



Araştırma Makalesi

Endüstriyel Anaerobik Reaktörler İçin Enerji Dönüşümünün Hızlandırılmasına Yönelik Bir Çalışma

Ayhan KARA^{*1}, Halil ŞENOL²

¹Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 28200, Giresun, Türkiye

²Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 28200, Giresun, Türkiye

*yazışılan yazar e-posta: ayhankara@gmail.com

(Alınış / Received: 10.06.2022, Kabul / Accepted: 19.09.2022, Yayınlanma / Published: 25.11.2022)

Öz: Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyogaz enerjisi Türkiye’de yeni gelişmekte olan bir sektör haline gelmiştir. Türkiye’de mevcut biyogaz reaktörleri genellikle sürekli tip reaktörler olup substrat olarak sığır gübresi (SG) kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalara göre SG’nin biyogaz verimi literatürdeki verimlerinden oldukça düşük değerlerde (50-100 ml/g uçucu katı (UK_{SG})) çıkmaktadır. Bu nedenle SG’nin verimini artırmaya yönelik olan bu çalışma yapılmıştır. Bu bağlamda SG’nin biyogaz verimi laboratuvar ölçekli 5L’lik bir reaktörde endüstriyel reaktörlerin en çok kullandığı çalışma sıcaklığında (35 °C) test edilmiştir. Bu reaktör kontrol reaktörü olarak belirlendikten sonra çözünür karbonhidrat, protein ve yağlardan arınmış ve çoğunlukla lignoselülozik içeren reaktör kalıntısına %4 m/m NaOH ön işlemi ve sonrasında katalitik metallerden olan nikel (Ni) ve kobalt (Co) farklı konsantrasyonlarda (50, 100 ve 150 µg/toplam katı SG) eklenmiştir. Bu sayede kontrol reaktörüne kıyasla, bu metallerin belirli konsantrasyonun eklenmesi ile hidrojenotrofik aktiviteyi uyarabilen ve biyogaz üretimini daha da artırabilen bir sonuçla (%36 - 47) karşılaşılmıştır. En iyi Ni ve Co konsantrasyonu için SG’nin en yüksek biyogaz verimi toplam 509,5 ± 19,9 ml/g UK olmuştur.

Anahtar kelimeler: Biyogaz, Endüstriyel reaktörler, İz elementler, Nikel, Kobalt.

Study on Accelerating Energy Conversion for Industrial Anaerobic Reactors

Abstract: Biogas energy, one of the renewable energy sources, has become a newly developing sector in Turkey. The existing biogas reactors in Turkey are generally continuous type reactors and use cattle manure (CM) as a substrate. According to the researches, the biogas yield of SG is considerably lower than the literature yields (50-100 ml/g volatile solids (VS_{SG})). Therefore, a study was conducted to increase the yield of CM. In this context, the biogas yield of CM was tested in a laboratory-scale 5L reactor at the operating temperature (35 °C) most commonly used by industrial reactors. After this reactor was determined as a control reactor, the reactor residue, which was free from soluble carbohydrates, proteins and oils and mostly containing lignocellulosic, was obtained. To this residue, 4% w/w NaOH pretreatment and trace metals nickel (Ni) and cobalt (Co) were added at different concentrations (50, 100 and 150 µg/total solids CM). In this way, compared to the control reactor, a result (36 - 47%) that can stimulate hydrogenotrophic activity and further increase biogas production as a result of the addition of these metals at certain concentrations was encountered. As a results of highest biogas yield of CM for the best Ni and Co concentrations was 509.5 ± 19.9 mL/g volatile solids.

Key words: Biogas, Industrial reactors, Trace elements, Nickel, Cobalt.

1. Giriş

Anaerobik sindirim (AS) ile üretilen biyogaz, hayvancılık ve mahsul yan ürünlerinin AS'si sonucunda ortaya çıkabilen temiz ve yenilenebilir enerjidir ve enerjide dışa bağımlı olan ülkeler için büyük önem arz etmektedir [1]. Türkiye, enerji ihtiyacının yaklaşık %70'ini ithal eden bir ülkedir [2]. Türkiye'nin mevcut sorunlarından biri, toplam elektrik ihtiyacına katkıda bulunan yenilenebilir enerji kaynakları kullanım oranının düşük bir paya sahip olmasıdır [3]. Türkiye'nin 2023 Vizyonuna göre, kurulu gücünün 2000 MW'ı enerji santralleri için biyokütleyle dayalı olması gerektiği vurgulanmıştır [4]. 2019 itibarıyla, Türkiye'de faaliyette olan 84 biyogaz santralinin toplam kapasitesinin yaklaşık 500 MW'tır ve toplam kurulu güç kapasitesinin sadece %0,6'sını karşılamaktadır [2]. Metan (CH₄) enerjisinin aktif kullanımı ve biyogaz enerjisi ile elektrik üretiminin artan payı Türkiye'nin dışa bağımlılığını azaltmak açısından önemlidir [5].

Dünyada artan süt ve et üretimi ihtiyacını karşılamak için, geleneksel aile tipi hayvan çiftlikleri, son dönemlerde kademeli olarak merkezileştirilmiş çiftliklere yönelmeye başlamıştır [6]. Bu çiftlikler, uygun arıtma gerektiren büyük miktarda hayvan gübresi üretmektedir [7]. Hayvan çiftlikleri sürekli olarak ürettiği çok fazla miktarda gübre ile mücadele vermektedir ve bu durum Avrupa Birliği'nde yılda yaklaşık 1,2 milyar ton gübrenin üretilmesine neden olmuştur. Bu gübrelerin uygun şekilde kullanılmaması durumunda kötü kokular, toprak ve su kirliliği, doğrudan sera gazı emisyonları gibi birçok sorunlara neden olabilir. Anaerobik sindirim (AS), yalnızca çevresel etkilerini azaltmak için değil, aynı zamanda enerjiyi geri kazanmak ve sürdürülebilir kalkınmayı gerçekleştirmek adına sığır gübresi (SG) arıtımı için en etkili teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir [8]. Ancak ülkemizde ve dünyada bugüne kadar SG'nin anaerobik sindirimi sonucunda düşük CH₄/biyogaz verimi ile karşılaşılmaktadır [9].

SG'nin gerekli metanojenik bakterilere sahip olması, fermantasyon aşamasının başlaması için çok faydalıdır. Fakat, gübrenin tek başına fermantasyonu, yaklaşık %45-50'lik orta derecede anaerobik biyolojik bozunabilirliği nedeniyle daha düşük CH₄ üretimi gerçekleşir [10]. Ayrıca, SG, AS'ye karşı çok dirençli olan yemden arta kalan lignin kompleksleri içermesinden dolayı, biyogaz verimi düşüktür.

AS'de katkı maddelerinin kullanılması sindirim performansını önemli ölçüde artırır [9]. İz metaller, AS performansında önemli rol oynayan mikrobiyal besinlerdir [11]. Demir (Fe), nikel (Ni) ve kobalt (Co) iz metalleri, yaygın olarak AS sistemindeki en önemli iz elementler olarak kabul edilir [12-14]. Bunlar arasında Ni özellikle birçok hidrojenazın aktivitesi için gereklidir ve bu nedenle hem asidojenik hem de metanojenik bakteriler için önemlidir [15]. Abdelsalam vd., [16] Ni iz metalinin SG'yi substrat olarak kullanan bir reaktöre 0,5-2 mg/L konsantrasyon aralığında eklenmişler ve biyogaz veriminin %46.4-74.2 oranında artış gösterdiğini rapor ettiler. Aynı çalışmada reaktöre 1,0 mg/L konsantrasyonunda Co eklenmesi sonucunda biyogaz veriminde %64'lük bir artış meydana geldiği gözlemlenmiştir.

AS performansını artıran diğer bir yöntem ise ön işlem teknolojileridir [17]. Bu ön işlemler arasında, alkali ön işlemler lignoselülozik materyaldeki selüloz, hemiselüloz ve ligninin bir kısmını ayırır ve hidrolize eder. Böylece, bu ön işlemler kullanılarak AD'deki organik maddelerden daha fazla miktarda biyogaz verimi elde edilir [18]. Bu ön işlemin diğer avantajları arasında, ön işlemden sonra katı üzerinde az miktarda alkali maddenin kalabilmesi ve sonraki asidojeniz işlemi sırasında pH'ın düşmesini

önleyebilecek olmasıdır [19]. Literatürde SG'nin metanojen verimini artırmaya yönelik iz metallerin eklenmesine yönelik çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Fakat, SG'nin anaerobik sindirimden sonra geriye kalan artığa alkali ön işlem ile birlikte Ni ve Co iz elementlerinin etkisini inceleyen çalışmalar henüz bulunmamaktadır.

Bu çalışmanın amacı Türkiye'de endüstriyel anaerobik biyoreaktörlere özel olarak SG'nin biyogaz verimini artırılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda SG'nin öncelikle mezofilik şartlar sağlanarak belirli (ortalama 35 °C) sıcaklık değerleri altında AS'i gerçekleştirilmiş ve biyogaz verimi belirlenmiştir. Daha sonra reaktörde geriye kalan atığın (organik gübrenin) lignoselülozik tayini yapılmıştır ve %4 m/m NaOH ön işlemi ile birlikte belirli konsantrasyonlarda (50, 100 ve 150 µg/TK) Ni ve Co iz metalleri reaktörlere eklenmiştir. Böylece reaktörde ilk aşamada atık olarak nitelendirilen SG'nin tekrar kullanılması ile biyogaz veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışma laboratuvar ölçekli (5L) kesikli anaerobik reaktördeki denemeleri içermektedir. Anaerobik testler hakkında yöntemler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

2.1. Sığır gübresi ve aşının temini

SG Samsun'un Bafra ilçesi Doğanca köyündeki bir çiftlikten temin edilmiştir. Taze SG oda şartlarında toplanmış olup öncelikle içeriğindeki saman, çakıl vb. yabancı maddeler kabaca ayıklanmıştır. SG havuzu oda şartlarında kullanım için saklanmıştır. Aşı olarak içeriğinde mezofilik anaerobik mikro organizmalar içeren bir çamur seçilmiş olup bu numune 'Trabzon Atık Su Arıtma Tesisinden temin edilmiştir [2].

2.2. Substratların analiz sonuçları

SG ve arıtma çamuruna yapılan karbon (C), azot (N), toplam katı (TK), uçucu katı (UK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri APHA standartlarına göre yapılmış olup analiz sonuçları 'Sonuçlar ve Tartışma' bölümünde tablo 1'de verilmiştir [20]. KOİ analizleri sadece çözünür formda (çözünür KOİ) olarak yapılmıştır. Analizlerin hepsi iki tekrarlı yapılmış olup standart sapmalar eklenmiştir.

2.3. Reaktör kalıntısı (organik gübre) analizleri

Anaerobik sindirimden sonra reaktörde artakalan SG'ye TK, UK, lignoselülozik (selüloz, hemiselüloz ve lignin) ve KOİ analizleri yapılmıştır. Lignoselülozik analizler iki tekrarlı şekilde kimyasal yöntemlere göre yapılmıştır [21].

2.4. Anaerobik sindirim testleri

SG'nin mezofilik koşullar altında (35 ± 2 °C) 'de biyogaz verimini test etmek amacıyla 5L toplam hacme sahip (4 L sulu karışım ve 1 L kafa boşluğu) kesikli tipte çalışan bir anaerobik reaktör kullanılmıştır. Reaktör toplamda 4 L hacime kadar substrat ve aşı ile doldurulmuş olup aşı/substrat oranı uçucu katı temeline göre 1.0 olarak alınmıştır [22]. Reaktörün hava boşluğunda bulunan oksijen miktarı azot gazı ile 5 dakika boyunca süpürülmüştür [23]. AS'de mikroorganizmaların ışıktan etkilenmemesi için reaktör dış yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanmıştır [24]. AS boyunca reaktör içerisindeki sulu karışım 12 saatte bir arayla 150 rpm değerinde 10 dakika karıştırıldı. Elde edilen biyogaz hacmi suyun yer değiştirme prensibine göre belirlendi. Biyogaz hacmi her üç günde bir ölçülmüş olup CH₄ içeriği biyogaz ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Eş zamanlı olarak 1000 ml'lik bir serum şişesine sadece aşı koyuldu ve aşının biyogaz verimi analiz edildi. Sonuç olarak SG'nin net biyogaz verimi, aşının (anaerobik çamurun) verimi

düşüldükten sonra ml/g UK biriminde verilmiştir. Laboratuvar ölçekli AS test ekipmanları ve biyogaz ölçüm cihazı şekil 1’de gösterilmektedir.



Şekil 1. 5 litrelik hacme sahip kesikli anaerobik biyoreaktör ve biyogaz ölçüm cihazı

2.5 NaOH ön işlem ve iz elementlerin eklenmesi

Alkali ön işlemler 1000 mL’lik şişelerde gerçekleştirilmiştir [19]. Reaktör atığı için 4.0 g/L konsantrasyonlarında NaOH çözeltileri kullanılmış olup her bir atığın 1 gramı için 10 ml NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Ön işlemler için kullanılan şişeler kapatıldıktan sonra 48 saat boyunca yaklaşık 25 °C’ de bir inkübatöre yerleştirilmiştir. Alkali ön işlem deneyleri iki kopya halinde gerçekleştirilmiştir. Ön işlemden sonra ön işlemler SG oda sıcaklığına soğutulmuş ve şişelerden geri alınmıştır. Ön işleme tabi tutulmuş reaktör atığı, maksimum sıvı çıkana kadar vakumla süzülür ve 72 saat boyunca 40 °C’ de fırında kurutulmuştur. Daha sonra KOİ ve sıvının pH’ı, ön işlemin başında ve sonunda analiz edilmiştir. Her ön işleme tabi tutulmuş reaktör atık bulamacı, AS için bir buzdolabında saklandı. Son adımda, ön işleme tabi tutulmuş katı SG’nin AS’i için hazırlanan bulamacın pH’ı, 1 M HCl ile 7.0’a ayarlanmıştır [25].

Co ve Ni hem ön işlemler hem de ön işlemsiz SG’ nin AS üzerindeki potansiyel olarak uyarıcı veya engelleyici etkilerini değerlendirmek için farklı reaktör yüklemelerine ayrı ayrı uygulanmıştır. Reaktörlere Co ve Ni konsantrasyonları sırasıyla 50, 100 ve 150 µg/TK_{SG} değerlerinde uygulanmıştır. Co ve Ni iz metallerinin farklı konsantrasyonları analitik saflıkta olan CoCl₂·6H₂O ve NiCl₂·6H₂O kimyasallarından hazırlanan stok çözeltilerden elde edilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Sonuç ve tartışma bölümü, ham SG’nin biyogaz potansiyelinin belirlenmesi ve sonrasında reaktörde artakalan atığa fizikokimyasal analizlerin yapılması ve akabinde bu atığa NaOH ön işlemler ile birlikte Ni ve Co iz metallerin eklenmesi ile biyogaz üretiminde tekrar kullanılabilirliğini ele almaktadır.

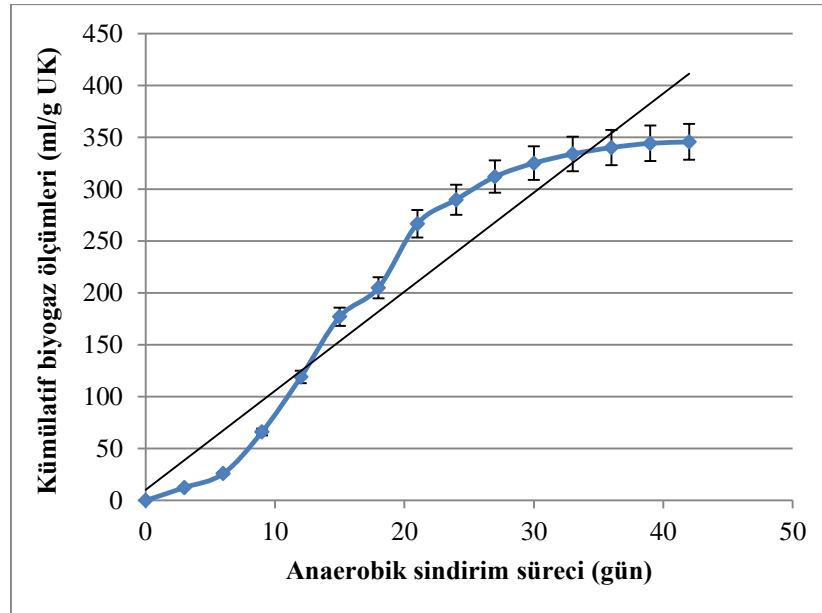
3.1. Ham sığır gübresinin fizikokimyasal ve biyogaz analizi sonuçları

AS'e başlamadan önce biyogaz verimini analitik olarak hesaplamak, reaktördeki aşı-substrat oranlarını ayarlayabilmek ve AS sonucunda gübrenin TK veya UK giderimlerini test etmek adına ham SG ve arıtma çamuruna (aşıya) bazı fizikokimyasal testler yapılmış olup, sonuçlar Tablo 1'de gösterilmiştir. Fizikokimyasal analizler arasındaki KOİ analiz sonuçları çözünür KOİ formda verilmiştir. Tabloda sığır gübresi ve anaerobik aşının bazı fizikokimyasal değerleri literatür ile karşılaştırılmış olup değerlerin uyumlu olduğu söylenebilir [24].

Tablo 1 Substratların analiz sonuçları

Parametre	Bu çalışma		Şenol (2020) [24]	
	Sığır gübresi	Anaerobik çamur	Sığır gübresi	Anaerobik çamur
Toplam katı (% m/m)	15,8 ± 1,8	11,8 ± 1,8	18,70 ± 1,0	16,92 ± 0,8
Uçucu katı (% m/m)	11,2 ± 1,0	7,0 ± 0,9	15,48 ± 0,5	8,98 ± 0,8
%C (% m/m)	28,9 ± 0,9	-	29,12 ± 0,50	-
%N (% m/m)	1,70 ± 0,2	-	1,89 ± 0,15	-
C/N	17,0	-	15,41 ± 0,3	-
KOİ (mg/L sulu karışım)	988 ± 92	-	1101 ± 17,1	-
pH	6,35 ± 0,1	7,01 ± 0,1	6,79 ± 0,05	7,26 ± 0,05

Ham SG'nin AS'si ile biyogaz verimi test edilmiştir ve en son toplanan gaz portatif biyogaz ölçüm cihazı ile analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda %CH₄ oranları tayin edilmiştir. Her üç günde bir ölçülen değerler için kümülatif biyogaz verimi şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Ham sığır gübresinin kümülatif biyogaz verimi

SG'sinin AS sürecinde her üç günde bir alınan ölçümlerin toplamı 14 adet olup, toplam sindirim süreci 42 gün sürmüştür. İki tekrar ile yapılan ölçümler sonucunda aşının biyogaz verimi düşüldükten sonra toplam SG'nin biyogaz verimi $345,5 \pm 18$ ml/g UK olarak hesaplanmıştır. Biyogaz analizi sonucunda CH₄ oranı ortalama %57,5 olup CH₄ verimi 198,9 ml/g UK değerinde elde edilmiştir. SG'nin ham CH₄ verimi için literatürdeki sonuç karşılaştırmaları tablo 2'de verilmiştir. Literatürdeki SG'nin CH₄ verimleri incelendiğinde bu çalışmadaki CH₄ verimleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılabilir. Benzer şekilde SG'nin TK içeriği literatür değerleri ile karşılaştırılmış olup sonuçların literatür değerlerinin uyumlu olduğu söylenebilir.

Tablo 2. Sığır gübresi biyometan verimleri

Toplam katı içeriği (%TK)	CH ₄ verimleri (m ³ /ton UK) (ml/g UK)	Referanslar
15,80	198,9	<i>Bu çalışma</i>
-	212,0	<i>Selvaggi vd., [26].</i>
8,5	200,0	<i>Scarlat vd., [27].</i>
10-14	240,0	<i>Meyer vd., [28].</i>
-	250 (ortalama değer)	<i>Surentra vd., [29].</i>
25,0	360,0	<i>Abdeshahian vd., ve Afazedi vd., [30, 31].</i>
-	156,0	<i>Kanwar vd., [32].</i>
6-11	120-156	<i>Monteiro vd., [33].</i>
19,0	220,0	<i>Özer [3].</i>

3.2. Anaerobik sindirimden sonra sığır gübresinin fizikokimyasal analiz sonuçları

SG'nin nihai CH₄ verimi analiz edildikten sonra kesikli reaktörde kalan organik maddeye TK, UK, selüloz, hemiselüloz, lignin ve KOİ analizleri yapılmıştır. Bu analiz sonuçları tablo 3' te verilmiştir.

Tablo 3. Reaktör kalıntısının fizikokimyasal analiz sonuçları

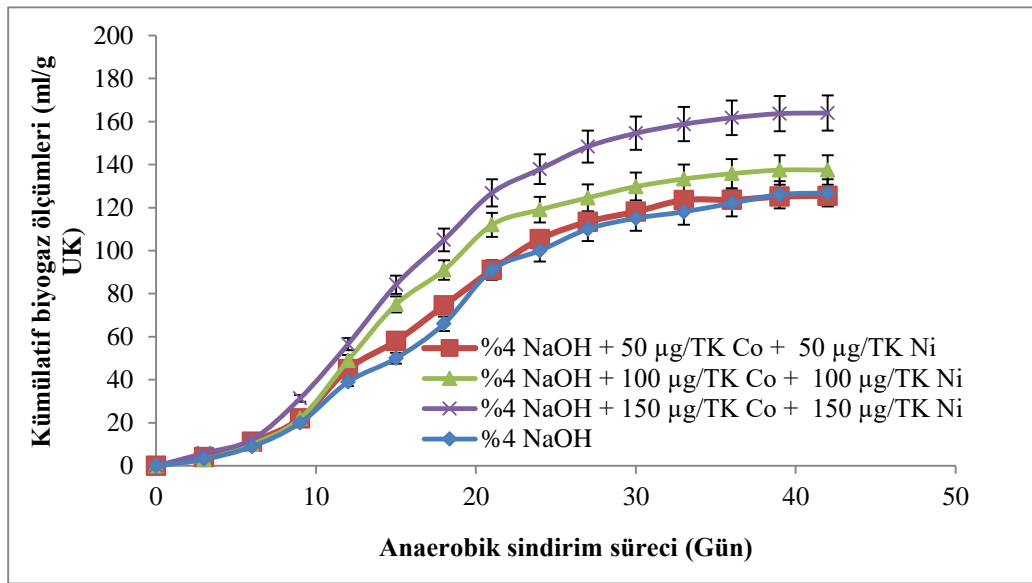
Parametre	Reaktör kalıntısı
TK (% m/m)	%11,1 \pm 1,9
UK(% m/m)	% 5,1 \pm 0,8
KOİ (mg/L)	229 \pm 29
Lignin (% m/m)	12,5 \pm 3,2
Selüloz (% m/m)	15,5 \pm 4,1
Hemiselüloz (% m/m)	14,7 \pm 3,2

Reaktör kalıntısının TK ve UK analizleri normal fazda (sulu karışım) içeren faza yapılmıştır. Lignoselülozik analiz ise katı faza yapılmıştır. Toplam lignoselülozik karışım %42,7 m/m değerinde bulunmuştur. Bütün analizler çift katlı yapılmış olup ortalama standart sapmalar tabloda verilmiştir. Şenol (2020) [24] ham sığır gübresine yaptığı toplam lignoselülozik analiz sonucunu %54 m/m olarak bulmuştur. Bu çalışmada reaktör kalıntısının lignoselülozik bileşenleri değerlerinin literatüre göre nispeten düşük olmasının nedeni AS sırasında selülozun bir kısmının sindirilebilmesi olabilir [19].

3.3. Alkali ön işlemler ve iz metaller eklendikten sonra anaerobik sindirim sonuçları

Anaerobik sindirimi tamamlanan SG kalıntısına bazı fizikokimyasal analizler yapıldıktan sonra %4 m/m NaOH ön işlem sabit olarak uygulanmıştır. Daha sonra

NaOH ön işlemlili reaktörlere 50 µg/TK Co + 50 µg/TK Ni, 100 µg/TK Co + 100 µg/TK Ni ve 150 µg/TK Co + 150 µg/TK Ni konsantrasyonlarında iz metalleri eklenmiştir. Lignin-karbonhidrat bağının kırılması, liginoselüloz maddenin gözenekliliğini ve açıkta kalan yüzey alanını artırmaya neden olur [34]. Liginoselülozik kalıntı içeriği %42,7 olan SG'nin NaOH ön işlemlili ile daha iyi çözünür formda olabileceği muhtemel sonuçtur [17, 19, 25]. NaOH ön işlemliden sonra çeşitli Ni ve Co iz metallerinin etkilerini incelemek adına onların farklı konsantrasyonları reaktöre eklenmiştir. Her bir deneme çift katlı olmak üzere toplam 8 adet AS gerçekleştirilmiştir. NaOH ön işlemlili reaktörün yanında hazırlanan 6 kopya reaktörlere 50 µg/TK Co + 50 µg/TK Ni, 100 µg/TK Co + 100 µg/TK Ni ve 150 µg/TK Co + 150 µg/TK Ni konsantrasyonlarında iz metalleri eklendikten sonraki biyogaz verimleri sırasıyla 125, 137,5 ve 164 ml/g UK olarak belirlenmiş olup kümülatif biyogaz verimleri şekil 3'te verilmiştir. Reaktörlere Ni ve Co konsantrasyonları literatürdeki en uygun oranlar dikkate alınarak eklenmiştir [9, 16, 35]. SG'nin biyogaz içeriği analiz edildikten sonra CH₄ verimi hesaplanmış olup tablo 4'te verilmiştir.



Şekil 3. Alkali ön işlemliler ve iz metaller eklendikten sonra anaerobik sindirim süreci

Ön işlemlili SG'nin CH₄ verimi 71,9 ± 9,9 ml/g UK iken, ön işlemlili reaktöre eklenen 50 µg/TK Co ve Ni iz metalleri sonrasında CH₄ veriminde standart sapmalar dikkate alındığında önemli değişikliklerin olmadığı söylenebilir. Benzer şekilde reaktöre eklenen 100 µg/TK Co ve Ni iz metalleri sonrasında CH₄ verimleri 78,4 ± 8,7 ml/g UK değerinde bulunmuş olup iz metallerin CH₄ verimi üzerinde nispeten etkisi olduğu sonucuna varılabilir. Fakat ön işleme ek olarak 150 µg/TK Co ve Ni eklenmesi ile 95,1 ± 8,9 ml/g UK olan CH₄ verimi dikkate alındığında iz metallerin olumlu etkisini gözlemlemek mümkündür.

Ni iz metal konsantrasyonu ve farklı substrat türleri, biyogaz üretiminde hayati bir rol oynadığı bilinmektedir. Abdülselem ve ark., [36] 2 mg/L Ni iz metalinin reaktöre eklenmesi ile biyogaz üretimini kontrol reaktörüne kıyasla %80 artırdığını bulmuşlardır. Bu çalışmada ise Ni metali 150' şer µg/TK değerinde reaktörlere eklendiğinde CH₄ verimini %4 m/m NaOH ön işlemlili reaktöre göre %32 artırdığı gözlemlenmiştir. Elreedy ve ark., [37] mono-etilen glikol içeren endüstriyel atık suyun AS'sinde 60 mg/L Ni iz metali eklenmesi ile biyogaz üretiminde %23'lük bir artış gözlemlenmiştir.

Tablo 4. Alkali ön işlemler ve iz metaller eklendikten sonra sığır gübresinin toplam CH₄ verimleri

Anaerobik sindirim koşulları	CH₄ verimi	Toplam CH₄ verimi
	(ml/g UK)	(ml/g UK)
Ham sığır gübresi	198,9 ± 12,9	198,9 ± 12,9
%4 NaOH ön işlem	71,9 ± 9,9	270,8
%4 NaOH ön işlem + 50 µg/TK Co + 50 µg/TK Ni	73,4 ± 10,9	272,3
%4 NaOH ön işlem + 100 µg/TK Co + 100 µg/TK Ni	78,4 ± 8,7	277,3
%4 NaOH ön işlem + 150 µg/TK Co + 150 µg/TK Ni	95,1 ± 8,9	294

Bazı çalışmalarda Co iz metalinin AS' de CH₄ verimi üzerinde negatif etki yaptığı vurgulanmıştır [35, 38]. Şimdiye kadar AS' de iz elementlerinin eklenmesine yönelik bilimsel araştırmalar, optimum iz elementi konsantrasyonun formüle edilemediğini göstermiştir. Optimal iz elementlerinin ilavesi, araştırılan substratların her biri için oldukça spesifikdir. Bu nedenle farklı substratlar üzerinde farklı iz elementlerin çoklu veya tekli optimum konsantrasyon etkisini incelemek gerekir. Feroso et al., [39] optimum ve toksik serbest Co konsantrasyonu arasında sadece küçük bir fark olduğunu belirtmiştir. Facchin ve ark.,[40] gereksiz (fazla) iz metallerin eklenmesinin asetoklastik metanojenez veya anaerobik sindirim sürecinin diğer metabolik yolları üzerinde olumsuz bir etkisi olabileceğini belirtmektedir. Bu çalışmada ise kullanılan 150 µg/TK Co iz metalinin toksik etki yapmadığı söylenebilir. Mevcut literatür incelendiğinde Co iz metalinin optimum veya toksik etki sınır değerleri farklı substratlara göre değişkenlik gösterdiği söylenebilir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, sığır gübresin anaerobik sindirimi tamamlandıktan sonra geriye kalan atığa alkali ön işlemler ile birlikte nikel ve kobalt eklendikten sonra tekrardan anaerobik sindirimi incelemiştir. Böylece başlangıçta sığır gübresinin metan verimi 198,9 ml/g uçucu katı iken, ön işlemler ve iz metallerin eklenmesi sonucunda bu verim ortalama % 36-47 arasında artırılabilmiştir. Sığır gübresinin endüstriyel biyoreaktörlerde tekrardan kullanılabilme ve birim kütle başına düşen metan verimlerinin artırılmasına olanak sağlanılabileceği tespit edilmiştir. Bu çalışma sadece alkali ön işlemler ile nikel ve kobalt iyonlarının uygulamasını içermektedir. Fakat sonraki çalışmalarda farklı iz metallerin (selenyum, bakır, çinko, demir vb.) iyonlarının etkisi ya da farklı ön işlemlerin etkisi incelenmesi tavsiye edilir.

Gelişmekte olan ülkeler için enerji ihtiyacının sürdürülebilir bir şekilde karşılanması çok önemli olduğundan, hayvansal gübrelerin az ve tedarikinin az olduğu biyogaz tesisleri için AS verimi reaktör kalıntılarında bazı ön işlem teknikleri ve iz metal eklenmesi ile artırılabilir. Gelecek çalışmaların daha büyük (endüstriyel çapta) reaktörlerde denemelerin yapılması önerilmektedir.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

Ayhan KARA: Araştırma, Orjinal Taslak Yazımı, İnceleme ve Düzenleme, Görselleřtirme.
Halil ŞENOL: Araştırma, Veri Temini, Veri Analizi.

Destek ve Teřekkür Beyanı

Bu alışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FEN-BAP-A-250221-47 nolu proje ile desteklenmiştir. İlgili kuruma desteklerinden dolayı yazarlar olarak teşekkürlerimizi sunarız.

Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Etik Kurul Onayı ve Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Kaynakça

- [1] H. Şenol, "Biogas potential of hazelnut shells and hazelnut wastes in Giresun City," *Biotechnology Reports*, 24, e00361, 2019.
- [2] H. Şenol, M. A. Dereli, and F.  zbilgin, "Investigation of the distribution of bovine manure-based biomethane potential using an artificial neural network in Turkey to 2030," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 149, 111338, 2021.
- [3] B.  zer, "Biogas energy opportunity of Ardahan city of Turkey," *Energy*, 139, 1144-1152, 2017.
- [4] M. Melikoglu, "Vision 2023: Status quo and future of biomass and coal for sustainable energy generation in Turkey," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 74, 800-808, 2017.
- [5] S. Bilgen, S. Keleř, İ. Sarıkaya, and K. Kaygusuz, "A perspective for potential and technology of bioenergy in Turkey: present case and future view," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 48, 228-239, 2015.
- [6] Y. Li, J. Zhao, J. Krooneman, and G. J. W. Euverink, "Strategies to boost anaerobic digestion performance of cow manure: Laboratory achievements and their full-scale application potential," *Sci. Total Environ.*, 755, 142940, 2021.
- [7] N. Scarlet, F. Fahl, J.F. Dallemand, F. Monforti, and V. Motola, "A spatial analysis of biogas potential from manure in Europe," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 94, 915-930, 2018.
- [8] Z. Wang, S. Yun, J. Shi, F. Han, B. Liu, R. Wang, and X. Li, "Critical evidence for direct interspecies electron transfer with tungsten-based accelerants: an experimental and theoretical investigation," *Bioresource Technol.*, 311, 123519, 2020.
- [9] T. A. M. Abdelwahab, M. K. Mohanty, P. K. Sahoo, and D. Behera, "Impact of nickel nanoparticles on biogas production from cattle manure," *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1, 1-14, 2021.
- [10] F. Tufaner and Y. Avřar, "Effects of co-substrate on biogas production from cattle manure: a review," *International Journal of Environmental Science and Technology* 13 (9), 2303-2312, 2016.
- [11] S. Yun, T. Xing, F. Han, J. Shi, Z. Wang, Q. Fan, and H. Xu, "Enhanced direct interspecies electron transfer with transition metal oxide accelerants in anaerobic digestion," *Bioresource Technol.*, 320, 124294, 2021.
- [12] S. Yun, C. Zhang, Y. Wang, J. Zhu, X. Huang, T. Du, X. Li, and Y. Wei, "Synergistic effects of Fe salts and composite additives on anaerobic digestion of dairy manure," *Int. Biodeter. Biodegr.*, 136, 82-90, 2019.
- [13] I. Bourven, M. Casellas, R. Buzier, J. Lesieur, J.F. Lenain, A. Faix, P. Bressolier, C. Maftah, and G. Guibaud, "Potential of DGT in a new fractionation approach for studying trace metal element impact on anaerobic digestion: the example of cadmium," *Int. Biodeter. Biodegr.*, 119, 188-195, 2017.
- [14] J. Moestedt, E. Nordell, S. S. Yekta, J. Lundgren, M. Martí, C. Sundberg, J. Ejlertsson, B. H. Svensson, and A. Bj rn, "Effects of trace element addition on process stability during anaerobic co-digestion of OFMSW and slaughterhouse waste," *Waste Manage.*, 47, 11-20, 2016.
- [15] P. M. Vignais and B. Billoud, "Occurrence, classification, and biological function of hydrogenases: an overview," *Chem. Rev.*, 107 (10), 4206-4272, 2007.
- [16] E. Abdelsalam, M. Samer, Y. Attia, M. Abdel-Hadi, H. Hassan, and Y. Badr, "Effects of Co and Ni nanoparticles on biogas and methane production from anaerobic digestion of slurry," *Energ.*

- Convers. Manage.*, 141, 108-119, 2017.
- [17] H. Şenol, "Effects of NaOH, thermal, and combined NaOH-thermal pretreatments on the biomethane yields from the anaerobic digestion of walnut shells," *Environ. Sci. Pollut. R.*, 28 (17), 21661-21673, 2021.
- [18] R.J. Patinvoh, O.A. Osadolor, K. Chandolias, I.S. Horváth, and M.J. Taherzadeh, "Innovative pretreatment strategies for biogas production," *Bioresource Technol.*, 224, 13-24, 2017.
- [19] H. Şenol, "Anaerobic digestion of hazelnut (*Corylus colurna*) husks after alkaline pretreatment and determination of new important points in Logistic model curves," *Bioresource Technol.*, 300, 122660, 2020.
- [20] A. Apha, "Standard methods for the examination of water and wastewater," Apha Washington, 1985.
- [21] P. V. Van Soest, J. B. Robertson and B. A. Lewis, "Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition," *Journal of Dairy Science*, 74 (10) 3583-3597, 1991.
- [22] H. Şenol, M. Erşan, and E. Görgün, "Optimization of temperature and pretreatments for methane yield of hazelnut shells using the response surface methodology," *Fuel*, 271, 117585, 2020.
- [23] H. Şenol, "Methane yield prediction of ultrasonic pretreated sewage sludge by means of an artificial neural network," *Energy*, 215, 119173, 2021.
- [24] H. Şenol, "Enhancement in methane yield from anaerobic co-digestion of walnut shells and cattle manure," *Environ. Prog. Sustain.*, 39 (6), e13524, 2020.
- [25] A.M. Mustafa, H. Li, A.A. Radwan, K. Sheng, and X. Chen, "Effect of hydrothermal and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pretreatments on anaerobic digestion of sugarcane bagasse for biogas production," *Bioresource Technol.*, 259, 54-60, 2018.
- [26] R. Selvaggi, G. Pappalardo, G. Chinnici and C.I. Fabbri, "Assessing land efficiency of biomethane industry: A case study of Sicily," *Energ. Policy*, 119, 689-695, 2018.
- [27] N. Scarlat, F. Fahl, J.-F. Dallemand, F. Monforti, and V. Motola, "A spatial analysis of biogas potential from manure in Europe," *Renewable and Sustainable Energy Review*, 94, 915-930, 2018.
- [28] A. Meyer, E. Ehimen, and J. Holm-Nielsen, "Future European biogas: Animal manure, straw and grass potentials for a sustainable European biogas production," *Biomass and Bioenergy*, 111, 154-164, 2018.
- [29] K. Surendra, D. Takara, A. G. Hashimoto, and S. K. Khanal, "Biogas as a sustainable energy source for developing countries: Opportunities and challenges," *Renewable and Sustainable Energy Review*, 31, 846-859, 2014.
- [30] P. Abdeshahian, J. S. Lim, W. S. Ho, H. Hashim, and C. T. Lee, "Potential of biogas production from farm animal waste in Malaysia," *Renewable and Sustainable Energy Review*, 60, 714-723, 2016.
- [31] H. Afazeli, A. Jafari, S. Rafiee, and M. Nosrati, "An investigation of biogas production potential from livestock and slaughterhouse wastes," *Renewable and Sustainable Energy Review*, 34, 380-386, 2014.
- [32] S. Kanwar and A. Kalia, "Anaerobic fermentation of sheep droppings for biogas production," *World J. Microb. Biot.*, 9 (2), 174-175, 1993.
- [33] E. Monteiro, V. Mantha, and A. Rouboa, "Prospective application of farm cattle manure for bioenergy production in Portugal," *Renew. Energ.*, 36(2), 627-631, 2011.
- [34] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, and Y. Li, "Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production," *Prog. Energ. Combust.*, 42, 35-53, 2014.
- [35] S. Papirio, "Coupling acid pretreatment and dosing of Ni and Se enhances the biomethane potential of hazelnut skin," *J. Clean. Prod.*, 262, 121407, 2020.
- [36] E. Abdelsalam, M. Samer, Y. Attia, M. Abdel-Hadi, H. Hassan, and Y. Badr, "Comparison of nanoparticles effects on biogas and methane production from anaerobic digestion of cattle dung slurry," *Renew. Energ.*, 87, 592-598, 2016.
- [37] A. Elreedy, E. Ibrahim, N. Hassan, A. El-Dissouky, M. Fujii, C. Yoshimura, and A. Tawfik, "Nickel-graphene nanocomposite as a novel supplement for enhancement of biohydrogen production from industrial wastewater containing mono-ethylene glycol," *Energ. Convers. Manage.*, 140, 133-144, 2017.
- [38] H. Pobeheim, B. Munk, J. Johansson, and G. M. Guebitz, "Influence of trace elements on methane formation from a synthetic model substrate for maize silage," *Bioresource Technol.*, 101 (2), 836-839, 2010.
- [39] F. G. Feroso, J. Bartacek, S. Jansen, and P. N. Lens, "Metal supplementation to UASB bioreactors: from cell-metal interactions to full-scale application," *Sci. Total Environ.*, 407 (12), 3652-3667, 2009.
- [40] V. Facchin, C. Cavinato, F. Fatone, P. Pavan, F. Cecchi, and D. Bolzonella, "Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of foodwaste in batch trials: The influence of inoculum origin," *Biochem. Eng. J.*, 70, 71-77, 2013.