

İLETKEN MALZEMELERİN KATI ORGANİK ATIKLARDAN BİYOGAZ ÜRETİMİNE ETKİSİ

Hamdi MURATÇOBANOĞLU¹ (ORCID: 0000-0002-4720-8090) *
Öznur Begüm GÖKÇEK¹ (ORCID: : 0000-0003-1730-2905)
Sevgi DEMİREL¹ (ORCID: 0000-0002-5329-591X)

¹Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Niğde, Türkiye

Geliş / Received: 13.12.2018
Kabul / Accepted: 20.03.2019

ÖZ

Anaerobik proses (AP) ile hem atık bertarafı gerçekleşir, hem de yenilenebilir enerji kaynağı olan biyogaz üretilir. Ancak, AP uzun lag fazına sahip olması ve işletme koşullarındaki değişimlere karşı hassas olması gibi dezavantajlara sahiptir. Sistem stabilizasyonunun sağlanması, biyogaz üretiminin ve arıtmanın sürekliliği önem arz etmektedir. Bu durumun sağlanması için uygulanan güncel yöntemlerden biri de AP'lerin iletken malzemeler ile desteklenmesidir. Bu çalışmada organik katı atıkların besin maddesi olarak kullanıldığı iletken malzemeler ile desteklenen AP'lerin, sistem stabilizasyonu, biyogaz-biyometan üretimi ve mikrobiyal dağılım üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Anaerobik proses, biyogaz, katı organik atık, iletken malzemeler, yenilenebilir enerji

EFFECT OF CONDUCTIVE MATERIALS ON BIOGAS PRODUCTION FROM ORGANIC SOLID WASTES

ABSTRACT

With the anaerobic process (AP), both waste disposal and biogas production as a renewable energy source are possible. However, the AP process has the disadvantages of having a long lag phase, being susceptible to high organic loads and sensitive to changes in operating conditions. Ensuring system stabilization, continuity of the biogas production and treatment is important. One of the current methods for achieving this is to support AP processes with conductive materials. In this study, effects of AP processes supported by conductive materials used as nutrients in organic solid wastes on system stabilization, biogas-biomethane production and microbial distribution were investigated. In this study, effects of conductive materials on system stabilization, biogas-biomethane production and microbial distribution at organic solid wastes feed AP processes were investigated.

Keywords: Anaerobic digestion, biogas, solid organic waste, conductive materials, renewable energy

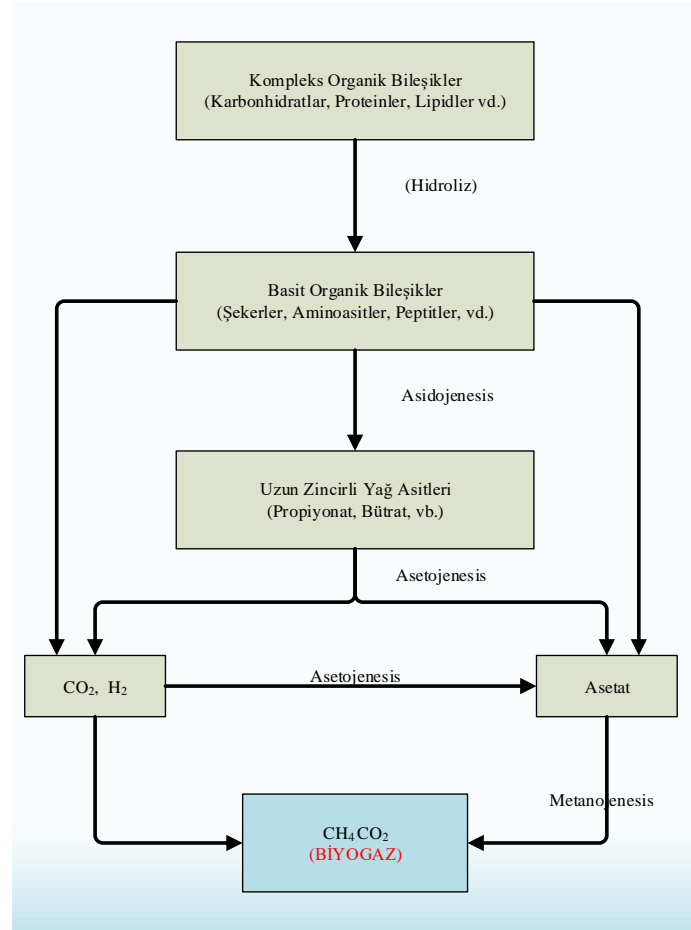
1. GİRİŞ

Artan insan nüfusu ve fosil yakıtların tükenmekte olması yenilenebilir enerji kaynaklarının üretimine olan ilgiyi arttırmaktadır. Biyoyakıtlar, atıklardan elde edilen ve fosil yakıtlara alternatif olabilecek, umut verici bir yenilenebilir enerji kaynağıdır [1]. Bir biyoyakıt olan biyogaz; her türlü organik atığın işlenmesiyle elde edilen temiz, çevre dostu ve oldukça verimli bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır [2]. Dünya genelinde atıklardan biyogaz üretimi, küçük-orta ve büyük ölçekli uygulamalarla, atık değerlendirme konusunda yaygın olarak

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.:0388 2254314 ; e-mail / e-posta:hamdi.murat@ohu.edu.tr

kullanılan bir tekniktir. Biyogaz üretimi anaerobik koşullarda, karmaşık bir takım mikrobiyal süreçlerle organik maddelerin parçalanması ile gerçekleşmektedir. AP sonucunda oluşan biyogaz içeriği yaklaşık % 50-70 oranında metan içerir ve bu metan ısıtma ihtiyacı ya da elektrik üretiminde kullanılabilir [3].

Anaerobik arıtma, karmaşık organik maddelerin oksijensiz ortamda parçalanmaları ve çok kademeli birbirini izleyen reaksiyonlar dizisi ile gerçekleşir (Şekil 1). Atıkların anaerobik ayrışması, mikroorganizmalar tarafından üretilen hücre dışı enzimlerin organik bileşikleri basit çözülebilir bileşiklere ayrıştırdığı hidroliz basamağı ile başlar (*hidroliz bakterileri*). Diğer bir basamak, asit oluşturan bakterilerin (*asit üreten bakteriler*) basit organik bileşikleri uçucu asitlere dönüştürdüğü asit üretim basamağı (*asidojenesis*) şeklinde tanımlanır. Son olarak da asetik asit kullanan metan üreten mikroorganizmalar (*metanojenik arkeler*) asetik asiti parçalayarak, hidrojen kullanan metan bakterileri (*homo asetojenler*) hidrojen ve karbondioksiti kullanarak biyogaz üretirler [4]. Bu süreç sonunda metan üretimine ilave olarak CO_2 , H_2O , H_2 ve yeni hücre üretimi de gerçekleşmektedir.



Şekil 1. AP reaksiyon dizileri [5]

Türkiye’de toplam 28 adet biyogaz tesisinden elde edilen güç 147,73 MWe’dir (url2). Enerji ihtiyacı ve biyogaz potansiyeli düşünüldüğünde bu değer artırılması büyük önem arz etmektedir. Ayrıca biyogaz tesislerinin işletme koşullarında yapılacak iyileştirmeler üretilen biyogaz miktarını doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle birçok araştırmacı biyogaz üretimini arttırmaya ve AP ‘de karşılaşılan işletme problemlerinin çözümüne yönelik araştırmalar yapmaktadır [6, 7]. Yapılan araştırmalar, daha fazla CH_4 ve H_2 üretimini gerçekleştirmek için işletme koşulları [8], mikrobiyal dağılım [9] ve biyo-uyarım (bio-stimulation) [10] gibi konular üzerinde yoğunlaşmaktadır. Ayrıca bazı çalışmalarda Fe, Ni, Zn, Cu, Co gibi katalistler kullanılarak AP’de yaşanan işletme problemlerinin önüne geçilmeye çalışılmıştır [11]. Ancak bahsedilen bu uygulamalar AP’nin yavaş ilerlemesine temel bir çözüm üretememiştir [3].

AP, bir takım biyokimyasal süreçlerle gerçekleşmektedir. Bu süreçte rol alan bakteriler ve metanojenler, hem organik maddeyi parçalamak hem de enerji elde etmek amacıyla, elektron transferi yoluyla bir ilişki kurarlar [12]. Bu transfer dolaylı (Indirect interspecies elektron transfer=IIET) ve doğrudan (Direct interspecies elektron

İLETKEN MALZEMELERİN KATI ORGANİK ATIKLARDAN BİYOGAZ ÜRETİMİNE ETKİSİ

transfer=DIET) olarak gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda AP 'de iletken malzemeler kullanılarak, bakteri ve arkeler arasındaki "direkt türler arası elektron transferinin" (DIET) artırılması hususunda çalışmalar yapılmaktadır [13]. Bu amaçla karbon bazlı (grafen, grafit, aktif karbon, biyokömür, karbon nano tüpler ve karbon giydirmeye vb.) ya da karbon olmayan (magnetit, hematit, paslanmaz çelik vb.) iletken malzemeler kullanılmaktadır. AP 'de iletken malzeme kullanımı, bu süreçte karşılaşılan uzun lag fazı, yavaş metan üretimi ve olumsuz koşullara (düşük pH, amonyak etkisi vs.) karşı dirençsizlik gibi dezavantajlara pratik bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. İletken malzemelerin AP üzerindeki olumlu etkileri düşünüldüğünde, biyogaz üretimini arttırmak için yapılan bu çalışmalar oldukça dikkat çekmektedir. Dolayısıyla bu derleme çalışmasında, iletken malzemelerin (karbon bazlı ve karbon olmayan) AP'ye etkisi ile ilgili son yıllarda yapılmış çalışmalar detaylı bir şekilde incelenmiş olup, geleceğe yönelik öneriler sunulmuştur.

2. KATI ORGANİK ATIKLARIN ÖZELLİKLERİ

Katı organik atık giderimi, halk sağlığı kaygılarının ve çevre bilincinin artmasıyla birlikte ekolojik bir sorun haline gelmiştir. Gelişmekte olan 23 ülkede ortalama katı atık üretim hızı 0,77 kg / kişi / gün 'dür [14] ve bu hız giderek artmaktadır. Katı organik atıklar temel olarak gıda atığı, bahçe atıkları, hayvan gübresi, atık aktif çamur ve tarımsal atıklardan oluşmaktadır. Özellikle enerji maliyetlerinin önemli bir problem olduğu günümüzde, aerobik arıtmaya nazaran daha az enerji gerektirmesi ve proses sonucu ortaya çıkan metanın enerjiye dönüştürülebilmesi anaerobik arıtmanın yaygın bir şekilde kullanılmasına neden olmuştur. Anaerobik şartlarda arıtma, atıklardan enerji geri kazanımını sağlayan ve nihai olarak uzaklaştırılması gerekli atığı en az olan biyolojik arıtma teknolojisidir [15]. Böylece hem atık bertarafı gerçekleşir, hem de biyogaz üretilir. Biyogaz; her türlü organik atığın işlenmesiyle elde edilen temiz, çevre dostu ve oldukça verimli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır.

AP 'de kullanılan gıda atıkları; genel olarak ham gıda maddelerinin üretimi, işlenmesi, taşınması ve tüketimi aşamalarında atılan, yenilmeyen veya bozulan gıdaları içermektedir. Farklı bölgelerdeki ve ülkelerdeki insanların farklı beslenme alışkanlıklarına göre çıkan atıkların bileşenleri de değişmektedir. Genellikle, atıklar karbohidrat, protein ve lipidlerin heterojen bileşimlerinden kaynaklanır ve bu bileşim stabil bir biyobozunma ve biyogaz üretim hızını zorlaştırır. Ayrıca bu atıkların pH'ının düşük olmasından dolayı AP ile arıtımında verimli bir arıtım gerçekleştirilebilmesi için sistemin sürekli kontrol edilmesi gereklidir.

Bir diğer atık grubu olan bahçe atıkları; yapraklar, dallar, çimenler ve çeşitli odun yongalarını içermektedir. Bu atıklar, birçok yeşil şehir ve kasabada büyük ölçüde birikmektedir ve düşük maliyetlerinden dolayı biyolojik dönüşümler için hammadde olarak kullanılmaktadır [16]. Bahçe atıkları, selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğine sahiptir. Bahçe atıklarının enzimatik hidrolizini kolaylaştırmak için, genellikle çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön arıtma teknikleri gereklidir.

Hayvan besleme faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan hayvan atıkları, çoğunlukla iki formda bulunmaktadır; ilki katı çiftlik gübresi ikincisi çiftlik sıvı gübre bulamacıdır. Katı çiftlik gübresi, çiftlik hayvanları için yatak malzemesi olarak kullanılan, saman gibi bitki materyallerini içerir. Farklı hayvanlardan elde edilen gübreler, beslenme özelliklerine ve sindirim sistemlerine bağlı olarak farklı nitelikler gösterir. Bu nedenle, hayvan türüne göre atık özelliği değişeceğinden, AP için farklı işletme koşulları gerektirebilir [17].

AP, aerobik atıksu arıtma işleminin bir yan ürünü olan aktif çamurun stabilizasyonu için de optimum bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Arıtma çamurlarının yüksek su içeriğinden dolayı, anaerobik arıtım genellikle yüksek işletme maliyetlerini içerir. Organik atıkların, stabil biyogaz üretim hızı elde edilebilmesi için, arıtma çamurunun su oranının azaltılarak katı içeriğinin artırılması önerilmektedir [18].

Tarımsal atıklar yenilenebilir enerji üretimi için iyi potansiyele sahip katı organik atık kaynağıdır. Biyogaz üretimi için pirinç samanı, mısır ocağı, vb. gibi çeşitli tarımsal atıkların kullanılmasının uygulanabilirliği bazı araştırmalarda incelenmiştir [19]. Bahçe atıklarına benzer şekilde, tarımsal atıklar da lignoselülozik içeriğinin yüksek olmasından dolayı bu atıkların parçalanması için ön arıtım ihtiyacı gerekmektedir.

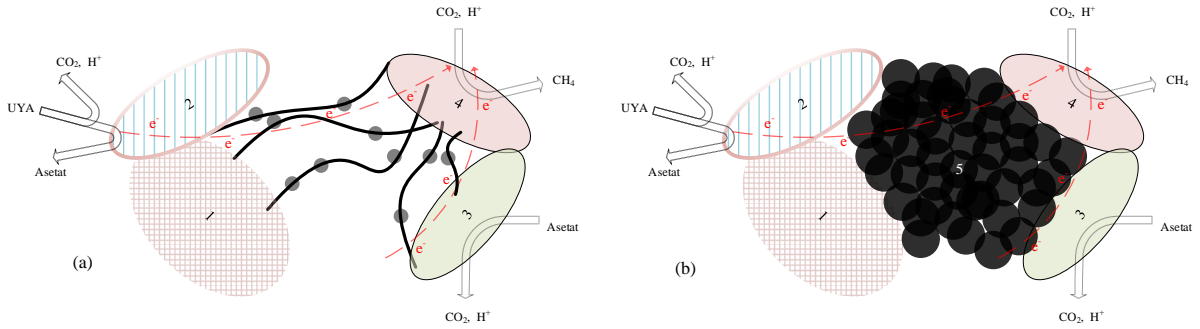
Organik atıkların arıtılması için çeşitli yöntemler mevcuttur ancak AP bu yöntemlerin içinde öne çıkmaktadır [20]. Kontrollü koşullar altında yakıt olarak oluşan hidrojen ve metanın, fosil yakıtlara kıyasla daha temiz olması ve enerji tüketimi için fosil yakıtlara bağlı olmamasından dolayı AP 'ler çevre kirliliğini azaltmaktadır [21].

Katı organik atıkların anaerobik arıtımı, aerobik proses kadar yaygın değildir, stabil biyobozunmaya ulaşmak için daha uzun zaman gereklidir [22]. Proses ayrıca azot bakımından zengin protein bileşenlerinin anaerobik parçalanmasından kaynaklanan yüksek seviyeli serbest amonyaka da duyarlıdır [23]. Metanojenik türlerin spesifik aktivitesinin artan amonyak konsantrasyonları ile azaldığı bulunmuştur [24]. Biyoreaktör tasarımlarındaki son gelişmeler, katı organik atıkların arıtılması için AP 'nin kullanımını arttırmıştır. Substratın (besin) tipi ve konsantrasyonu, sıcaklık, nem, pH, vb. gibi birçok faktör, AP'lerin performansını etkileyebilir [25],[26]. AP'ler belediye, tarım ve sanayi atıkları ve bahçe atıkları gibi birçok katı atığa uygulanabilmektedir

[24]. Ayrıca, bu yöntem, giderim için düşük enerji gereksinimi ve düşük bir biyokütle üretimi nedeniyle aerobik proseslere göre bazı avantajlara sahiptir [27,28] ve organik atıkların giderilmesinde ve yenilenebilir enerjinin eşzamanlı üretiminde uygulanabilir bir teknoloji olarak kabul edilmektedir [21]. Bu nedenle birçok araştırmacı biyogaz üretimini arttırmaya ve AP prosesinde karşılaşılan işletme problemlerinin çözümüne yönelik araştırmalar yapmaktadır [6,7]. Bu çalışmalar genellikle ön işlemlerin (ultrasound, mikro dalga, yüksek sıcaklık, oksidant kullanımı vs.) AP sürecine etkisinin araştırılmasıyla ilgilidir. Son yıllarda ise AP de iletken malzemeler kullanılarak, bakteri ve arkeler arasındaki “türler arası elektron transferi” (TAET) artırılması hususunda çalışmalar yapılmaktadır [13].

3. İLETKEN MALZEMELERİN TÜRLER ARASINDAKİ ELEKTRON TRANSFERİNE ETKİSİ

Biyolojik reaksiyonlarda mikroorganizmalar, doğrudan ya da dolaylı olarak yaptıkları elektron transferi ile enerji elde ederler. Mikroorganizmalar bu enerjiyi metabolik reaksiyonlarında kullanırlar. Türler arası elektron transferi metan üreten mikrobiyal toplulukların işleyişinin merkezinde yer alır ve AP’de enerji eldesinde önemli bir rol oynamaktadır [29]. DIET proseslerde, elektron veren ve alan mikroorganizmalar arasındaki transfer hücre dışı pili, nanoteller veya elektron taşıyıcı protein yapıları vasıtasıyla doğal olarak gerçekleşmektedir (Şekil 2a). Şekil 2b’deki gibi ortamda iletken malzemelerin bulunması durumunda, mikroorganizmalar metabolik olarak daha avantajlı olduğu için biyokömür gibi biyolojik olmayan iletken malzemeleri kullanarak da doğrudan elektron transferini gerçekleştirebilmektedirler. İletken malzeme kullanımı ile elektron taşınımı hızlandırılmaktadır. Bu yolla taşınım sayesinde substrat daha hızlı parçalanmakta ve daha kararlı bir proses gerçekleşmektedir [30]. Örneğin *Geobakter*, ortamda biyokömür, granüler aktif karbon, karbon nanotüpler gibi biyolojik olmayan iletken malzeme varlığında hücre dışı pili ya da mikrobiyal nanotellere ihtiyaç duymadan elektron transferini gerçekleştirebilmektedir [31].



Şekil 2. a) Biyolojik DIET b) İletken malzemelerin kullanımı ile oluşan DIET 1) Organik bileşikler 2) Organik madde oksidasyonu yapan bakteri 3) Asetat oksidasyonu yapan bakteri 4) Metanojenik arkeler 5) İletken malzeme [32]

İletken malzemeler, mikroorganizmalar arasındaki elektron transferini etkilerken aynı zamanda mikrobiyal dağılımı da değiştirmektedir [32]. Zhang ve ark. [33], GAC/Fe⁰ varlığında yaptıkları bir çalışmada metan üretiminin arttığını ve mikrobiyal kompozisyonun değiştiğini gözlemlemişlerdir. Bakteriye kompozisyonda *Fimicutes*, *Bacteroidetes*, *Proteobacteria*, *Spirochaetes*, *Chloroflexi*, *Thermotogae* ve *Synergistetes* dominant hale gelmiştir. Bu mikroorganizmalardan ilk altısı organik maddeyi uçucu yağ asitlerine (UYA) dönüştüren ve asetik asitten H₂ ve CO₂ eldesini yönlendiren fermantasyon bakterileridir. *Synergistetes* ise AP’de sentrofik rol alan grupta yer almaktadır. Dolayısıyla asidojen bakteri gruplarında meydana gelecek değişimin metanojenik safhayı etkilediğini söylemek mümkündür. Lei ve ark. [34] tarafından yapılan mikrobiyal dağılımı belirleme çalışmasında, iletken malzeme kullanım sonucunda bakteriler ve DIET gerçekleştirebilen metanojenlerin bu bölgede yoğunlaştığı gözlemlenmiştir. Ayrıca iletken malzeme uygulanan reaktörden çıkan çamurun iletkenliğinin, kontrol reaktörün çamuruna göre neredeyse iki kat daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur (9.77’e karşı 5.47 µS / cm).

Biyogaz üretimini arttırmak amacıyla kullanılan iletken malzemeler, karbon bazlı ve karbon olmayan malzemeler olarak gruplandırılabilir. Son yıllarda grafit, aktif karbon, biyokömür, karbon giydirme, karbon nanotüpler ve bunların kompozitlerini içeren karbon bazlı malzemeler, AP’ni iyileştirmek için kullanılmaktadır. Lu ve ark. [35] tarafından, farklı amonyum konsantrasyonlarında yapılan bir çalışmada,

İLETKEN MALZEMELERİN KATI ORGANİK ATIKLARDAN BİYOGAZ ÜRETİMİNE ETKİSİ

biyokömürün amonyumun inhibisyon etkisini azalttığı gözlemlenmiştir. Benzer bir olumlu etki ile granüler aktif karbon ve karbon giydirme kullanıldığında biyometan üretiminde artış gözlemlenmiş olup bakteriler ve metanojen arkeler arasında sintrofik bir ilişki görülmüştür [36]. Yani iletken malzeme kullanımı ile metan üretim potansiyelindeki artışa paralel olarak işletme sırasında ortaya çıkan uçucu yağ asitleri (UYA) ve H₂S birikimi gibi problemlerin de ortaya çıkmadığı gözlemlenmiştir. Örneğin Dang ve ark. [29] tarafından yapılan bir çalışmada 500 mM'ın üstündeki UYA konsantrasyonlarında bile metan üretiminde önemli artışlar gözlemlenmiştir. Bu durum iletken malzeme kullanımıyla değişen mikrobiyal dağılımdan veya mikroorganizmalar arasındaki enerji transferindeki artıştan kaynaklanabilir. Çünkü yapılan araştırmalar, iletken malzeme kullanımıyla metanojenler ile sintrofik ilişki kurabilen bakterilerin arttığını göstermektedir [37].

Bazı çalışmalarda, mikroorganizmalar arasındaki elektron transferini arttırmak için “karbon giydirme/kaplama” işlemi uygulanmıştır. Böylece mikroorganizmanın yüzey alanı ve iletkenliği artırılmış, bu durumun metan üretimine etkisi incelenmiştir. Örneğin Li ve ark. [38] yaptıkları bir çalışmada, karbon kaplamanın oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarına etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada karbon kaplama işlemiyle elektron transfer hızının arttığı gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak, asetat yoluyla metan üretimi desteklenmiş ancak mikrobiyal dağılımda bariz bir etki görülmemiştir.

İletken malzemelerin AP üzerindeki etkileri de kendi içinde değişim gösterebilmektedir (Tablo 1). Örneğin grafenin iletkenlik özelliğinin aktif karbona kıyasla daha iyi olması elektron transferini daha olumlu etkilemiştir. Ayrıca kullanılan iletken malzemenin boyutları küçüldükçe yüzey alanı ve buna bağlı olarak mikroorganizmalar arasındaki ilişki de artmış, dolayısıyla mikro ölçekli grafenden daha iyi sonuçlar alınmıştır [6]. İletken malzemelerin, enzim sentezi ve gen ifadelerini etkileyerek metabolik yolları değiştirdiği ve bunun sonucunda metan üretimini arttırdığı düşünülmektedir.

Tablo 1. Farklı iletken malzemelerin metan üretimine etkisinin kıyaslanması

İletken malzeme	Substrat	Reaktör tipi	Sıcaklık (°C)	Metan üretimindeki verim artışı (%)	Referans
Biyokömür	Glikoz	Kesikli reaktörler	35	86.6	[39]
Biyokömür	Etanol	UASB reaktör	37	30-45*	[40]
Karbon giydirme	Butanol	Silindirik cam çürütücü	37	59	[41]
Karbon giydirme	Sızıntı suyu	UASB reaktör	33	29.2*	[34]
Granüler aktif karbon	Aritma çamuru	Sürekli akışlı cam ceketli reaktörler	37	17.4	[42]
Granüler aktif karbon	Etanol	Kesikli reaktörler	35	12.8	[2]
Grafen	Glikoz	Kesikli reaktörler	35	51.4	[13]
Grafen	Etanol	Kesikli reaktörler	35	25	[2]
Karbon nano tüpler	Sukroz	UASB reaktör	35	100*	[17]
Karbon nano tüpler	Butirat	Kesikli reaktörler	30	50*	[43]
Magnetit	Karışık organik karbon	ASBR (anaerobik ardışık kesikli reaktör)	35	15*	[44]
Magnetit	Propiyonat	Kesikli reaktörler	35	44*	[45]

* Metan üretim hızındaki artış (%)

AP'de oluşan biyometan potansiyelini arttırmak için karbon olmayan çoğunlukla demir bazlı iletken malzemeler de kullanılmaktadır. Karbon bazlı iletken malzemelere benzer şekilde, bu malzemeler de DIET metabolizmasını tetiklemekte ve AP'yi iyileştirmektedir (Tablo 1). Magnetit (Fe₃O₄), hematit (Fe₂O₃) ve paslanmaz çelik gibi malzemeler bu gruba dahil edilmektedir [31]. Her ne kadar magnetit ve hematitin kimyasal ve iletkenlik özellikleri birbirinden farklı olsa da DIET metabolizmasında benzer etki göstermişler ve lag fazı süresi, metan oluşum hızı gibi parametrelerde iyileşmeler gözlemlenmiştir [46]. Partiküler paslanmaz çelik (0.5-2.0 mm) parçacıklarının kullanıldığı başka bir çalışmada da metanojenik aktivitenin ve buna bağlı olarak da metan üretiminin arttığı görülmüştür [47].

İletken malzeme kullanılarak AP ve metan üretim sürecinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar genellikle sentetik substrat kullanılarak yapılmıştır [38]. Bu malzemelerin gerçek ortamlarda nasıl bir rol alacağı henüz tam olarak anlaşılamamıştır ve gelecekte bu yönde araştırmalar yapılması biyogaz tesislerinin veriminin iyileştirilmesi adına önemli adımlar olacaktır.

4. İLETKEN MALZEMELERİN REAKTÖRDE İŞLETME PARAMETRELERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Anaerobik reaktörlerin işletilmesinde; işletme şartları, besi maddesi, toksik maddeler gibi birçok faktöre bağlı olarak inhibisyon meydana gelebilmektedir. İnhibisyonlar sistemlerdeki biyogaz üretimini ve arıtma verimini olumsuz etkilemekte, hatta geri dönüşü olmayan (sistemi yeniden başlatmaya sebep olabilen) sorunlara yol açabilmektedir.

Karbon bazlı ve karbon bazlı olmayan iletken malzemeler kullanılarak AP'nin desteklenmesi, sistem stabilizasyonuna katkıda bulunabilmektedir. Dang ve ark. [29] evsel organik atıkların besi maddesi olarak kullanıldığı çalışmalarında granüler aktif karbon destekli reaktörde 120 mM üzerinde propiyonat (toplam UYA 500mM), (propiyonat inhibisyonu 27 mM konsantrasyonu ile anaerobik parçalanma işleminin devam edebildiğini, herhangi bir iletken ile desteklenmeyen reaktörde 140 gün sonunda metan üretimi gözlemlenmemesine rağmen granüler aktif karbon ile desteklenen reaktörde metan üretiminin 4. günde başladığı bildirilmiştir [29, 48]. Organik yükleme hızı (OYH), metanojenik aktiviteyi ve mikrobiyal kinetikleri etkileyebilecek en kritik parametrelerden birisidir [49]. Yüksek OYH'larda fermentasyon hızı metanogenesis göre daha hızlı olabilir, bunun sonucunda UYA birikimi ve pH değerinin düşmesi gözlemlenebilir. Lei ve ark. karbon kumaş destekli reaktörlerinde %34 daha yüksek OYH (49,4-36,8 kg KOİ/m³gün) oranlarını yakalayabilmişlerdir [34]. Xu ve ark. [50] destek iletken malzeme olarak granül ve toz aktif karbon kullandıkları çalışmada, destek materyal kullandıkları reaktörlerde OYH 5,8 g KOİ/L seviyesine getirildiğinde, aktif karbon eklenmemiş olan reaktörde UYA 24,7 m/l seviyesine ulaşarak reaktörü asidik seviyelere taşımıştır. Aktif karbon destekli reaktörlerde ise UYA seviyesi en fazla 4 g/L seviyesine ulaşmış daha sonra düşüş eğilimi göstermiştir. Sentetik atıksu ile gerçekleştirilen bir diğer çalışmada iletken malzeme olarak karbon kumaş kullanılmıştır. Karbon kumaşın türler arası H₂ transferi yerine DIET gerçekleşmesini desteklediği ve bu durumun ise UYA birikimine daha dirençli ortam oluşturduğu vurgulanmıştır [41]. Li ve ark. [51] yemek atıkları ve arıtma çamurların yüksek S/I oranlarında anaerobik destabilizasyonunu inceledikleri çalışmada biyokömürü destek iletken malzeme olarak kullanmışlardır. Belirtilen temel bulgulardan biri biyokömür kullanılan reaktörlerin daha yüksek tamponlama kapasitesi sergiledikleri ve UYA birikimlerine karşı dirençli olmalarıdır. İşletme parametreleri ile ilgili çalışmaların çoğunluğu UYA inhibisyonlarını incelemiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Atıkların depolanması ve kentsel arıtma çamurlarının yönetimi hususunda karşılaşılan problemler, alternatif bertaraf önerileri arayışına yol açmıştır. Anaerobik arıtma, atıkların stabilizasyonunda kullanılan en eski ve yaygın yöntemlerden birisidir. Bu yöntemle metan içeriği yüksek biyogaz oluşumu ise bu sistemlerin en önemli üstünlüğüdür. Biyogaz üretimi bir takım anaerobik proseslerle gerçekleştirilmektedir. Ancak bu sürecin daha ekonomik olması için bazı iyileştirmelere ihtiyacı vardır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, iletken malzeme kullanımıyla AP'de karşılaşılan uzun lag fazı, yavaş metan üretimi ve olumsuz koşullara (düşük pH, amonyak etkisi vs.) karşı dirençsizlik gibi dezavantajlara çözüm üretmenin mümkün olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte kesikli/sürekli reaktörlerle yapılan çalışmalarda; aktif karbon, biyokömür, grafen ve magnetit gibi iletken malzemelerin AP performansını arttırdığı görülmüştür. Bu artış kullanılan atık türüne, reaktörün işletme koşullarına iletken malzemenin özelliklerine ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Fakat hem sürekli reaktörlerin hem de gerçek atıkların kullanıldığı çalışmalar sınırlı sayıdadır. Gerçek ölçekli uygulamalarda iletken malzemelerin kullanımının önerilmesi ve yaygınlaşması için bu tarz araştırmalara ihtiyaç vardır. Destek iletken malzemeler ile reaktörde sağlanabilecek kısa lag fazları işletmeye alma proseslerinin hızlanmasında, olası inhibisyonlar neticesinden sistemin tekrar işletmeye alınmasının hızlanmasında önemli rol oynayabilecektir. Ayrıca daha yüksek OYH'larda işletilebilen reaktörlerde, toplam hacim ihtiyacının azalması özellikle ilk yatırım maliyetlerinin düşürülmesi açısından önem arz etmektedir. Kullanılan iletkenler, çoğunlukla ekonomik değeri olan malzemelerdir ve büyük ölçekli çalışmalar için kayda değer bir bütçe ayırmak gerekecektir. Bu nedenle kullanılan malzemelerin geri dönüşümü/yeniden kullanımına yönelik çalışmalar da büyük önem taşımaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 118Y486 nolu projenin sağladığı destekle tamamlanmış olup yazarlar TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirlir.

KAYNAKLAR

- [1] MAO, C., FENG, Y., WANG, X. AND REN, G., “Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 45, 540–555, 2015.
- [2] LIN, R., CHENG, J., DING, L. AND MURPHY, J. D., “Improved efficiency of anaerobic digestion through direct interspecies electron transfer at mesophilic and thermophilic temperature ranges”, *Chem. Eng. J.*, 350, 681–691, 2018.
- [3] PARK, J., LEE, B., TIAN, D. AND JUN, H., “Bioelectrochemical enhancement of methane production from highly concentrated food waste in a combined anaerobic digester and microbial electrolysis cell”, *Bioresour. Technol.*, 247, 226–233, 2018.
- [4] ZHANG, L., LOH, K.C. AND ZHANG, J., “Enhanced biogas production from anaerobic digestion of solid organic wastes: Current status and prospects”. *Bioresour. Technol.*, DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.005, 2018.
- [5] TRZCINSKI, A. P. AND STUCKEY, D. C., “Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in a two-stage membrane process”, *Water Sci. Technol.*, 60:8, 1965–1978, 2009.
- [6] R. LIN, J. CHENG, J. ZHANG, J. ZHOU, K. CEN, AND J. D. MURPHY, “Boosting biomethane yield and production rate with graphene: The potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion”, *Bioresour. Technol.*, 239, 345–352, 2017.
- [7] ARIUNBAATAR, J., PANICO, A., ESPOSITO, G., PIROZZI, F. AND LENS, P. N. L., “Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste”, *Appl. Energy*, 123, 143–156, 2014.
- [8] KHAN, M. A., NGO, H.H., GUO, W.S., LIU, Y., NGHIEM, L.D., HAI, F.I., DENG, L.J., WANG, J., WU, Y., “Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid, biohydrogen and methane from anaerobic digestion”, *Bioresour. Technol.*, 219, 738–748, 2016.
- [9] STAMS, A. J. M. and PLUGGE, C. M., “Electron transfer in syntrophic communities of anaerobic bacteria and archaea”, *Nat. Rev. Microbiol.*, 7:8, 568–577, 2009.
- [10] BAEK, G., KIM, J., KIM, J. and LEE, C., “Role and potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion”, *Energies*, 11:1, 1–20, 2018.
- [11] WANG, Y., REN, G., ZHANG, T., ZOU, S., MAO, C. and WANG, X., “Effect of magnetite powder on anaerobic co-digestion of pig manure and wheat straw”, *Waste Manag.*, 66, 46–52, 2017.
- [12] LEE, S. H., KANG, H.-J., LEE, Y. H., LEE, T. J., HAN, K., CHOI, Y. and PARK, H.-D., “Monitoring bacterial community structure and variability in time scale in full-scale anaerobic digesters”, *J. Environ. Monit.*, 14, 7, 1893–1905, 2012.
- [13] TIAN, T., QIAO, S., LI, X., ZHANG, M. and ZHOU, J., “Nano-graphene induced positive effects on methanogenesis in anaerobic digestion”, *Bioresour. Technol.*, 224, 41–47, 2017.
- [14] TROSCHINETZ, A. M. and MIHELICIC, J. R., “Sustainable recycling of municipal solid waste in developing countries”, *Waste Manag.*, 29, 2, 915–923, 2009.
- [15] ÖZTÜRK, İ., *Anaerobik Arıtma ve Uygulamaları*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul, Türkiye, 2007.
- [16] YAO, Z., LI, W., KAN, X., DAI, Y. TONG, Y. W. and WANG, C.-H. “Anaerobic digestion and gasification hybrid system for potential energy recovery from yard waste and woody biomass”, *Energy*, 124, 133–145, 2017.
- [17] LI, L.-L., TONG, Z.-H., FANG, C.-Y., CHU, J. and YU, H.-Q., “Response of anaerobic granular sludge to single-wall carbon nanotube exposure”, *Water Res.*, 70, 1–8, 2015.
- [18] ZHANG, Y., FENG, Y. and QUAN, X., “Zero-valent iron enhanced methanogenic activity in anaerobic digestion of waste activated sludge after heat and alkali pretreatment”, *Waste Manag.*, 38, 297–302, 2015.
- [19] LI, Y., LI, Y., ZHANG, D., LI, G., LU, J. and LI, S., “Solid state anaerobic co-digestion of tomato residues with dairy manure and corn stover for biogas production”, *Bioresour. Technol.*, 217, 50–55, 2016.
- [20] LEE, C., KIM, J. HWANG, K., O’FLAHERTY, V. and HWANG, S. “Quantitative analysis of methanogenic community dynamics in three anaerobic batch digesters treating different wastewaters”, *Water Res.*, 43:1, 157–165, 2009.
- [21] JINGURA, R. M. and MATENGAIFA, R., “Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13:5, 1116–1120, 2009.

- [22] FERNÁNDEZ, J., PÉREZ, M. and ROMERO, L. I. “Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of initial total solid concentration”, *Bioresour. Technol.*, 101:16, 6322–6328, 2010.
- [23] KHALID, A., ARSHAD, M., ANJUM, M., MAHMOOD, T. and DAWSON, L., “The anaerobic digestion of solid organic waste”, *Waste Manag.*, 31:8, 1737–1744, 2011.
- [24] CHEN, S., SUN, D. and CHUNG, J.-S., “Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic–aerobic moving-bed biofilm reactor system”, *Waste Manag.*, 28:2, 339–346, 2008.
- [25] BEHERA, S. K., PARK, J. M., KIM, K. H. and PARK, H.-S. “Methane production from food waste leachate in laboratory-scale simulated landfill”, *Waste Manag.*, 30:8–9, 1502–1508, 2010.
- [26] JEONG, J., KANG, H. and SCHUCHARDT, F., “Maximum Methane Production from Energy Crop (Sorghum) using Thermophilic Anaerobic Plug Flow Reactor”, *Proceedings of the Annual Conference of Japan Society of Material Cycles and Waste Management*, 3-4, 2010.
- [27] ANGENENT, L. T., KARIM, K., AL-DAHMAN, M. H., WRENN, B. A. and DOMIGUEZ-ESPINOSA, R., “Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater”, *Trends Biotechnol.*, 22:9, 477–485, 2004.
- [28] KIM, J. K., OH, B. R., CHUN, Y. N. and KIM, S. W., “Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste”, *J. Biosci. Bioeng.*, 102:4, 328–332, 2006.
- [29] DANG, Y., SUN, D., WOODARD, T. L., WANG, L. Y., NEVIN, K. P. and HOLMES, D. E., “Stimulation of the anaerobic digestion of the dry organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with carbon-based conductive materials”, *Bioresour. Technol.*, 238, 30–38, 2017.
- [30] CRUZ VIGGI, C., ROSSETTI, S., FAZI, S., PAIANO, P., MAJONE, M. and AULENTA, F. “Magnetite particles triggering a faster and more robust syntrophic pathway of methanogenic propionate degradation”, *Environ. Sci. Technol.*, 48:13, 7536–7543, 2014.
- [31] LIU, F., ROTARU, A. E., SHRESTHA, P. M., MALVANKAR, N. S., NEVIN, K. P. and LOVLEY, D. R. “Promoting direct interspecies electron transfer with activated carbon”, *Energy Environ. Sci.*, 5:10, 8982–8989, 2012.
- [32] ZHANG, J., ZHAO, W., ZHANG, H., WANG, Z., FAN, C. and ZANG, L., “Recent achievements in enhancing anaerobic digestion with carbon- based functional materials”, *Bioresour. Technol.*, 266, 555–567, 2018.
- [33] QIN, Y., WANG, H., LI, X., CHENG, J. J. and WU, W., “Improving methane yield from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with magnetic rice-straw biochar”, *Bioresour. Technol.*, 245, 1058–1066, 2017.
- [34] LEI, Y., SUN, D., DANG, Y., CHEN, H., ZHAO, Z., ZHANG, Y. AND HOLMES, D. E. “Stimulation of methanogenesis in anaerobic digesters treating leachate from a municipal solid waste incineration plant with carbon cloth”, *Bioresour. Technol.*, 222, 270–276, 2016.
- [35] LU, F., LUO, C., SHAO, L. AND HE, P., “Biochar alleviates combined stress of ammonium and acids by firstly enriching Methanosaeta and then Methanosarcina”, *Water Res.*, 90, 34–43, 2016.
- [36] ZHAO, Z., ZHANG, Y., YU, Q., DANG, Y., LI, Y. and QUAN, X. “Communities stimulated with ethanol to perform direct interspecies electron transfer for syntrophic metabolism of propionate and butyrate”, *Water Res.*, 102, 475–484, 2016.
- [37] SHRESTHA, P. M. and ROTARU, A. E., “Plugging in or going wireless: Strategies for interspecies electron transfer”, *Front. Microbiol.*, 5, 1–8, 2014.
- [38] LI, J., XIAO, L., ZHENG, S., ZHANG, Y., LUO, M., TONG, C., XU, H., TAN, Y., LIU, J., WANG, O. AND LIU, F. “A new insight into the strategy for methane production affected by conductive carbon cloth in wetland soil: Beneficial to acetoclastic methanogenesis instead of CO₂ reduction”, *Sci. Total Environ.*, 643, 1024–1030, 2018.
- [39] LUO, C., LU, F., SHAO, L. and HE, P., “Application of eco-compatible biochar in anaerobic digestion to relieve acid stress and promote the selective colonization of functional microbes”, *Water Res.*, 68, 710–718, 2015.
- [40] ZHAO, Z., ZHANG, Y., WOODARD, T. L., NEVIN, K. P. and LOVLEY, D. R., “Enhancing syntrophic metabolism in up-flow anaerobic sludge blanket reactors with conductive carbon materials”, *Bioresour. Technol.*, 191, 140–145, 2015.
- [41] ZHAO, Z. ZHANG, Y., LI, Y., DANG, Y., ZHU, T. and QUAN, X., “Potentially shifting from interspecies hydrogen transfer to direct interspecies electron transfer for syntrophic metabolism to resist acidic impact with conductive carbon cloth”, *Chem. Eng. J.*, 313, 10–18, 2017.

İLETKEN MALZEMELERİN KATI ORGANİK ATIKLARDAN BİYOGAZ ÜRETİMİNE ETKİSİ

- [42] YANG, Y., ZHANG, Y., LI, Z., ZHAO, Z., QUAN, X. and ZHAO, Z., “Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition”, *J. Clean. Prod.*, 149, 1101–1108, 2017.
- [43] ZHANG, J. and LU, Y., “Conductive Fe₃O₄nanoparticles accelerate syntrophic methane production from butyrate oxidation in two different lake sediments”, *Front. Microbiol.*, 7, 1–9, 2016.
- [44] YIN, Q., MIAO, J., LI, B. and WU, G., “Enhancing electron transfer by ferroferric oxide during the anaerobic treatment of synthetic wastewater with mixed organic carbon”, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 119, 104–110, 2017.
- [45] JING, Y., WAN, J., ANGELIDAKI, I., ZHANG, S. and LUO, G., “iTRAQ quantitative proteomic analysis reveals the pathways for methanation of propionate facilitated by magnetite”, *Water Res.*, 108, 212–221, 2017.
- [46] KATO, S., HASHIMOTO, K. and WATANABE, K., “Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi)conductive iron-oxide minerals”, *Environ. Microbiol.*, 14:7, 1646–1654, 2012.
- [47] LI, Y., ZHANG, Y., YANG, Y., QUAN, X. and ZHAO, Z., “Potentially direct interspecies electron transfer of methanogenesis for syntrophic metabolism under sulfate reducing conditions with stainless steel”, *Bioresour. Technol.*, 234, 303–309, 2017.
- [48] BARREDO, M. S. and EVISON, L. M., “Effect of propionate toxicity on methanogen-enriched sludge, *Methanobrevibacter smithii*, and *Methanospirillum hungatii* at different pH values”, *Appl. Environ. Microbiol.*, 57:6, 1764–1769, 1991.
- [49] BARUA, S. and DHAR, B. R., “Advances towards understanding and engineering direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion”, *Bioresour. Technol.*, 244, 698–707, 2017.
- [50] XU, S., HE, C., LUO, L., LU, F., HE, P. and CUI, L., “Comparing activated carbon of different particle sizes on enhancing methane generation in upflow anaerobic digester”, *Bioresour. Technol.*, 196, 606–612, 2015.
- [51] LI, Q., XU, M., WANG, G., CHEN, R., QIAO, W. and WANG, X., “Biochar assisted thermophilic co-digestion of food waste and waste activated sludge under high feedstock to seed sludge ratio in batch experiment”, *Bioresour. Technol.*, 249, 1009–1016, 2018.