

## Sığır Gübresi ve Üzüm Cibresinden Birlikte Fermantasyon Yoluyla Biyogaz Üretimi

Abdulkadir GÜL<sup>1\*</sup>, Hamdi Soner ALTUNDOĞAN<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Biyomühendislik Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

<sup>\*1</sup> a.gul@firat.edu.tr, <sup>2</sup> saltundogan@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 07/11/2022;

Kabul/Accepted: 26/12/2022)

**Öz:** Fosil enerji kaynaklarının tükenmesi, sürekli artan petrol fiyatları ve atmosfere sera gazlarının hızla yayılmasıyla çevre sorunları için artan endişeler, araştırmacıları yenilenebilir kaynaklardan temiz ve sürdürülebilir enerji elde etmek için yeni teknikler geliştirmeye yönlendirmiştir. Birçok yenilenebilir seçenek arasından rüzgâr, güneş ve biyokütle enerjileri ana kaynaklar olarak kabul edilmektedir. Sürdürülebilir enerji gereksinimlerini karşılamak için biyokütle kaynaklarını kullanan en önemli yöntemlerden birisi de biyogaz teknolojisidir. Bu çalışmada, laboratuvar ölçekli bir sistemde biyokütle kaynağı olarak sığır gübresi, üzüm cibresi ve bunların birlikte fermantasyonuyla hazırlanan karışımdan biyogaz üretiminin araştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, oluşturulan bir biyogaz üretim sisteminde sığır gübresi, üzüm cibresi ve eşit oranlarda gübre ve cibre içeren karışımlardan %10 biyokütle oranı, 37°C fermantasyon sıcaklığı ve 60 devir/dakika karıştırma hızı şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Anaerobik şartlar altında yürütülen deneylerle zamana bağlı olarak oluşan biyogaz miktarları, gazın karbondioksit içeriği ve pH değerleri belirlenmiştir. Çalışmada, 10 günlük anaerobik fermantasyon süresi sonunda sırasıyla sığır gübresi, üzüm cibresi ve bunların karışımları için elde edilen toplam biyogaz miktarları 26,3, 7,2 ve 9,8 L/kg kuru madde olarak tespit edilmiştir. Elde edilen toplam metan miktarları ise bu üç farklı materyal için sırasıyla 22,1, 5,8 ve 8,0 L/kg kuru madde olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Biyokütle, biyogaz üretimi, birlikte fermantasyon, sığır gübresi, üzüm cibresi.

## Biogas Production by Co-Fermentation from Cattle Manure and Grape Pulp

**Abstract:** The growing concerns for environmental problems with the depletion of fossil energy sources, rising oil costs, and the rapid spread of greenhouse gases into the atmosphere have led researchers to develop new techniques to obtain clean and sustainable energy from renewable sources. Wind, solar, and biomass energies are regarded as the key sources among the various renewable possibilities. One of the most important methods of using biomass resources to meet sustainable energy requirements is biogas technology. In this study, it was aimed to investigate the biogas production from cattle manure, grape pulp, and the mixture prepared for co-fermentation them as a biomass source in a laboratory-scale system. In this context, experiments were carried out in a biogas production system under the conditions of a 10% biomass ratio, a 37°C fermentation temperature, and a 60 rpm mixing speed using cattle manure, grape pulp, and mixtures containing equal proportions of manure and grape pulp. In the experiments executed under anaerobic conditions, the amounts of biogas formed depending on time, the carbon dioxide content of the gas and the pH values were all determined. In the study, at the end of the 10-day anaerobic fermentation period, the total amount of biogas obtained for cattle manure, grape pulp, and their mixtures, respectively, was determined to be 26.3, 7.2 and 9.8 L/kg dry matter. The total methane amounts obtained were calculated as to be 22.1, 5.8 and 8.0 L/kg dry matter for these three different materials, respectively.

**Key words:** Biomass, biogas production, co-fermentation, cattle manure, grape pulp.

### 1. Giriş

Çevre kirliliği ve geleneksel enerji kaynaklarının hızla tükenmesi, 21. yüzyılda insanoğlunun karşılaştığı en büyük zorluklardan birisidir [1]. Enerji maliyetlerindeki artış ve atmosferde sera gazlarının artmasıyla çevre sorunlarına yönelik artan endişeler, araştırmacıları temiz ve yenilenebilir enerji elde etmek için yeni teknikler geliştirmeye teşvik etmiştir [2, 3]. Bu nedenle, temiz ve yenilenebilir enerji arayışları dünya gündeminin ilk sıralarında yer almaktadır [4, 5]. Yenilenebilir ve ucuz oldukları için önemli fırsatlar sunan geleneksel olmayan enerji kaynakları (güneş, rüzgâr, hidro, jeotermal ve biyokütle) arasında, biyokütleden anaerobik çürütme ile gerçekleşen biyogaz üretimi son zamanlarda büyük dikkat çekmiştir [6, 7]. Biyogazın diğer yenilenebilir enerji teknolojilerine göre bazı önemli avantajları vardır. İstendiğinde metan içeriği yüksek gaz, elektrik ve ısı üretmek için depolanabilir ve kullanılabilir [8]. Hidro, güneş ve rüzgar gibi diğer yenilenebilir enerji teknolojilerine kıyasla daha az sermaye yatırımı gerektirir [9]. Ayrıca, biyogaz biyometana yükseltilebilir ve mevcut gaz şebekelerinde (doğal gaz) kullanılabilir [10].

\* Sorumlu yazar: [a.gul@firat.edu.tr](mailto:a.gul@firat.edu.tr). Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0003-4879-6194, <sup>2</sup> 0000-0003-3328-9667

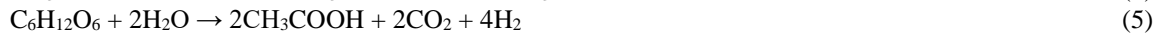
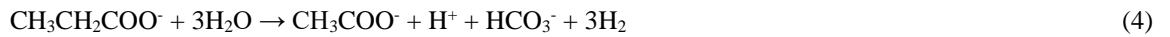
Anaerobik çürütme yoluyla biyogaz üretimi, dünya çapında artan miktarlarda üretilen organik atıkların kullanıldığı çevre dostu bir süreçtir. Proses, çeşitli oksidasyon ve/veya indirgeme durumlarında karbon atomlarına sahip karbonhidratlar, proteinler ve lipidler gibi çok çeşitli polimerik maddeleri, tek karbonlu moleküllere dönüştüren bir dizi reaksiyondan oluşur [11]. Biyogaz %80-90 metan (CH<sub>4</sub>) gazı içeren doğal gaza kıyasla [12, 13], substrat kaynağına bağlı olarak, %50-75 CH<sub>4</sub>, %25-45 karbondioksit (CO<sub>2</sub>), %2-8 su buharı ve eser miktarda oksijen (O<sub>2</sub>), azot (N<sub>2</sub>), amonyak (NH<sub>3</sub>), hidrojen (H<sub>2</sub>) ve hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) içermektedir. Gazın enerji içeriği esas olarak metan gazı içeriğine bağlıdır; bu nedenle, üretimde yüksek metan içeriği amaçlanır. Biyogazın ortalama kalorifik değeri yaklaşık 21-24,5 MJ/m<sup>3</sup>tür, yani 1 m<sup>3</sup> biyogaz 0,5-0,6 L dizel yakıtı veya yaklaşık 6 kWh enerji içeriğine karşılık gelir [14]. Anaerobik çürütme sadece fosil enerjiyi ikame ederek sera gazı emisyonlarını azaltmakla kalmaz, aynı zamanda gübre ve atık bulamaçlarının açık ortamda depolanmasından kaynaklanan sera gazı emisyonlarını da önler [15]. Endüstriyel ve belediye atık suları, tarım, belediye ve gıda sanayi atıklarının yanı sıra bitki atıkları da dahil olmak üzere çeşitli atık maddeler bu teknoloji ile arıtılabilir. Diğer birçok atık arıtma işlemine göre önemli avantajlara sahiptir. Bu arıtmanın ana ürünü, yani biyogaz, yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve yan ürünü, yani çürütücü kalıntısı, ise bitkiler için mevcut olan yüksek besin içeriği nedeniyle gübre olarak da kullanılabilir [16]. Anaerobik çürütme prosesinin performansı, besleme stoğunun özelliklerine ve farklı bozunma adımlarında yer alan mikroorganizmaların aktivitesine büyük ölçüde bağlıdır [17]. Organik maddelerin biyogaza dönüştürülmesinin hidroliz, asidojeniz, asetojeniz ve metanojeniz fazı olmak üzere dört ana aşaması vardır [18]. Hidroliz aşamasında, organik bileşikler aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi amino asitlere, şekerlere ve yağ asitlerine ayrılır:



Bu reaksiyon, su kullanılarak polimerlerdeki kovalent bağları parçalayan hücre dışı hidrolitik enzimler tarafından gerçekleştirilir. Hidroliz aşamasının önemli bir özelliği yağların hidrolizi yavaş gerçekleştiğinden biyolojik parçalanmanın hızının belirlendiği aşama olmasıdır. İkinci aşama asit oluşumudur. Hidrolizden sonra üretilen ürünler daha sonra fermentatif bakteriler tarafından tipik olarak iki ile altı karbon atomundan oluşan kısa zincirli organik asitler üretmek için metabolize edilir. Bu aşamada alkoller, amonyak, H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> de üretilir. Asidogenez sırasında meydana gelen ana reaksiyonlar Denklem 2 ve 3'te gösterilmektedir:



Asit oluşumu sırasında oluşan belirli ürünler doğrudan metanojenik mikroorganizmalar tarafından kullanılabilir. Bununla birlikte, bazı bileşikler asetogenez aşamasında asetik asit, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>'ye kadar da parçalanır. Denklem 4-7, asetogenez fazında meydana gelen ana reaksiyonları göstermektedir:



Anaerobik çürütme işleminin son aşaması metanojenizdir. Bu aşamadaki başlıca organizmalar, ağır metaller veya elverişsiz pH değerleri gibi çevresel stres faktörlerine karşı hassas olduğu kadar oksijene de oldukça duyarlı olan metanojenik arkelerdir. Bu aşamada, metan oluşturan mikroorganizmalar tarafından asetat, H<sub>2</sub> ve organik asitlerin kullanılmasıyla biyogaz üretilmektedir. Denklem 8-13, metanojeniz aşamasında meydana gelen ana reaksiyonları göstermektedir:



Anaerobik çürütme için substrat olarak sığır gübresi, sahip olduğu birçok avantaj nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, gübre kullanımı, çevrede atıl kalan gübreden kaynaklanan kontrolsüz sera gazı

emisyollarının azaltılmasına yardımcı olurken, biyogaz üretimini artırır ve atık arıtma ile ilgili maliyetleri de düşürür [19, 20]. Ayrıca, sığır gübresi, bolluğu, yüksek su içeriği ve tamponlama kapasitesi gibi özellikleri nedeniyle anaerobik çürütmede genellikle birincil substrat kaynağı olarak kullanılır. Sığır gübresi, mikrobiyal büyüme için önemli olan eser elementlerin yanı sıra hemen hemen tüm temel besin maddelerini de içerir [21]. Sığır gübresinin özellikleri, yem kaynağının lif ve protein içeriği, hayvan yaşı, sindirilebilirliği ve çevresel şartlar gibi faktörlere bağlıdır [22]. Biyogaz üretiminde farklı biyokütle kaynaklarının karıştırılmasıyla (ko-substrat), daha iyi karbon ve besin dengesi sağlanması nedeniyle metan veriminin arttığı ve dolayısıyla ekonomik değerin iyileştirildiği ifade edilmektedir [23, 24]. Angelidaki vd. [25], ko-substrat olarak sığır gübresi kullanmanın iki temel avantajı olduğunu belirtmişlerdir. Bunlardan birincisi, sığır gübresinin, mikrobiyal büyüme için gerekli olan çeşitli besin kaynaklarını, eser metalleri, vitaminleri ve diğer bileşikler yapılarında bulundurmasıdır. İkincisi ise nötralizasyonla pH'ı dengelemek üzere tamponlama kapasitesini iyileştirebilir oluşudur. Braun vd. [26] ve Weiland [27], hayvan gübresinin biyolojik olarak parçalanabilen atıklarla birlikte arıtılmasının, biyogaz tesislerinde biyogaz üretimini %80-400 oranında artırabilen verimli bir teknoloji olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, birçok çalışma, anaerobik çürütme sürecinin çevresel değişikliklere duyarlılığının, farklı organik atık kaynaklarının birleştirilmesiyle geliştirilebileceğini göstermiştir [28, 29]. Biyogaz üretiminde kullanılacak atık maddelerden birisi de üzüm cibesidir (üzüm posası). Üzüm (*Vitis vinifera* L.), hem ılıman hem de tropikal iklimlerde yetiştirilebilen bir meyve türüdür. Üzüm meyveleri esas olarak meyve suyu üretim tesisleri ve şarap işleme endüstrileri için büyük ölçekli üretimlerde kullanılır ve üretim tesislerinden çıkan üzüm cibesi önemli bir atık olarak nitelendirilmektedir. Cibre, şarapların başlıca duyuşal özelliklerini oluşturan şekerler, vitaminler, enzimler, mineral tuzlar ve fitokimyasallar açısından zengindir [30, 31]. Bununla birlikte, yapısında büyük miktarlarda glikoz bulunduran cibrenin yem fabrikalarına düşük fiyatla satılması bu tesisler için avantaj, şarap fabrikaları, meyve suyu üretim tesisleri, sirke üretim tesisleri için de dezavantaj oluşturmaktadır. Ancak cibrenin mikrobiyolojik faaliyetler sonucu yapısında bulunan organik asitler nedeniyle, tek başına bir fermantasyon substratı olarak değerlendirilmesi güçtür. Sığır gübresinin yüksek tamponlama kapasitesine sahip olması nedeniyle, cibre ile birlikte fermantasyonu bu zorluğun aşılacağı düşüncesiyle, bu iki substratın biyogaz üretiminde birlikte kullanımının araştırılmasının önemli olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle metan gazı üretmek amacıyla gübre ve üzüm cibesinin birlikte fermantasyonu araştırılmıştır. Sonuç olarak, biyogaz üretimi üzerine çeşitli faktörlerin etkilerinin araştırılması için tasarlanan bir biyoreaktör yardımıyla sığır gübresi, üzüm cibesi ve eşit oranlarda gübre ve cibre içeren karışımlardan biyogaz üretimi incelenmiştir.

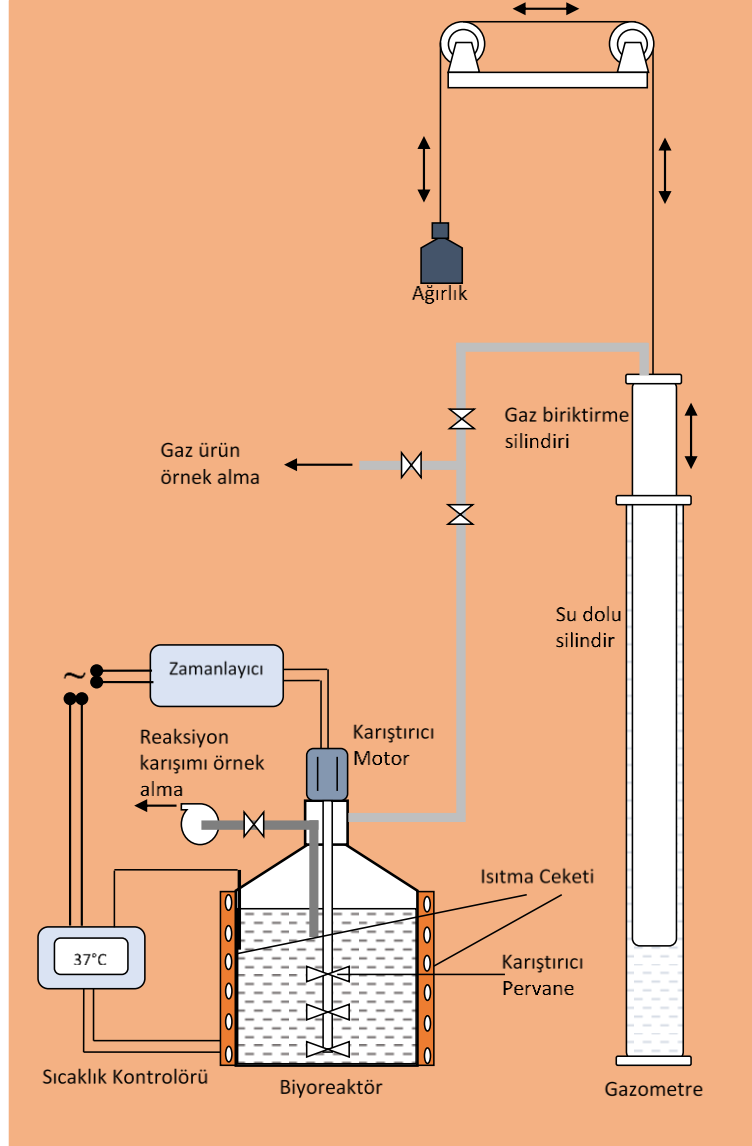
## 2. Materyal ve Metotlar

### 2.1. Materyalin Temini ve Biyogaz Üretim Sisteminin Kurulması

Biyogaz üretiminde kullanılacak biyokütle kaynaklarından sığır gübresi, Elazığ ilinde büyükbaş hayvancılığın yapıldığı çiftliklerden temin edildi. Yaklaşık 30 kg saman altlıkla karışık olarak temin edilen yaş gübre deneylerde kullanılmak üzere laboratuvarında plastik torbalarda saklandı. Çalışmada biyogaz üretiminin inceleneceği diğer biyokütle kaynağı olan üzüm cibesi, Elazığ ilinde bulunan Mey İçki Şarap Fabrikası'ndan yaş halde yaklaşık 20 kg temin edilerek biyogaz üretim deneylerine kadar laboratuvarında bulunan derin dondurucuya plastik torbalar içerisinde konularak depolandı. Temin edilen gübre ve cibre örneklerinin nem içerikleri, örneklerin 48 saat süreyle 80°C'deki etüvde ısıtılmasını takiben 24 saat 105°C'de ısıtılarak meydana gelen ağırlık değişiminden belirlendi. Bu şekilde yapılan analizlerle gübre ve üzüm cibesinin nem içeriklerinin sırasıyla %88,7 ve %81,9 olduğu belirlendi. Dolayısıyla sığır gübresi ve üzüm cibesinin toplam kuru maddesi sırasıyla %11,3 ve %18,1'dir. Nem içeriği analizi sonucu elde edilen kurutulmuş örnekler, kapaklı porselen krozede 600°C sıcaklıkta uçucu maddeleri uzaklaştırılmak üzere fırında ısıtıldı. Meydana gelen ağırlık azalmalarından uçucu madde içerikleri belirlendi. Gübre ve cibrenin temin edildiği haliyle uçucu salt katı madde içerikleri sırasıyla %3,85 ve %11,39 olarak hesaplandı.

Biyogaz üretimi üzerine çeşitli faktörlerin etkilerinin araştırılması için oluşturulan sistem, basitçe paslanmaz çelikten bir reaktör ve çıkan biyogazın depolanabilmesi için bir gazometre düzeneğinden oluşmaktadır. Kullanılan paslanmaz çelik reaktörler yaklaşık 15 L hacminde olup damacana şeklindedir. Ağız kısmına yerleştirilen düşük devirli bir motor ve motora bağlı bir şaft yardımıyla reaksiyon karışımı 60 devir/dakika hız ile karıştırılabilmektedir. Ağız kısmında yer alan gaz çıkış portu yardımıyla oluşan biyogazın reaktör dışına taşınması mümkündür. Çıkan biyogaz iç içe geçmiş iki silindirden oluşan ve içerisinde su bulunan bir gazometreye girmekte ve iç silindirde gazın birikmesi sonucu oluşan basınç nedeniyle iç silindir yukarıya doğru hareket etmektedir. Kullanılan dış silindir çapı 12 cm, iç silindir çapı ise 10 cm'dir. Yükselen silindirin hareketini kolaylaştırmak için silindir ağırlığına eşdeğer bir karşı ağırlık makara yardımıyla sisteme ilave edilmiştir. Böylece silindirde meydana

gelen yükselme miktarından oluşan gaz hacminin ölçülebilmesi mümkündür. Ayrıca biyogaz reaktöründeki karışım içerisine daldırılmış bir hortum ve bir sirkülasyon pompası vasıtasıyla reaksiyon karışımından örnek alınabilmesi de sağlanmıştır. Reaktör sıcaklığının istenen seviyede tutulabilmesi için, reaktörün dış yüzeyi 90 W gücünde 10 m uzunluğunda ısıtıcı silikon bant ile sarıldıktan sonra izolasyon malzemesi olarak cam yünü ile kaplanmıştır. Reaktör, sıcaklığın bir termocift ile ölçülmesi ve istenilen sıcaklığının altına düşüldüğünde enerji beslemesi yapan bir termostatik sıcaklık kontrolörü ile istenilen sıcaklık değerlerinde tutulabilmektedir. Oluşturulan sistemin şematik izahı Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Oluşturulan biyogaz üretimi deney düzeneğinin şematik gösterimi

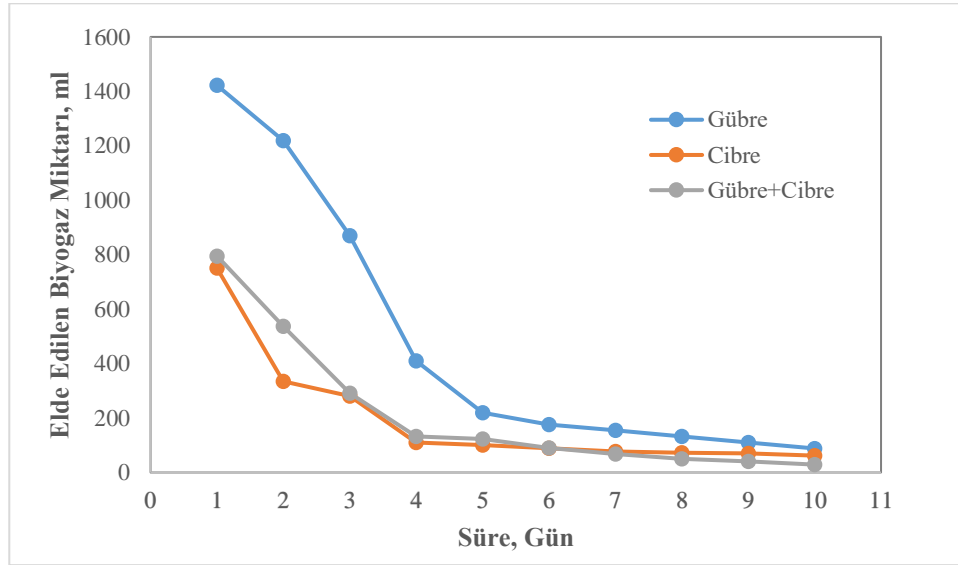
## 2.2 Biyogaz Üretimi

Çalışmada biyogaz üretimin incelenmesi amacıyla temin edilen sığır gübresi, üzüm cibresi ve gübre-cibre karışımı için Şekil 1’de açıklaması yapılan birbirine eşdeğer üç sistem hazırlandı. Hazırlanan sistemlerden birincisinde sadece sığır gübresi, ikincisinde sadece üzüm cibresi ve sonuncusunda ise sığır gübresi-üzüm cibresi karışımı substrat (biyokütle) kaynağı olarak kullanıldı. Tüm biyoreaktörlerde biyokütle kuru madde ağırlık oranı yaklaşık %2 olmak üzere reaksiyon karışımları hazırlandı. Bunun için birinci biyoreaktöre 1500 g sığır gübresi (%1,8 kuru madde), ikinci biyoreaktöre 1500 g üzüm cibresi (%2,7 kuru madde) ve üçüncü biyoreaktöre ise 750

g sığır gübresi ve 750 g üzüm cibresi (%2,2 kuru madde) konuldu. Daha sonra her bir biyoreaktöre toplam 10 kg'lık yaklaşık %2 kuru maddeye tekabül eden biyokütle oranına sahip olacak şekilde musluk suyu ilave edilerek biyogaz üretim ortamları hazırlandı. Biyoreaktörlere aşı olarak herhangi bir mikroorganizma ilavesi yapılmadı. Oluşturulan üretim ortamları homojen hale getirilmek amacıyla iyice karıştırıldı. Elde edilen karışımlar biyoreaktörün içine konularak, karıştırıcı motorları taşıyan kapakları gaz sızıntısı olmayacak şekilde sıkıca kapatıldı. Bu işlemi takiben gazometrenin bağlantıları yapılarak sistem aktive edildi. Biyoreaktörün ısıtıcı ceketin sıcaklığı 37°C olarak ayarlandı. Karıştırıcı motora monte edilmiş zamanlayıcı, 30 dakikalık karıştırma süresinin sonunda 15 dakika karıştırma işleminin durması şeklinde programlandı. Böylece motorların sürekli çalışması sonucu aşırı ısınarak yanmalarının önüne geçilmiş oldu. Biyoreaktörler hazır hale getirildikten sonra, günlük olarak gazometrelerde biriken biyogaz miktarları, silindirlerde meydana gelen yükselme miktarının ölçülerek, gazla dolu silindir hacminin hesaplanmasıyla belirlendi. Silindirde biriken gazdan örnek alınarak hazırlanan hemple aparatları yardımıyla CO<sub>2</sub> içeriği belirlendi. Biyogazın geri kalan kısmının büyük ölçüde metandan oluştuğu kabulüyle, yaklaşık olarak metan içeriği de belirlenmiş oldu.

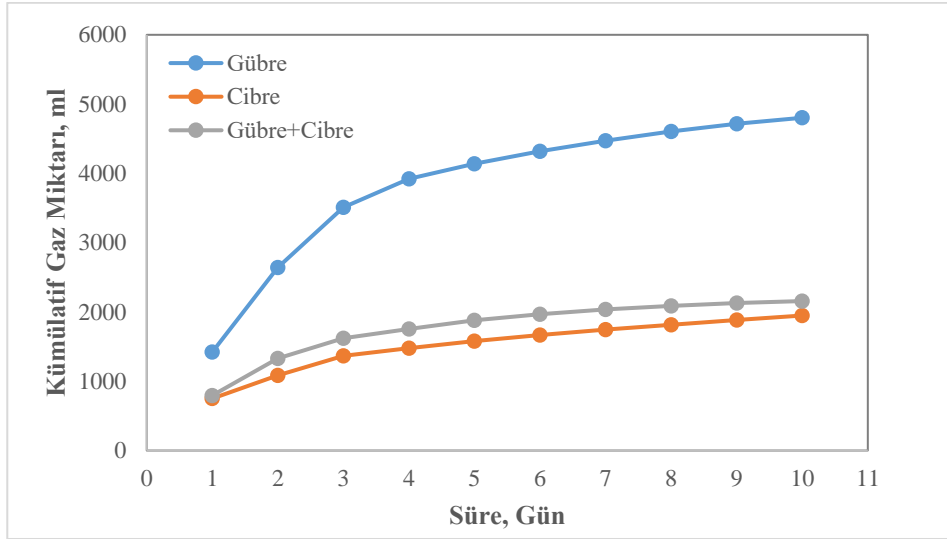
### 3. Bulgular ve Tartışma

Üç farklı şekilde hazırlanan sistemlerde zamana bağlı olarak elde edilen biyogaz miktarları Şekil 2'de görülmektedir. Görüldüğü gibi başlangıçta yüksek miktarda biyogaz oluşumu söz konusuken ilerleyen zamanla üretilen biyogaz miktarları azalmaktadır. Başlangıç periyodunda en fazla biyogaz üretim miktarı (1422 ml) sığır gübresinden elde edilmiştir. Gübre-cibre karışımı (795 ml) ve üzüm cibresinden (750,5 ml) elde edilen biyogaz miktarlarının ise daha az olduğu görülmüştür. İlerleyen zamanla her üç biyokütle için de birim zamanda üretilen biyogaz miktarları azalmakta olup, yaklaşık beşinci günün sonunda birbirine yakın hale gelmektedir.



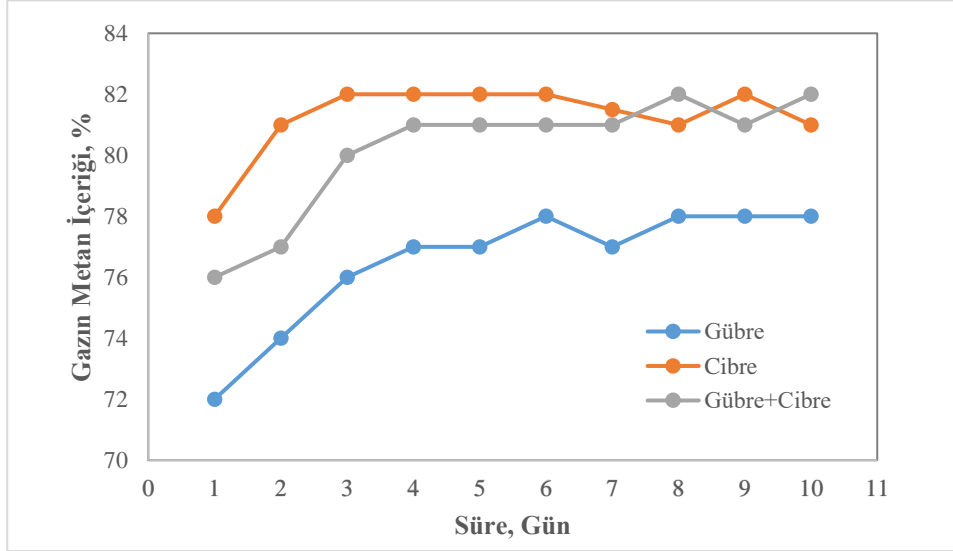
Şekil 2. Üç farklı biyokütle için zamanla elde edilen biyogaz miktarları

Üretilen toplam gaz miktarları açısından farklı biyokütlelerin karşılaştırılması için elde edilen kümülatif gaz miktarları Şekil 3'de görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, gaz üretim hızının iyice düştüğü 10 günlük bir sürenin sonunda üretilen biyogaz miktarlarının yaklaşık değerleri sığır gübresi için 4803 ml, gübre-cibre karışımı için 2157 ml ve üzüm cibresi için 1949 ml olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre biyogaz üretiminde sığır gübresinin yalnız başına kullanımın gaz miktarı açısından en doğru ve verimli yöntem olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, sadece cibrenin biyogaz üretiminde kullanılması durumunda düşük gaz verimlerinin elde edildiği, gübre ile ko-substrat olarak karışım halinde kullanılması durumunda ise cibreye göre nispeten yüksek, tek başına gübreye göre de düşük üretim miktarları elde edildiği görülmektedir.



Şekil 3. Farklı biyokütleler için kümülatif gaz miktarlarının zamanla değişimi

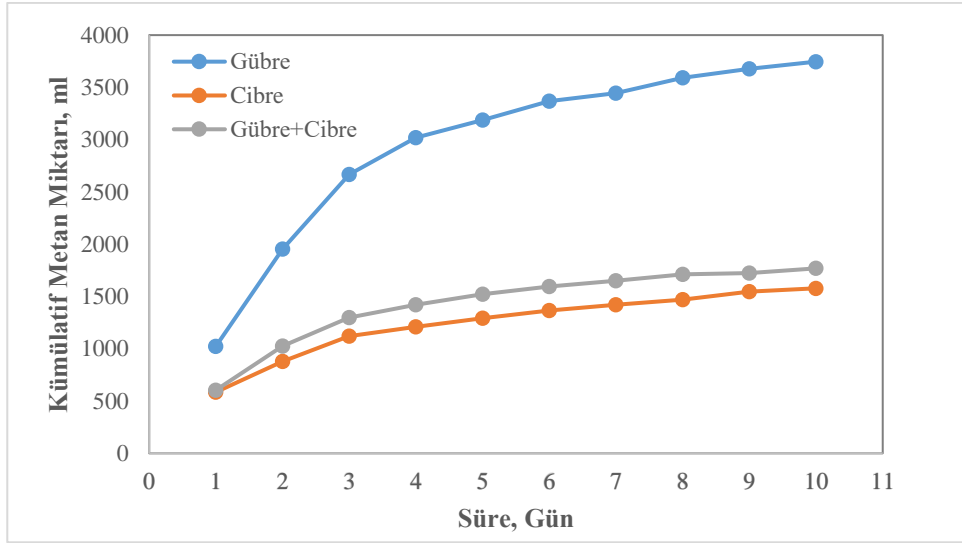
Üç farklı sistemde elde edilen biyogaz örneklerinin yapılan analizleri sonucu belirlenen metan içerikleri ve kümülatif metan miktarlarının zamanla değişimi sırasıyla Şekil 4 ve 5’de görülmektedir. Şekil 4’te görüldüğü gibi her üç biyokütle kaynağından üretilen biyogaz örneklerindeki metan gazı içeriklerinin başlangıçta nispeten düşük, ilerleyen fermantasyon süresiyle birlikte ise arttığı belirlenmiştir. Bu artışın sığır gübresi için %72’den %78’lere, gübre-cibre karışımı için %76’dan %82’lere ve üzüm cibresi için ise %78’den %81’ye kadar olduğu hesaplanmıştır. Bu durumun doğrudan biyokütlelerin farklı bileşiminden ve farklı türlerde mikroorganizma içeriğine sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak gübre için daha fazla gaz üretimi söz konusu olmakla birlikte, gübre ile birlikte cibrenin kullanılmasıyla metan içeriğinde kayda değer bir artışın gözlemlendiği söylenebilir.



Şekil 4. Üç farklı sistemden elde edilen biyogazın metan içeriğinin zamanla değişimi

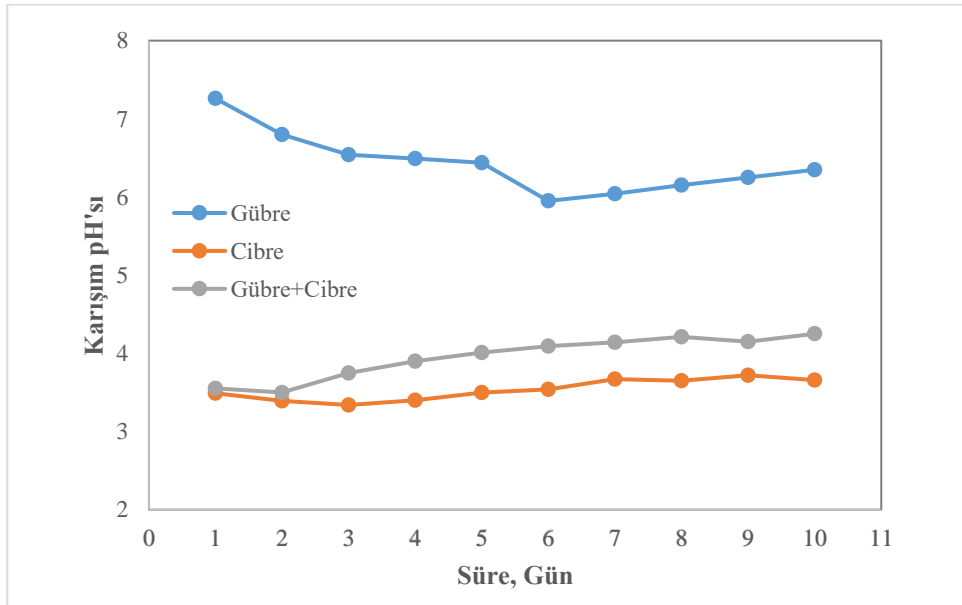
Deneyler sırasında elde edilen biyogaz örneklerinin metan içeriklerinden hareketle, hesaplanan kümülatif metan miktarlarına bakıldığında (Şekil 5), 10 günlük fermantasyon süresi sonunda elde edilen toplam metan miktarı gübre için 3746 ml, cibre için 1578 ml ve gübre-cibre karışımı için ise 1769 ml olarak gerçekleşmiştir. Bu noktadan hareketle gübre-cibre karışımından beklenen ölçüde bir metan üretiminin gerçekleşmediği şeklinde bir yorum yapılabilir. Karışımın yarı yarıya gübre ve cibreden oluştuğu düşünülerek, beklenen metan üretiminin sadece bu materyalleri içeren fermantasyon ortamlarında elde edilen miktarların toplamının yarısına yakın bir değer (2600-2700 ml) olması söz konusudur. Birim biyokütle başına üretilen biyogaz ve metan miktarları

açısından literatür çalışmalarıyla kıyaslama yapmak güçtür. Zira her çalışmada kullanılan biyokütle karakteristiklerinin yanı sıra kullanılan sistemler de önemli farklılıklar göstermektedir. Bu nedenlerden ötürü kıyaslama yapmak üzere en yaygın olarak kullanılan ölçüt, birim uçucu salt katı madde başına üretilen metan hacmi ölçütüdür. Yapılan bir çalışmada 22 günlük bir fermantasyon sonunda sığır gübresi için üretim miktarının 180 ml CH<sub>4</sub>/g salt uçucu madde olarak tespit edildiği belirtilmektedir [32]. Mevcut çalışmada ise 10 günlük bir fermantasyon sonucunda elde edilen üretim miktarının, 64,9 ml CH<sub>4</sub>/g salt uçucu madde olduğu görülmektedir. Şekil 5’de yer alan sığır gübresi için kümülatif metan üretimi grafiğinden bir ekstrapolasyon yapıldığında 22 günlük bir süre sonunda toplam üretimin 110 ml CH<sub>4</sub>/g salt uçucu madde civarında olacağı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların büyük ölçüde literatürle uyum içerisinde olduğu ve aradaki farkların biyokütle karakteristikleri, kullanılan inceleme sistemi ve biyokütlenin antibiyotik içermesi gibi durumlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5. Üç farklı sistemden elde edilen kümülatif metan miktarları

Çalışmalar sırasında üç farklı sistemden alınan örnekler için yapılan pH ölçümlerinin sonuçları Şekil 6’da görülmektedir. Ölçülen pH değerlerine bakıldığında sığır gübresi için ilerleyen zamanla pH’nın kayda değer oran-



Şekil 6. Fermantasyon süresince üç farklı sistem için ölçülen pH değerleri

da düştüğü, ancak altıncı günden sonra tekrar yükseldiği görülmektedir. Bu durumun anaerobik fermantasyonun dört önemli adımından biri olan asetogenez aşamasıyla ilişkili olduğu ve meydana gelen başta asetik asit gibi ürünlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Öte yandan cibre ve gübre-cibre karışımı için başlangıç pH'larının 3,5 civarında olduğu ve artan süreyle pH'larda önemsiz bir yükselmenin meydana geldiği gözlenmektedir. Bu durumun da cibrenin yapısında bulunan ve bakteriyolojik faaliyetlerle oluşmuş olan organik asitlerden kaynaklanan bir durum olduğu düşünülmektedir. Bu asidik bileşenlerin anaerobik fermantasyon sırasında inhibe edici bir etkisinin olabileceği ve bu nedenle cibrenin bulunduğu ortamlarda oluşan metan miktarlarının sınırlı seviyelerde olduğu fikrini doğrular mahiyettedir. Bu sonuçlar cibre ile birlikte sığır gübresinin kullanılmasıyla, oluşması beklenen tamponlama etkisinin oldukça zayıf olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 4. Sonuçlar

Günümüzde ve gelecekte toplumların karşı karşıya olduğu en büyük zorluklardan biri sera gazı emisyonlarının azaltılması ve böylece iklim değişikliğinin önlenmesidir. Bu nedenle fosil yakıtları biyogaz gibi yenilenebilir kaynaklarla değiştirmek önemlidir. Biyogaz, çeşitli organik atıkların kullanılmasından veya endüstriyel proseslerin bir yan ürünü olarak üretilebilir. Anaerobik çürütme yoluyla, elde edilen atık tarımsal gıda biyokütlelerinden biyogaz üretimi, yenilenebilir kaynaklardan alternatif enerji üretimi için umut vericidir. Bununla birlikte, biyogaz üretimi için şu anda mevcut olan organik kaynakların miktarı sınırlıdır ve bu nedenle biyogaz endüstrisinin tüm dünyada büyümesini kolaylaştırmak için yeni substratlara ve yeni etkili teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Hayvancılık gübresinin biyogaz üretiminde kullanımı, gübrenin değerlendirilmesinin yanı sıra sera gazı emisyonlarını azaltarak önemli çevresel faydalar sağlayabilir. Gübrenin anaerobik çürütmeye tabi tutulmasıyla birlikte yenilenebilir enerji üretildiğinden ve atık çürütme ürünü yüksek gübreleme özelliklerine sahip olduğundan çiftçiler için ek bir gelir kaynağı sağlayabilir. Benzer avantajlar, gerçek bir döngüsel ekonomi perspektifinde meyve suyu üretim tesisleri ve şarap işleme endüstrilerinde çıkan önemli bir atık ürün olan üzüm cibresi için de geçerlidir.

Bu çalışmada ortaya konulan sonuçlardan biri de üzüm cibresinin uçucu salt katı madde içeriği yüksek bir biyokütle olması nedeniyle, biyogaz üretimi amacıyla bir substrat olarak değerlendirilmesinin önemli oluşudur. Öte yandan, yapısındaki organik asidik bileşenler nedeniyle tek başına veya başka biyokütlelerle birlikte değerlendirilebilmesinin güç olduğu da görülmektedir. Özellikle biyogaz oluşumunda yer alan mikroorganizmalar üzerinde inhibe edici etkilere sahip olan asidik bileşenlerin uzaklaştırılması veya nötralize edici ajanların kullanılmasıyla bu problemin aşılabileceği düşünülmektedir. Zira yapılan bu çalışmada sığır gübresinin ko-substrat olarak kullanılması durumunda beklenen tamponlama etkisinin oldukça zayıf olduğu anlaşılmaktadır. Konunun önemine binaen, üzüm cibresinin biyogaz üretimi amacıyla değerlendirilmesine yönelik yapılan çalışmalarda bu durumun dikkate alınması gerektiği açıktır.

#### Teşekkür

Yazarlar, numune temini ve deneylerin yapılması sırasında katkı sağlayan Fırat Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü öğrencisi Taner UVUZTEKİN'e teşekkürlerini sunarlar.

#### Kaynaklar

- [1] Hagos K, Zong J, Li D, Liu C, anfang Lu, X. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renewable and sustainable energy reviews* 2017; 76, 1485-1496.
- [2] Chynoweth DP, Owens JM, and Legrand R. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renewable energy* 2001; 22(1-3), 1-8.
- [3] Gurung A, Van Ginkel SW, Kang WC, Qambrani NA, and Oh SE. Evaluation of marine biomass as a source of methane in batch tests: a lab-scale study. *Energy* 2012; 43(1), 396-401.
- [4] Barrera EL, Spanjers H, Dewulf J, Romero O, and Rosa, E. The sulfur chain in biogas production from sulfate-rich liquid substrates: a review on dynamic modeling with vinasse as model substrate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2013; 88(8), 1405-1420.
- [5] Naycharan M. The production of biofuels biogas, *Promot. Renew. New Energies* 2015; 2, 40.
- [6] Khanal SK, Lü F, Wong JW, Wu D, and Oechsner H. Anaerobic digestion beyond biogas. *Bioresource Technology* 2021; 337, 125378.
- [7] Meyer-Aurich A, Schattauer A, Hellebrand HJ, Klauss H, Plöchl M, and Berg W. Impact of uncertainties on greenhouse gas mitigation potential of biogas production from agricultural resources. *Renewable Energy* 2012; 37(1), 277-284.



- [8] Scarlat N, Dallemand JF, Fahl F. Biogas: developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy* 2018; 129:457–72.
- [9] Rao PV, Baral SS, Dey R, and Mutnuri S. Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010; 14(7), 2086-2094.
- [10] Nguyen LN, Kumar J, Vu MT, Mohammed JA, Pathak N, Commault AS, ... and Nghiem LD. Biomethane production from anaerobic co-digestion at wastewater treatment plants: A critical review on development and innovations in biogas upgrading techniques. *Science of the Total Environment* 2021; 765, 142753.
- [11] Deepanraj B, Sivasubramanian V, and Jayaraj S. Biogas generation through anaerobic digestion process-an overview. *Research Journal of Chemistry and Environment* 2014; 18, 5.
- [12] Georgiadis AG, Charisiou ND, Gaber S, Polychronopoulou K, Yentekakis IV, and Goula MA. Adsorption of hydrogen sulfide at low temperatures using an industrial molecular sieve: an experimental and theoretical study. *ACS Omega* 2021; 6(23), 14774-14787.
- [13] Georgiadis AG, Charisiou N, Yentekakis IV, and Goula MA. Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) removal via MOFs. *Materials* 2020; 13(16), 3640.
- [14] Georgiadis AG, Charisiou ND, and Goula MA. Removal of hydrogen sulfide from various industrial gases: A review of the most promising adsorbing materials. *Catalysts* 2020; 10(5), 521.
- [15] Neshat SA, Mohammadi M, Najafpour GD, and Lahijani P. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017; 79, 308-322.
- [16] Ward AJ, Hobbs PJ, Holliman PJ, and Jones DL. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource technology* 2008; 99(17), 7928-7940.
- [17] Batstone D, Keller J, Angelidaki I, Kalyuzhnyi SV, Pavlostathis SG, Rozzi A, ... and Vavilin VA. The IWA anaerobic digestion model no 1 (ADM1). *Water Science and Technology* 2002; 45(10), 65-73.
- [18] Kell, CJK. Anaerobic co-digestion of fruit juice industry wastes with lignocellulosic biomass. Doctoral dissertation, Stellenbosch University, Stellenbosch, 2019.
- [19] Braun R, and Wellinger A. Potential of Co-digestion IEA Bioenergy 2002.
- [20] Holm-Nielsen JB, Al Seadi T, and Oleskowicz-Popiel P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource technology* 2009; 100(22), 5478-5484.
- [21] Li X, Li L, Zheng M, Fu G, and Lar JS. Anaerobic co-digestion of cattle manure with corn stover pretreated by sodium hydroxide for efficient biogas production. *Energy and Fuels* 2009; 23(9), 4635-4639.
- [22] Kell CJK. Anaerobic co-digestion of fruit juice industry wastes with lignocellulosic biomass. Doctoral dissertation, Stellenbosch: Stellenbosch University, 2019.
- [23] Mshandete A, Kivaisi A, Rubindamayugi M, and Mattiasson BO. Anaerobic batch co-digestion of sisal pulp and fish wastes. *Bioresource technology* 2004; 95(1), 19-24.
- [24] Parawira W, Murto M, Zvauya R, and Mattiasson B. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. *Renewable Energy* 2004; 29(11), 1811-1823.
- [25] Angelidaki I, Chen X, Cui J, Kaparaju P, and Ellegaard L. Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of household municipal solid waste: start-up procedure for continuously stirred tank reactor. *Water research* 2006; 40(14), 2621-2628.
- [26] Braun R, Brachtel E, and Grasmug M. Codigestion of proteinaceous industrial waste. *Applied biochemistry and biotechnology* 2003; 109(1), 139-153.
- [27] Weiland P. Anaerobic waste digestion in Germany—Status and recent developments. *Biodegradation* 2000; 11(6), 415-421.
- [28] Creamer KS, Chen, Y, Williams CM, and Cheng JJ. Stable thermophilic anaerobic digestion of dissolved air flotation (DAF) sludge by co-digestion with swine manure. *Bioresource Technology* 2010; 101(9), 3020-3024.
- [29] Zhang L, Lee, YW, and Jahng D. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: focusing on the role of trace elements. *Bioresource technology* 2011; 102(8), 5048-5059.
- [30] Bunea CI, Pop N, Babeş AC, Matea C, Dulf FV, and Bunea A. Carotenoids, total polyphenols and antioxidant activity of grapes (*Vitis vinifera*) cultivated in organic and conventional systems. *Chemistry Central Journal* 2012; 6(1), 1-9.
- [31] Walzem RL. Wine and health: state of proofs and research needs. *Inflammopharmacology* 2008; 16(6), 265-271.
- [32] Jabłoński SJ, Biernacki P, Steinigeweg S, and Łukaszewicz M. Continuous mesophilic anaerobic digestion of manure and rape oilcake—Experimental and modelling study. *Waste Management* 2015; 35, 105-110.