- [78] Balsam, J., “Anaerobic digestion of animal wastes: factors to consider”, <https://attra.ncat.org/attra-pub/PDF/anaerobic.pdf> , (2002),
- [79] <http://www.projeanaliz.com/files/KOJENERASYON-TRIJENERASYON-YATIRIM.pdf> (Son Erişim 01.06.2011).

[80] http://asuder.org/sutenvanteri/sut_raporu_yayin_mart_2010.pdf (Son Erişim 01.06.2011).

[81] http://www.tuik.gov.tr/VeriBilgi.do?tb_id=46&ust_id=13 (Son Erişim 01.06.2011).

[82] <http://www.fao.org/> (Son Erişim 01.06.2011).