T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ANAEROBİK BİYOREAKTÖRLERDE ATIK ÇÖREK OTUNDAN (Nigella Sativa) BİYOHİDROJEN ELDESİ VERİMLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Nesrin DURSUN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2018

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ANAEROBİK BİYOREAKTÖRLERDE ATIK ÇÖREK OTUNDAN (Nigella Sativa) BİYOHİDROJEN ELDESİ VERİMLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Nesrin DURSUN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2018

Dr. Öğr. Üyesi Hakki GÜLŞEN danışmanlığında, Nesrin DURSUN'un hazırladığı **"Anaerobik Biyoreaktörlerde Atık Çörek Otundan (Nigella Sativa) Biyohidrojen Eldesi Verimliliğinin Araştırılması"** konulu bu çalışma 21/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Hakki GÜLŞEN

Üye : Prof. Dr. Sinan UYANIK

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ayşegül DEMİR YETİŞ

Üye : Doç. Dr. Ayşe Dilek ATASOY

Üye : Doç. Dr. Edip AVŞAR

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Halil Murat ALĞIN
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma TÜBİTAK (Proje No: 116Y502) ve HÜBAK (Proje No: 17149) Tarafından Desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirilerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1. Biyokütle Kaynakları 2
1.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri 3
1.2.1. Biyolojik hidrojen üretim yöntemleri 6
1.2.1.1. Karanlık fermantasyon 8
1.2.1.2. Fotofermantasyon 9
1.2.1.3. Biyofotoliz 9
1.2.1.4. Hibrid sistem 10
1.3. Biyolojik Hidrojen Üretiminde Kullanılan Mikroorganizmalar 12
1.4. Biyolojik Hidrojen Üretimini Etkileyen Faktörler 12
1.5. Hidrojen Gazının Kullanım Alanları 16
1.6. Çörek Otu 17
1.6.1. Çörek Otu karakteristiği 19
1.6.2. Çörek Otunun kullanım alanları 19
1.7. Katı Maddelerden Yapılan Genel Ekstraksiyon Yöntemleri 20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 22
2.1. Sentetik Atıksular Kullanılarak Biyolojik Hidrojen Üretimi 22
2.2. Sentetik Olmayan Atıklar/Atıksular Kullanılarak Biyohidrojen Üretimi 24
2.2.1. Ön işlem uygulaması yapılmayan atıklar/atıksular ile karışık mikroorganizmalar kullanılarak biyohidrojen üretimi 24
2.2.2. Ön işlem uygulaması yapılmayan atıklar/atıksular ile belirli mikroorganizma türleri kullanılarak biyohidrojen üretimi 29
2.2.3. Ön işlem uygulaması yapılan atıklar/atıksular ile karışık mikroorganizmalar kullanılarak biyohidrojen üretimi 29
2.2.4. Ön işlem uygulaması yapılan atıklar/atıksular ile belirli mikroorganizma türleri kullanılarak biyohidrojen üretimi 32
3. MATERYAL ve YÖNTEM 37
3.1. Tam Karıştırmalı Tank Reaktör 1 (TKTR-1) 40
3.2. Tam Karıştırmalı Tank Reaktör 2 (TKTR-2) 45
3.3. Akışkan Yataklı Reaktör 1 (AYR-1) 49
3.4. Akışkan Yataklı Reaktör 2 (AYR-2) 53
3.5. Kesikli Reaktörler 57
3.6. Analitik Yöntemler 58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 59
4.1. Tam Karıştırmalı Tank Reaktör 1 (TKTR-1) 59
4.1.1. pH ve hidrolik bekletme süresinin gaz üretimine etkisi 59
4.2. Tam Karıştırmalı Tank Reaktör 2 (TKTR-2) 65
4.2.1. Organik yükleme oranı, pH ve hidrolik bekletme süresinin gaz üretimine etkisi 65
4.3. Akışkan Yataklı Reaktör 1 (AYR-1) 71
4.3.1. pH ve hidrolik bekletme süresinin gaz üretimine etkisi 71
4.4. Akışkan Yataklı Reaktör 2 (AYR-2) 77
4.4.1. Organik yükleme oranı, pH ve hidrolik bekletme süresinin gaz üretimine etkisi 77
4.5. Kesikli Reaktörler 84
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 93
5.1. Sonuçlar 93
5.2. Öneriler 94

KAYNAKLAR 96
ÖZGEÇMİŞ 103
EKLER 106

ÖZET

Doktora Tezi

ANAEROBİK BİYOREAKTÖRLERDE ATIK ÇÖREK OTUNDAN (Nigella Sativa) BİYOHİDROJEN ELDESİ VERİMLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Nesrin DURSUN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hakki GÜLŞEN
Yıl: 2018, Sayfa: 107

Dünya nüfusunun hızla artması, küresel enerji talebini arttırmıştır. Bu durum kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtların aşırı kullanımına, dolayısıyla yenilenemez enerji kaynakları olmasıyla hızlıca tükenmesine ve çevre kirliliğine neden olmuştur. Bu gibi nedenler, yenilenebilir enerji kaynaklarına önem verilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının önemli avantajları arasında; sürdürülebilirliği, çevresel olumsuz etkilerinin fosil yakıtlara göre az olması ve pek çok ülkede kolaylıkla bulunabilmesi sayılabilir. Bu kaynaklardan biri olan hidrojen, doğada bileşik olarak bulunduğundan şeker kamışı sapı, pirinç samanı, mutfak atıkları gibi farklı ham maddelerden üretilmektedir. Hidrojen yakıt türleri ile kıyaslandığında birim kütle başına en yüksek değerde enerji içeriğine sahiptir. Hidrojenin 1 kilogramı; petrolün 2,8 kilogramı veya doğalgazın 2,1 kilogramının sahip olduğu enerji ile eşdeğerdir.

Bu çalışmada; soğuk pres çörek otu yağı üretimi yapan üreticilerin, çöpe atmak üzere oldukları atık çörek otu kullanılarak karanlık fermantasyon ile biyolojik hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. Atık çörek otu ile biyolojik hidrojen üretiminde, optimum organik yükleme oranı, pH ve hidrolik bekletme süresinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, kesikli ve sürekli kesikli beslemeli reaktörlerde herhangi bir ön işlem uygulanmamış atık çörek otu ile atık çörek otuna ön işlemin uygulandığı dekoksiyon ekstraksiyon yöntemiyle elde edilmiş atık çörek otu ekstraktı farklı organik yükleme oranları ve pH'da araştırılmıştır. Aşı (çamur) olarak karışık bakteri kültürü tercih edilmiş ve çamur ısıl ön işlem uygulanarak kullanılmıştır. Reaktörler, 35-37 ^{0}C sıcaklığın sabit tutulduğu karanlık reaktör odasında işletilmiştir.

Bu araştırmada, çörek otu yağı üreticilerinin çörek otu yağını elde ettikten sonra, çöpe atmak üzere oldukları çörek otu atığı karanlık fermantasyon ile biyohidrojen üretimi için tam karıştırmalı tank reaktör, akışkan yataklı kolon reaktör ve kesikli reaktörlerde denenmiştir. Atık çörek otu; biyolojik olarak parçalanabilir olması, temin edilebilirliğinin kolay olması, karbonhidrat içeriğinin yüksek olması ve toksik olmaması gibi avantajlara sahiptir. Ancak, ön işlemin uygulanmadan kullanıldığı sürekli kesikli beslemeli reaktörlerde, reaktör işletiminde pompaların verimli çalışmasını engelleyebilme ihtimalinin olması, atık çörek otunun kullanımında bir dezavantaj oluşturabilmektedir.

Bu araştırmada, sürekli kesikli beslemeli reaktörler kurularak bu reaktörlerde pH ve organik yükleme oranında değişiklik yapılmadan önce, yapılması planlanan değişikliğin reaktör performasına etkisini ön görebilmek için kesikli reaktörler kurularak işletilmiştir. Ön işlem uygulanmamış atığın kullanıldığı tam karıştırmalı tank reaktör 1 (TKTR-1) ve akışkan yataklı kolon reaktör 1 (AYR-1)'de maksimum hidrojen sırasıyla 25,3 ve 11,1 mL/gün olarak tespit edilmiştir. Atığa dekoksiyon ekstraksiyon ön işleminin uygulanarak, atık ekstraktının kullanıldığı tam karıştırmalı tank reaktör 2 (TKTR-2) ve akışkan yataklı kolon reaktör 2 (AYR-2)'de ise maksimum hidrojen sırasıyla 20,8 ve 7,6 mL/gün olarak belirlenmiştir. Reaktör tiplerine göre atığa ön işlem uygulanmamış/uygulanmış olması açısından değerlendirildiğinde, ön işlem uygulanmamış atıktan daha iyi hidrojen üretim performansı olduğu kanısına varılmıştır.

Sürekli kesikli beslemeli reaktörlerin tamamında hidrojen üretimi tespit edilmiş olup, ön işlem uygulanmamış atığın kullanıldığı reaktörlerde optimum pH 5.0 ve atığa ön işlemin uygulanmış olduğu reaktörlerde ise optimum pH 4.0 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, literatüre göre biyohidrojen üretim araştırmalarında daha önce denenmemiş olan atık çörek otunun, biyolojik hidrojen üretimi için başarı ile kullanılabileceği sonucuna varılmış ve araştırmada gerçek ölçekli proseslerin tasarımına yönelik veriler elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Biyohidrojen, karanlık fermantasyon, anaerobik biyoreaktör, atık çörek otu

ABSTRACT

PhD Thesis

RESEARCH OF THE EFFICIENCY OF BIOHYDROGEN GAIN FROM WASTE BLACK CUMIN (Nigella Sativa) IN ANAEROBIC BIOREACTORS

Nesrin DURSUN

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Superviser: Assist. Prof. Dr. Hakki GULSEN
Year: 2018, Page: 107

The rapid increase in the world population has increased the global energy demand. This has caused the excessive use of fossil fuels such as coal, oil and natural gas, leading to rapid depletion of non-renewable energy sources and environmental pollution. Due to these reasons, there emerged the need to give importance to renewable energy sources. Significant advantages of renewable energy sources include; sustainability, fewer negative effects on the environment compared to fossil fuels, and their availability in many countries. Among these sources, hydrogen is produced from different raw materials, such as sugar cane stalk, rice straw and kitchen wastes since it is found in nature as a compound. When compared with the types of fuel, hydrogen comes to the front with its highest value of energy content per unit mass. The energy value of 1 kilo of hydrogen is equivalent to the energy value of 2.8 kilos of oil or 2.1 kilos of natural gas.

In this study, waste black cumin that were about to be thrown away by the producers of cold pressed black cumin oil, were used to discover their potential of biological hydrogen production by dark fermentation method. The aim of the study was to determine the optimum organic loading rate, pH and hydraulic retention time in the production of biological hydrogen from waste black cumin. For this purpose, waste black cumin that weren't subjected to pre-treatment and black cumin extract obtained by the decoction extraction method in which the waste black cumin were subjected to pre-treatment, were investigated with respect to different organic loading rates and pH. Mixed bacterial culture was preferred as the vaccine (sludge) and the sludge was used after pre-treatment with heat. Reactors were operated in the dark reactor chamber kept at a fixed temperature between 35-37 ˚C.

In this research, the waste black cumin that were about to be thrown away by black cumin oil producers after the obtainment of the oil, were experimented at completely stirred tank reactors, fluidized bed column reactors and batch reactors for biohydrogen production by dark fermentation method. Waste black cumin have certain advantages. They are biodegradable, easy to obtain, non-toxic and they have a high carbohydrate content. However, in continuous feed batch reactors that are used without pre-treatment, the possibility of preventing the efficient operation of the pumps in the reactor operation may be a disadvantage in the use of waste black cumin.

In this research, continuous feed batch reactors were installed and operated in order to predict the effect of the planned change on reactor performance before the changes in pH and organic loading rate were made in these reactors. In the case of completely stirred tank reactor 1 (TKTR-1) and fluidized bed column reactor 1 (AYR-1) where non-pretreated waste were used, the maximum hydrogen was determined to be 25,3 and 11,1 mL /day, respectively. Waste were subjected to a pre-treatment of decoction extraction, in tank reactor 2 (TKTR-2) and the fluidized-bed column reactor 2 (AYR-2) where the waste extract was used, maximum hydrogen value was determined to be 20,8 and 7,6 mL /day, respectively. When reactor types were assessed depending on whether the waste were pretreated or not, it was figured out that non-pretreated waste exhibited a better hydrogen production performance.

Hydrogen production was detected in all continuous feed batch reactors, with optimum pH 5.0 in reactors using non-pretreated waste and optimum pH 4.0 in reactors using pretreated waste.

Finally, it was concluded that waste black cumin which, according to literature, hadn't been tried previously in biohydrogen production research, could be successfully used in biohydrogen production and data for the design of the real scale processes were obtained in the research.

KEY WORDS: Biohydrogen, dark fermentation, anaerobic bioreactor, waste black cumin

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam sürecinde değerli katkılarını esirgemeyen saygı değer danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Hakki GÜLŞEN'e; tez izleme komite üyesi hocalarım, sayın Prof. Dr. Sinan UYANIK ve Dr. Öğr. Üyesi Ayşegül DEMİR YETİŞ'e değerli yönlendirmelerinden dolayı teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan babam Eyüp DURSUN, annem Zeliha DURSUN, kardeşlerim Metin DURSUN ve Mikail DURSUN olmak üzere tüm sevdiklerime teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmasını finansal olarak destekleyen TÜBİTAK'a (Proje No: 116Y502) ve HÜBAK'a (Proje No: 17149) teşekkür ederim.

Tez çalışmasına teknik destek sağlayan Harran Üniversitesi HÜBTAM müdürü Prof. Dr. Salih AYDEMİR'e ve Kimyager Hamza ADIGÜZEL'e; Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlilerine; her türlü manevi desteklerinden dolayı arkadaşlarım Çevre Mühendisi Esra DÜZENLİ ve Öğr. Gör. Emine AYTAR'a teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Uzay araçlarında yakıt olarak hidrojen kullanımı 1
Şekil 1.2. Biyokütle kaynakları 3
Şekil 1.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri 5
Şekil 1.4. Anaerobik fermantasyon aşamaları 7
Şekil 1.5. Karanlık Fermantasyon 8
Şekil 1.6. Fotofermantasyon 9
Şekil 1.7. Anaerobik parçalanma prosesinde sıcaklık aralıkları 15
Şekil 1.8. Çörek otu bitkisi 18
Şekil 1.9. Kullanıma hazır çörek otu 18
Şekil 2.1. Sentetik atıksulara ve sentetik olmayan atık/atıksulara ön işlem uygulanıp uygulanmaması durumuna göre biyokütlenin sınıflandırılması 22
Şekil 3.1. Araştırmada kullanılan tam karıştırmalı tank reaktörlerin şematik gösterimi 38
Şekil 3.2. Araştırmada kullanılan akışkan yataklı kolon reaktörlerin şematik gösterimi 38
Şekil 3.3. Biyoreaktörlerin işletildiği sıcaklık kontrollü karanlık reaktör odası 39
Şekil 3.4. Dört biyoreaktör besin tankının muhafaza edildiği +4 ºC'de çalıştırılan buzdolabı 39
Şekil 3.5. Atık çörek otunu homojen partikül boyutuna dönüştüren öğütücü sistem 40
Şekil 3.6. Atık çörek otu ve aktif karbon ile doldurulmuş tam karıştırmalı tank reaktör 1 (TKTR-1)'e ait fotoğraf 42
Şekil 3.7. Atık çörek otunun ekstrakte edilerek ekstrakt sıvısı ile beslendiği ve sadece aktif karbon ile doldurulmuş tam karıştırmalı tank reaktör 2 (TKTR-2)'e ait fotoğraf 46
Şekil 3.8. Atık çörek otu ve aktif karbon ile doldurulmuş akışkan yataklı reaktör 1 (AYR-1)'e ait fotoğraf 50
Şekil 3.9. Atık çörek otunun ekstrakte edilerek ekstrakt sıvısı ile beslendiği ve sadece aktif karbon ile doldurulmuş akışkan yataklı reaktör 2 (AYR-2)'e ait fotoğraf 54
Şekil 3.10. 120 mL hacimli kesikli reaktör 57
Şekil 3.11. 120 mL hacimli kesikli reaktörlerin karışımını sağlayan çalkalayıcı inkübatör 58
Şekil 4.1. Tam karıştırmalı tank reaktör 1'de hidrojen gazı üretiminin farklı işletim periyotlarındaki değişimi 62
Şekil 4.2. Tam karıştırmalı tank reaktör 1'de KOI konsantrasyonunun değişimi 63
Şekil 4.3. Tam karıştırmalı tank reaktör 1'de araştırılmış HBS ve pH 63
Şekil 4.4. Tam karıştırmalı tank reaktör 2'de hidrojen gazı üretiminin farklı işletim periyotlarındaki değişimi 68
Şekil 4.5. Tam karıştırmalı tank reaktör 2'de KOI konsantrasyonunun değişimi 68
Şekil 4.6. Tam karıştırmalı tank reaktör 2'de araştırılmış HBS ve pH 69
Şekil 4.7. Akışkan yataklı reaktör 1'de hidrojen gazı üretiminin farklı işletim periyotlarındaki değişimi 74
Şekil 4.8. Akışkan yataklı reaktör 1'de KOI konsantrasyonunun değişimi 74
Şekil 4.9. Akışkan yataklı reaktör 1'de araştırılmış HBS ve pH 75
Şekil 4.10. Akışkan yataklı reaktör 2'de hidrojen gazı üretiminin farklı işletim periyotlarındaki değişimi 79
Şekil 4.11. Akışkan yataklı reaktör 2'de KOI konsantrasyonunun değişimi 79
Şekil 4.12. Akışkan yataklı reaktör 2'de araştırılmış HBS ve pH 80
Şekil 4.13. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otundan r1-1 (A), r1-2 (B), r1-3 (C) reaktörlerinde pH 5.0 ve farklı organik yükleme oranlarında biyohidrojen üretimi 85
Şekil 4.14. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otundan r3-1 (A), r3-2 (B), r3-3 (C) reaktörlerinde pH 4.0 ve farklı organik yükleme oranlarında biyohidrojen üretimi 86
Şekil 4.15. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otundan r4-1 (A), r4-2 (B), r4-3 (C) reaktörlerinde pH 6.0 ve farklı organik yükleme oranlarında biyohidrojen üretimi 87
Şekil 4.16. Ön işlem uygulanmış atık çörek otundan (ekstrakt sıvısının kullanıldığı) r2-1 (A), r2-2 (B), r2-3 (C) reaktörlerinde pH 5.0 ve farklı organik yükleme oranlarında biyohidrojen üretimi 89
Şekil Ek 1.1. Piklerin geliş zamanlaması birbirine çok yakın olan kalibrasyon örneği numuneler 106
Şekil Ek 1.2. Kalibrasyon grafiği 107

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Biyohidrojen üretimi proses reaksiyonları, avantajları ve dezavantajları..... 11
Çizelge 2.1. Ön işlem uygulanıp uygulanmaması ve kullanılan atık/atıksu tiplerine göre bazı araştırmalar..... 34
Çizelge 3.1. Çalışmada kurulmuş sürekli kesikli beslemeli biyoreaktörlerin özellikleri 37
Çizelge 3.2. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otu ve aktif karbon ile doldurulmuş tam karıştırmalı tank reaktör 1'e ait işletme koşulları..... 44
Çizelge 3.3. Çörek otu atığı ekstrakt sıvısıyla beslenmiş, sadece aktif karbon ile doldurulmuş tam karıştırmalı tank reaktör 2'e ait işletme koşulları..... 48
Çizelge 3.4. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otu ve aktif karbon ile doldurulmuş akışkan yataklı reaktör 1'e ait işletme koşulları..... 52
Çizelge 3.5. Çörek otu atığı ekstrakt sıvısıyla beslenmiş, sadece aktif karbon ile doldurulmuş akışkan yataklı reaktör 2'e ait işletme koşulları..... 56
Çizelge 4.1. Çörek otuna ön işlem uygulanma durumu ve reaktör tiplerine göre belirlenmiş en yüksek hidrojen üretim oranları..... 83

SİMGELER DİZİNİ

KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
HBS	Hidrolik Bekletme Süresi

1. GİRİŞ

Dünyada kullanımı devam eden fosil yakıtlar kömür, odun, petrol ve doğalgaz olarak sıralanabilir. Enerji ihtiyacımızın hemen hemen tamamı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu fosil yakıtların oksijen gazı ile birleşerek yandıktan sonra çıkardığı SOx, NOx, COx gibi zehirli gazlar kirliliğe neden olmaktadır. Atmosfere yayılan bu zehirli gazlar canlıların soluması ve sera etkisi ile dünyanın ısınması, buzulların erimesi, sellerin olması, iklimlerin değişmesi gibi olumsuz etkilere neden olmaktadır. Fosil yakıtların tükenmesi ve çevreyi kirletmesi hem dünyada hem de ülkemizde önemli bir problem olmaya başlamıştır. Fosil enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve gelişmiş ülkelerin tarıma dayanan biyoetanol, biyodizel ve biyohidrojen gibi alternatif enerji kaynaklarına yöneldiği göz önünde bulundurulduğunda, ülkemizin de alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanılması hususunda gerekli çalışmaları tamamlayarak bir an evvel uygulamaya geçirmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarından hidrojen enerjisi özel bir yere sahiptir. Taşınması, depolanması ve tüketilmesi sahasında fosil yakıtlarla benzer özellikler göstermesi nedeniyle mevcut enerji altyapısında değişikliklerle kolayca adaptasyon imkânı vardır. Ayrıca, sanayide çeşitli hidrojenasyon reaksiyonlarda ve Şekil 1.1'de görüldüğü üzere uzay araçlarında (URL-1) kullanılan tek yakıt olması hidrojeni teknik ve bilimsel bakımdan önemli bir yakıt yapmaktadır. Yanma ürününün; fosil yakıtlarda zehirli gazlar olması, hidrojen gazında ise su olması hidrojen gazını yakıt olarak tercih etmeyi daha cazip hale getirmektedir.

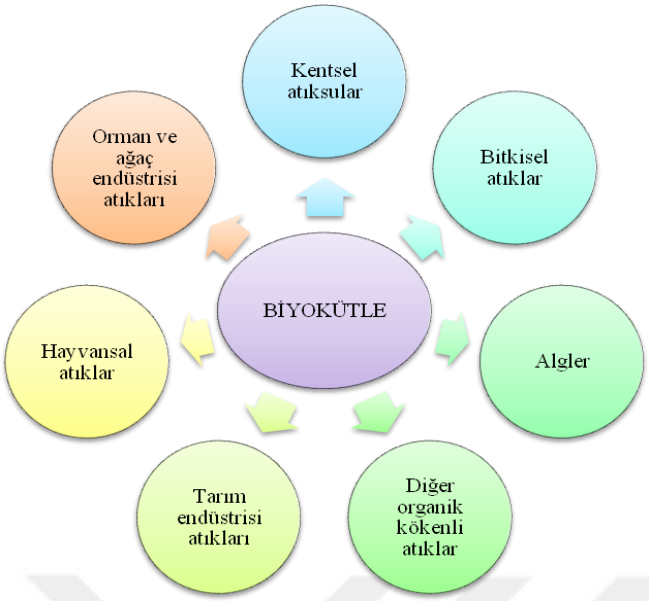


Şekil 1.1. Uzay araçlarında yakıt olarak hidrojen kullanımı (URL-1)

Dünya nüfusunda artışa bağlı olarak gelecek yıllarda enerji talebinin önemli ölçüde artması beklenmektedir. Bununla birlikte, enerji arzı olan fosil yakıtlar gün geçtikçe tükenmekte ve fosil yakıtların yanmasıyla üretilen sera gazlarının neden olduğu küresel iklim değişiklikleri önem kazanmaktadır. Bu nedenle, artan enerji talebini karşılamak için temiz enerji alternatiflerine odaklanma ihtiyacı artmaktadır. Hidrojen, tüm konvansiyonel yakıtların ağırlığı başına en yüksek spesifik enerji içeriğine sahiptir ve evrende en fazla miktarda bulunan elementtir. Atmosferde yaklaşık % 0.07 hidrojen, toprak yüzeyinde ise yaklaşık % 0.14 hidrojen bulunmaktadır. Hidrojen, en hafif elementtir. 1 L hidrojen kütlesi 0.09 g, buna karşın 1 L hava kütlesi yaklaşık 1.2 g'dır. Hidrojen, sadece yanma sırasında su ürettiği için geleceğin enerji taşıyıcısı olarak öngörülmektedir. Ayrıca, hidrokarbonların 2.75 katı kadar yüksek bir enerji içeriğiyle (123 kJ / g) çevresel ve ekonomik açıdan ideal bir enerji taşıyıcısıdır. Çeşitli birincil enerji kaynakları ve farklı üretim teknolojileri ile üretilebilir. Hidrojen üretim teknolojileri arasında biyohidrojen üretimi, ortam sıcaklığında gerçekleştiğinden en sürdürülebilir yöntemdir ve bu nedenle sadece düşük bir enerji girişi gerektirir. Ayrıca, farklı organik atıklar kullanılabileceğinden, hidrojen üretimi ile atıklar değerlendirilmiş olur (Das ve Veziroğlu, 2001; Adessi ve ve Philippis, 2014; Keskin ve Hallenbeck, 2012).

1.1. Biyokütle Kaynakları

Orman biyokütlesi (odun yongaları, kütük tortuları, inceltme artıkları vs.), tarımdan elde edilen biyokütle (hububat hasılatı, mahsul tortuları vs.), bitkisel atıklar (buğday kepeği, saman vs.), kentsel atık ve atıksular, enerji bitkileri (söğüt, kamış çimenleri, silajlık mısır, çim silajı, kavak, çınar, ayçiçeği vs.), mikroorganizmalar (yeşil algler, fotosentetik bakteriler vs.) ve hayvansal atıklar (sıvı ve katı formlarda) biyokütle enerji kaynakları olarak sıralanabilir (Scarlat ve ark., 2011; Long ve ark., 2013). Biyokütle kaynakları Şekil 1.2'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.2. Biyokütle kaynakları

1.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Enerji tüketimi olan bütün alanlarda (evlerde, fabrikalarda, otomobillerde, uçaklarda, roketlerde vs.) hidrojen enerjisini kullanabilmek mümkündür. Fosil yakıtlar yer kabuğunda sabit olmamakla birlikte yenilenmemektedir. Geleceğimizi her geçen gün tükenen fosil yakıtlara güvenerek planlamamız yanlış bir tutum olacaktır. Ünlü bilim adamı Nikola Tesla bu durumun önemini vurgulamak için "Eğer güç elde etmek için yakıt kullanırsak, sermayemizden yeriz ve onu hızla tüketiriz. Bu yöntem barbarca ve boş yere müsrifçedir ve sonraki nesillerin çıkarı için durmamız gerekir" demiştir. Bu nedenle, tükenmesi mümkün olmayan çevre dostu yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili çalışmalara ağırlık verilmelidir. Bu kapsamda, endüstriyel atıklardan hidrojen üretimi üzerine çalışmalar son yıllarda artmaya başlamıştır.

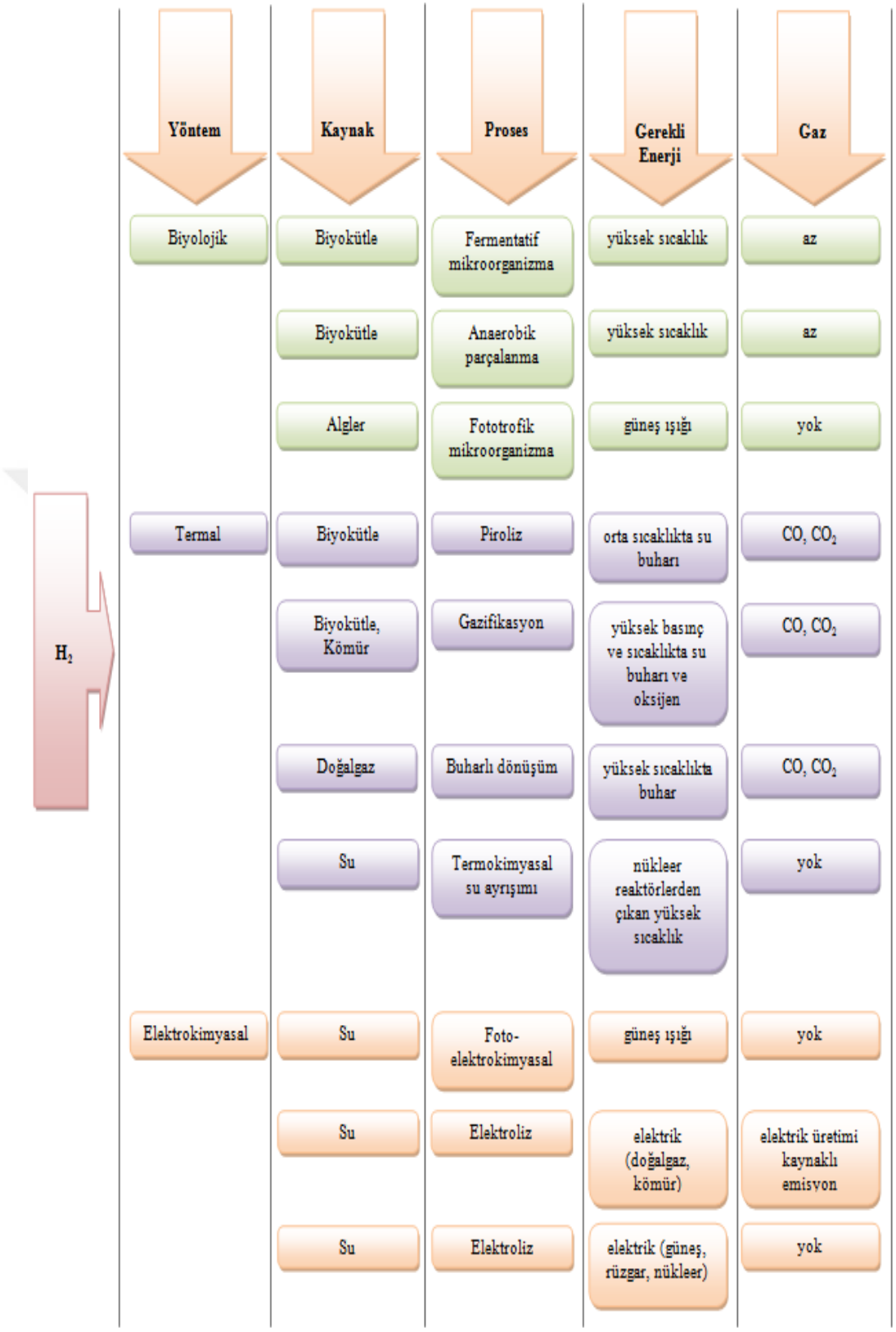
Hidrojen üretimi için kullanılan teknolojiler üç gruba ayrılabilir (Erdener ve ark., 2013);

1. Biyolojik yöntemler: foto-biyolojik mikroorganizmalar, foto-fermantatif mikroorganizmalar ve karanlık fermantasyon

2. Termal yöntemler: buharlı dönüşüm, gazifikasyon, termokimyasal su ayrışması ve piroliz
3. Elektrokimyasal yöntemler: rüzgar-güneş-kömür-doğalgaz elektrolizi ve fotoelektrokimyasal

Hidrojen üretim yöntemleri, biyolojik ve kimyasal (termokimyasal ve elektrokimyasal) yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Termal ve elektrokimyasal yöntemler pahalı uygulamalar olup her zaman çevre dostu değildir. Buna karşılık, biyolojik hidrojen üretim yöntemleri uygun basınç ve sıcaklıkta gerçekleştiğinde daha az enerji gereksinimi gerektirir. Ayrıca, biyohidrojen üretim proseslerinde farklı atık maddeler kullanılarak atıklardan enerji eldesine katkıda bulunulmaktadır (Dhar ve ark., 2015).

Hidrojen üretiminin yöntem, kaynak, proses, gerekli enerji ve emisyon olarak değerlendirildiği akım şeması Şekil 1.3'de verilmiştir (Erdener ve ark., 2013).



Şekil 1.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri (Erdener ve ark., 2013)

1.2.1. Biyolojik hidrojen üretim yöntemleri

Biyolojik hidrojen üretim prosesleri diğer hidrojen üretim proseslerindeki bir dizi dezavantajı ortadan kaldıran temiz, sürdürülebilir, ucuz ve işletimi kolay proseslerdir. Ayrıca, biyohidrojen üretim prosesi organik atıkların kullanılması nedeniyle de avantajlıdır. Bu proseslerin en avantajlı metodu olan karanlık fermantasyon enerji kaynağı olarak güneş ışığı veya suni ışık gerektirmemesi nedeniyle biyohidrojen üretim yöntemleri arasında kullanılabilecek en etkili prosestir. Bütün bu avantajlarına rağmen, karanlık fermantasyon ile biyohidrojen üretimi üzerine yeterli çalışma mevcut değildir.

Biyolojik hidrojen üretimi, spesifik bakteri türlerinin herhangi ön işlem uygulanmadan kullanılması ile yada karışık kültüre ısıl ön işlem uygulanarak kullanılması ile gerçekleştirilir. Karışık kültürün kullanıldığı anaerobik fermantasyon aşamalarında metanojenez aşamasının inhibe edilmesi ile biyolojik hidrojen üretimi meydana gelmektedir (Şekil 1.4) (Lam ve Lee, 2011). Karışık kültür için metanojenez aşamanın inhibe edilmesi yada tamamen yok edilmesi için literatüre göre proses aşılanmadan önce aşı çamura (bakteri) genel olarak 30-60 dakika süre ve 90-100 ^{0}C sıcaklık aralığında ısıl ön işlem uygulaması yapılmalıdır.

Anaerobik fermantasyonda, farklı anaerobik bakteriler ile çeşitli biyokimyasal reaksiyonlar gerçekleşerek ara ürünler (organik asitler, amonyak, hidrojen sülfür) oluşmakta ve son ürünler olarak H_2, CH_4, CO_2 oluşturmaktadır. Bu anaerobik parçalanma hidroliz ile başlayarak bunu asidojenez ve asetojenez takip etmekte ve metanojenez aşaması ile sonlanmaktadır. Hidroliz aşamasında, biyodegredasyonda önemli bir adım olan kompleks organik bileşikler çözünür ve hücre dışı enzimler tarafından daha küçük boyutlu organik bileşiklere (şekerler, alkoller, yağ asitleri ve amino asitler) dönüştürülür. Protein, karbonhidrat ve yağ kompleks organik bileşikleri denklem 1.1'e göre daha düşük moleküllere indirgenir (Janajreh ve ark., 2018).

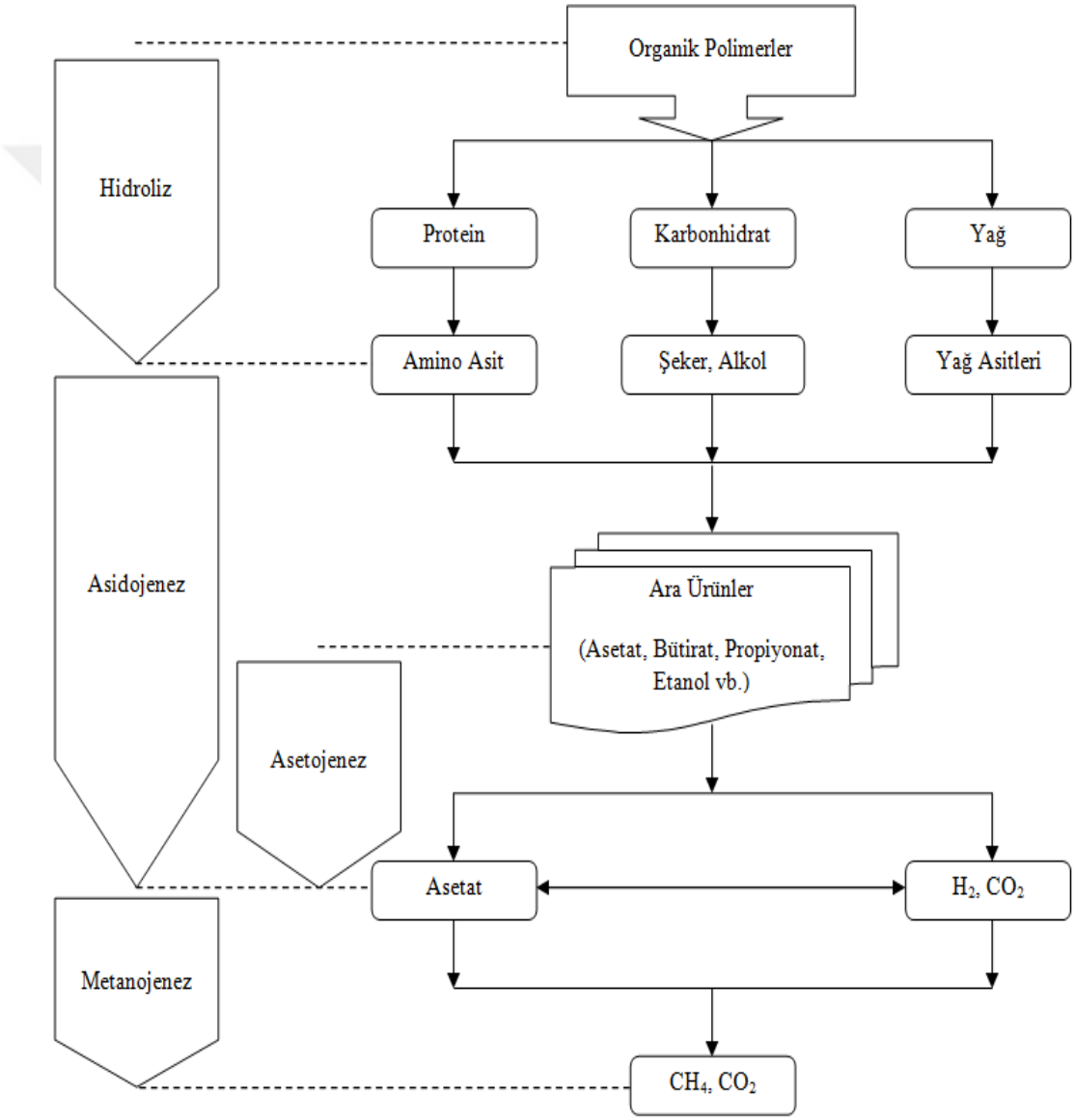
$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow n(C_6H_{12}O_6) \quad (1.1)$$

Organik asitler daha sonra aşağıda verilmiş olan denklem 1.2, denklem 1.3 ve denklem 1.4'e göre bütirik asit, propiyonik asit ve asetik asite parçalanır (Janajreh ve ark., 2018).

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3(CH_2)_2COOH$ (Bütirik Asit) + $2H_2$ + $2CO_2$ (1.2)

$C_6H_{12}O_6$ + $2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH$ (Propiyonik Asit) + $2H_2O$ (1.3)

$C_6H_{12}O_6$ + $2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$ (Asetik Asit) + $4H_2$ + CO_2 (1.4)



Şekil 1.4. Anaerobik fermantasyon aşamaları (Lam ve Lee, 2011)

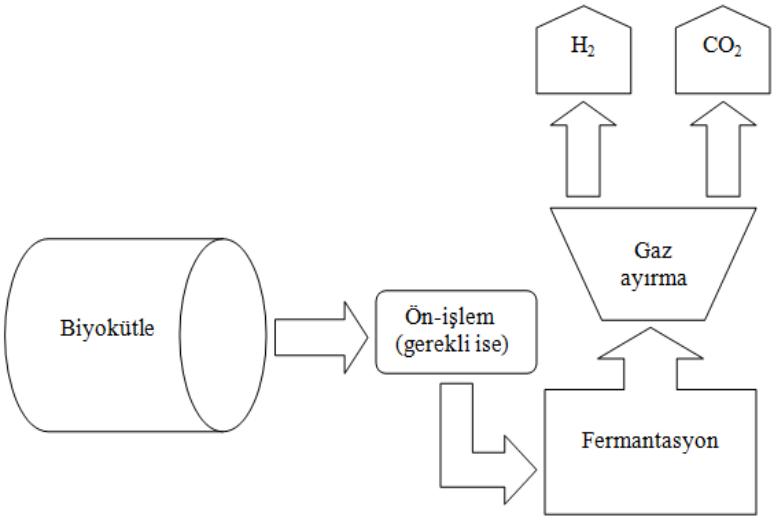
Denklem 1.5 ve denklem 1.6'ya göre bütirik ve propiyonik asit parçalanmasından sonra asidojenik aşamanın sonunda asetik asit oluşmakta olup, bu reaksiyonlar takiben asetojenez aşamanın başlangıcını göstermektedir (Janajreh ve ark., 2018).

$CH_3(CH_2)_2COOH$ (Bütirik Asit) + $2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$ (Asetik Asit) + $2H_2$ (1.5)

CH_3CH_2COOH (Propiyonik Asit) + $2H_2O \rightarrow CH_3COOH$ (Asetik Asit) + $3H_2 + CO_2$ (1.6)

1.2.1.1. Karanlık fermantasyon

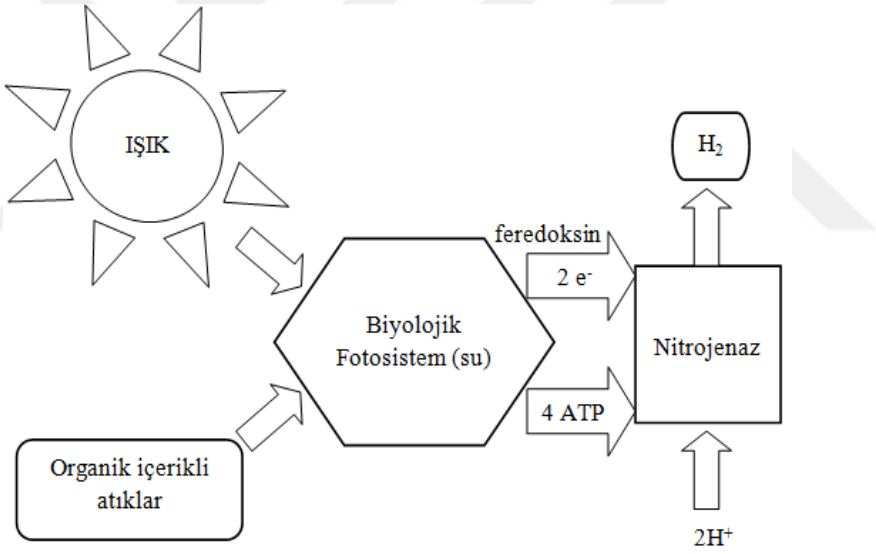
Karanlık fermantasyon proseslerinde genellikle anaerobik ve fakültatif anaerobik (*Enterobacter*) mikroorganizmalar kullanılmaktadır. Hidrojen üretimi, 30-80 ^{0}C gibi sıcaklık aralıklarında gerçekleşir. Karanlık fermantasyonda kullanılacak biyokütle; ucuz, erişilebilirliği kolay, biyolojik olarak parçalanabilirliği hızlı ve yüksek karbonhidrat içerikli (tarımsal kalıntılar, gıda atıkları vs.) özelliklerde olmalıdır. Glikoz, laktoz ve sukroz gibi basit ve biyolojik olarak kolayca parçalanabilen şekerler de düşünülebilir. Karanlık fermantasyonda elde edilen hidrojen miktarı; pH, organik yükleme oranı, hidrolik bekleme süresi ve sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır. Hidrojen üretiminde genel olarak 5.0-6.0 arası optimum pH aralığında çalışılmıştır (Bica´kova´ ve ark., 2012; Tanisho, 1998). Biyokütleden karanlık fermantasyon ile biyohidrojen üretimi akım şeması Şekil 1.5'te sunulmuştur (Hosseini ve Wahid, 2016).



Şekil 1.5. Karanlık Fermantasyon (Hosseini ve Wahid, 2016)

1.2.1.2. Fotofermantasyon

Fotofermantasyon, organik materyallerin veya biyokütlenin güneş enerjisi ile aynı anda kullanılarak fotosentetik bakteriler tarafından hidrojen ve karbondioksit haline dönüştürüldüğü anaerobik koşullarda gerçekleştirilen prosesler olup akım şeması Şekil 1.6'te verilmiştir. Fotofermantasyonda genel olarak, optimum sıcaklık 30-35 ^{0}C ve pH 7.0 olarak belirlenmiştir. Fototrofik bakteriler, fotosentez için gerekli olan organik ve inorganik elektron kaynağına gerek duymaktadır. Bu proses; kurutulmuş deniz yosunu, agarlar, gözenekli cam, poliüretan köpük vs. gibi birçok pahalı olmayan materyal ile çalışmaya uygundur. Bu yöntemin dezavantajları; başta güneş enerjisinin düşük dönüşüm verimi olmak üzere, yavaş olan organik asitlerin ve nitrojenaz enziminin sınırlı uygulanabilirliği olarak sıralanabilir (Bica´kova´ ve ark., 2012; Khanna ve Das, 2013).



Şekil 1.6. Fotofermantasyon (Hosseini ve Wahid, 2016; Rashid ve ark., 2013)

1.2.1.3. Biyofotoliz

Biyofotoliz, temiz enerji eldesi için sürdürülebilir ve çevre dostu proseslerdir. Siyanobakterler ve yeşil mikroalgler, belirli koşullar altında güneş ışığını kullanarak suyu moleküler hidrojen ve oksijene ayırmaktadır. Biyofotoliz, doğrudan ve dolaylı biyofotoliz olmak üzere ikiye ayrılabilir (Rahman ve ark., 2016).

Doğrudan biyofotoliz: Doğrudan biyofotoliz ile hidrojen üretiminde, güneş enerjisi ve yosunlar fotosentetik sistemde suyu kimyasal enerjiye dönüştürürken kullanılır. Doğrudan biyofotoliz yapan organizmalar yeşil yosunlardan *Chlamydomonas reinhadtii* ve siyanobakterilerden *Synechocystis*'dir. Bu proseslerde, oksijen içeriği, % 0.1'in altında tutulursa hidrojen üretimi başarılı olmaktadır. Bunun nedeni, hidrojenaz enziminin oksijen varlığına karşı çok hassas olmasıdır. Bu durum, yeşil alg olan *C. reinhardtii* gibi spesifik mikroorganizmalar kullanılarak aşılabilir. Kolay uygulanabilir olması ve pahalı olmaması bu proseslerin avantajlarıdır. Dezavantajı ise, düşük verimlilikte (yaklaşık % 5) olması ve ileri araştırmalar yapılması ile verimin % 15'e yükseltilebilmiş olmasıdır. Son zamanlarda, *Scenedesmus obliquus* gibi mikroorganizmaların mutantları mikroalglerden elde edilmiştir; mutantların oksijen varlığında bile daha verimli olduğu ve ayrıca hidrojen üretimini artırdığı belirlenmiştir (Bica´kova´ ve ark., 2012; Rahman ve ark., 2016).

Dolaylı biyofotoliz: Dolaylı biyofotoliz, su ile siyanobakteri ve mikroalgler kullanılarak fotosentez sisteminde güneş enerjisini kimyasal enerjiye yani hidrojene dönüştürmek için uygulanan iki basamaklı adımdır. İlk adım, karbonhidratça zengin biyokütleyi artırmak için fotosentez sistem aracılığıyla büyük miktarda biyokütle üretimidir. İkinci aşama ise, hidrojen üretilen fermantasyon prosesinde depolanmış karbonhidratça zengin biyokütle kullanımıdır (Rahman ve ark., 2016).

1.2.1.4. Hibrid sistem

Fermentatif ve fotofermantasyon proseslerini doğrudan ya da seri tip konfigürasyonda birleştiren karma sistemler olup hidrojen üretimi artırılabilir. *C.butyricum* bakterisi, karbonhidratları hidrojene dönüştürmektedir. Bu bakteri, ışık kullanmadan karbonhidratların parçalanması ile hidrojen üretmekte ve ortaya çıkan organik asitler fotofermantasyon bakterilerinin hidrojen üretimi için kaynak olabilmektedir (Kothari ve ark., 2012; Das ve Veziroğlu, 2001).

Biyolojik hidrojen üretim proseslerinin reaksiyonları, avantajları ve dezavantajları Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Biyohidrojen üretimi proses reaksiyonları, avantajları ve dezavantajları (Kothari ve ark., 2012; Khanna ve Das, 2013; Bica´kova´ ve ark., 2012)

Proses reaksiyonları ve kullanılan mikroorganizmalar	Avantajlar	Dezavantajlar
Karanlık Fermantasyon $C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CH_3COOH + 2\,CO_2 + 4\,H_2$ Fermentatif bakteri	• Işık olmadan hidrojen üretilebilir • Substrat olarak çeşitli karbon kaynakları (organik atıklar) kullanılabilir • Anaerobik proses olduğundan oksijen sınırlama problemi yoktur • Asetik, bütirik ve laktik asit gibi metabolitler üretilir	• Kısmen düşük hidrojen verimine ulaşılabilir • Verim arttıkça, proses çıkışının daha ileri arıtıma ihtiyacı vardır • Ürün gaz karışımı, ayrılması gereken CO_2 gazını içerir
Fotofermantasyon $CH_3COOH + 2\,H_2O + ışık \rightarrow 4\,H_2 + 2\,CO_2$ Mikroalgler	• Bu bakteriler tarafından geniş bir spektral ışık enerjisi kullanılabilir • Farklı atık maddeler kullanılabilir	• Işık dönüştürme verimliliği (% 1-5) çok düşüktür • Işık dağılımında homojen olmama
Doğrudan Biyofotoliz $2\,H_2O + ışık \rightarrow 2\,H_2 + O_2$ Mikroalgler	• Doğrudan sudan ve güneş ışığından hidrojen üretilebilir • Güneş enerjisi dönüşüm enerjisi; ağaçlar ve bitkiler ile karşılaştırıldığında 10 kat yüksektir	• Hidrojenaz enziminin oksijen duyarlılığı (oksijen sistem için zararlı) • Işığın yüksek yoğunlukta gerekliliği • Düşük ışık dönüşüm verimliliği
Dolaylı Biyofotoliz $6\,H_2O + 6\,CO_2 + ışık \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$ $C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,H_2 + 2\,CH_3COOH + 2\,CO_2$ $2\,CH_3COOH + 4\,H_2O + ışık \rightarrow 8\,H_2 + 4\,CO_2$ Toplam reaksiyon: $12\,H_2O + ışık \rightarrow 12\,H_2 + 6\,O_2$ Mikroalgler, siyanobakteriler	• Aktif rol alan mikroorganizmalar sudan hidrojen üretir • H_2 üretimini Nitrojenaz enzimi yapar	• Oksijen ile enzim inhibisyonu • H_2 uzaklaştıran enzim olan hidrojenaz giderilmeli • Genel olarak düşük üretim oranları ve verim
Hibrid Sistem I. aşama: $C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,CH_3COOH + 2\,CO_2 + 4\,H_2$ II. aşama: $CH_3COOH + 2\,H_2O + ışık \rightarrow 4\,H_2 + 2\,CO_2$	• Fermentatif bakteriler ve mikroalglerin seri olarak kullanılabilmesi	• Işık gerekliliği

1.3. Biyolojik Hidrojen Üretiminde Kullanılan Mikroorganizmalar

Biyohidrojen üretimi için kullanılan mikroorganizmalar: Fermentatif bakteriler (*Clostridium butyricum, Escherichia coli, Enterobacter aerogenes, E. cloacae, Magashaera elsdenii, C. pasteurianum, Citrobacter intermedius, Desulfovibrio vulgaris*); Algler (*Scenedesmus obliquus, Chlamydomonas reinhardii, C. moewusii*); Non-heterosist Siyanobakteri (*Synechococcus sp., Aphanothece halophytico, Oscillotoria Miami BG7, Mastidocladus laminosus, Plectonema boryanum, O. limnetica, Phormidium valderianum*); Heterosist Siyanobakteri (*Anabaena CA, Anabaena azollae, Nostoc muscorum, N. spongiaeforme, A. cylindrica, A. variabilis, Westiellopsis prolifica*) olarak sıralanabilir (Das ve Veziroğlu, 2001). Bu bakterilerin zorunlu anaerob (*Clostridia, Methylotrophs, Rumen bacteria, Methanogenic bacteria, Archaea*), fakültatif anaerob (*Escherichia coli, Enterobacter, Citrobacter*) ve hatta aerob (*Alcaligenes, Bacillus*) olan türleri vardır. Hidrojen üreten bakteriler arasında *Clostridium sp.* ve *Enterobacter* en çok çalışılan bakteriyel suş olmuştur (Kothari ve ark., 2012).

Biyohidrojen üretim çalışmalarında ekonomik nedenler, sterilizasyon ve saf türlerle çalışmanın zor olması gibi nedenler dolayısıyla, genel olarak farklı kaynaklardan (kompost, toprak, anaerobik arıtma çamuru, kentsel kanalizasyon çamuru) alınmış olan karışık konsorsiyum en sık kullanılan aşı tipi olmuştur.

1.4. Biyolojik Hidrojen Üretimini Etkileyen Faktörler

Nütrient miktarı (besleme çözeltisindeki nütrientlerin yüksek yada düşük miktarlarda olması), biyolojik aktivitenin azalması, substratın karakteristik yapısı, karışık kültür çeşitliliğindeki baskın türlerin varlığı gibi faktörler hidrojen üretim verimliliğini düşürmekte yada artırmaktadır. Biyolojik hidrojen üretimini etkileyen faktörler aşağıda sunulmuştur.

Substrat Kaynakları

Hidrojen üretimi için genel olarak yüksek miktarda karbonhidrat içeriği olan atık ve atıksular kullanılmaktadır. Gıda endüstrisi (yiyecek ve içecek endüstrisi) atık ve atıksuları, hayvansal atıklar, tarımsal artıklar, süt, nişasta işleme, şeker, meyve

işleme atıkları vs. gibi bazı substrat kaynakları hidrojen gazı üretimi için değerlendirilebilecek kaynaklar olarak sıralanabilir (Kothari ve ark., 2012).

Hidrojen Üreten Bakteriler

Substrat kaynağının hidrojene fermentatif dönüşümü genellikle karmaşık bir dizi biyokimyasal/metabolik reaksiyonlarla ve çeşitli spesifik (*Clostridium sp., Enterobacter*) mikroorganizma grubu tarafından gerçekleştirilir. Bu nedenle, ölçeklenmeden önce önemli bir optimizasyon gerektirmektedir. Saf kültürlerden ayrı olarak, çeşitli karışık mikro-flora da hidrojen üretimi için kullanılmıştır (Kothari ve ark., 2012).

Biyoreaktör Tipleri ve İşletimi

Biyohidrojen üretimi alanındaki çalışmalarda, ekonomik avantajlar ve verimlilik nedeniyle genellikle basit seri reaktörler tercih edilmiştir. Biyohidrojen üretiminde kullanılan biyoreaktörler besleme akımındaki sürekliliğe göre (i) kesikli ve (ii) sürekli beslemeli biyoreaktörler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Bu biyoreaktör tiplerinden çoğunlukla sürekli karıştırmalı biyoreaktörler kullanılmıştır. Basit işletim ve verimli kontrol için ise kesikli reaktörler kullanılmıştır. Sürekli biyoreaktörlerde proses seçimine göre; immobilize biyorektörler ve askıda büyüme olan biyoreaktörler olmak üzere iki tip biyoreaktör tipi geliştirilmiştir (Kothari ve ark., 2012; Khanna ve Das, 2013):

(a) İmmobilize biyoreaktörler; dolgu malzemesinin çıkış bölmesine geçme ihtimali düşük olan reaktör tipleri olup bu reaktörlerde dolgu malzemesi olarak çamur, aktif karbon, kum, taş, seramik ve plastik kullanımı yaygındır. Bu reaktör tipleri;

- Anaerobik akışkan yataklı reaktör,
- Yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör,
- Sabit yataklı biyoreaktör,

olarak sıralanabilir.

(b) Askıda büyüme olan biyoreaktörler; yüksek substrat içeren ham maddeler için yaygın olarak tercih edilmektedir. Reaktör içeriğinde bulunan malzemelerin, çıkış

bölmesine geçme ihtimalinin olması bu reaktör tiplerinde dezavantaj oluşturmaktadır. Bu reaktör tipleri;

- Sürekli karıştırmalı tank reaktör,
- Anaerobik membran reaktör,

olarak sıralanabilir.

pH

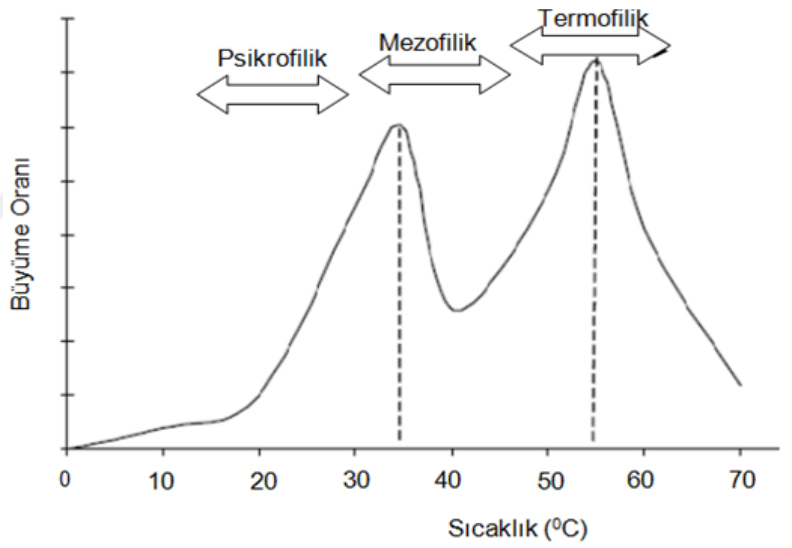
pH, hidrojenaz enzim(ler)inin yanı sıra karışık bir kültürdeki baskın türlerin aktivitesini önemli ölçüde etkilediği için hidrojen fermantasyonunun sonucunu etkileyen önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir. Optimal başlangıç pH değerleri, besleme stoğuna ve mikrobiyal popülasyonun bileşimine bağlı olarak geniş ölçüde değişebilir. Hidrojenik olmayan mekanizmalarda pH, metanojen büyümesini belirgin bir şekilde etkilemekte ve sınırlamaktadır. Bazı araştırmalarda, pH değerinin 4.5'in altında olmasının hidrojen oksitleyici metanojenler ve granül-çamurun adaptasyonunu önemli ölçüde ortadan kaldırdığı bildirmiştir (Sivagurunathan ve ark., 2016).

Hidrolik Bekletme Süresi (HBS)

Hidrolik bekletme süresi, reaktörlerin hidrojen üretim hızını ve işletimsel davranımını etkileyen önemli bir reaktör kontrol parametresidir. Substrat konsantrasyonunu sabit tutarak hidrolik bekletme süresini azaltmak, hidrojen üretmeyen bakterileri yıkamak ve aynı zamanda geleneksel sürekli sistemlerde kararlı hidrojen üreten mikrobiyal komüniteyi geliştirmek için etkili bir stratejidir. Genellikle, hidrojen üreten *Clostridium sp.* gibi spesifik bakteriler kısa hidrolik bekletme sürelerinde verimlidir. Hidrolik bekletme süresinin kısa tutulması ile, metan üretimi yapan yararlı olmayan bakteriler yıkama etkisi sayesinde hidrojen üreten bakteriler ile rekabet edememektedir. Böylece, hidrojen üretiminde dirençli mikroorganizmalar daha uzun vadede zenginleştirilebilir ve sürdürülebilir (Sivagurunathan ve ark., 2016). Ayrıca HBS, substrat kaynağının sıvı ve katı olmasına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Sıcaklık

Sıcaklık, sürekli beslemeli biyohidrojen reaktörleri işletiminde hayati öneme sahip bir faktördür. Bu faktör, hidrojen oluşumu için en önemli biyokatalizör olan hidrojenazlar gibi esansiyel enzimlerin aktivitesini potansiyel olarak değiştirmektedir. Bu nedenle, sıcaklığın hidrojen üreten bakterilerin davranışları üzerinde belirgin bir etkisi olduğu söylenebilir. Biyohidrojen üretim teknolojilerinin çoğu, farklı sıcaklık rejimleri altında çalıştırılabilir (Şekil 1.7) (Azbar ve ark., 2013). Hidrojen üretimini gerçekleştirmek için kullanılacak biyoreaktörlerde, biyokütleye göre mezofilik veya termofilik sıcaklık gibi farklı sıcaklık fizibilitelerini değerlendirmek faydalı olabilir. Yüksek sıcaklıklı reaktörler, hidrolizi destekleyerek ve hidrojen üretimi yapmayan mikroorganizmaların aktivitesini sınırlandırarak hidrojen fermantasyon performansını artırabilir (Sivagurunathan ve ark., 2016).



Şekil 1.7. Anaerobik parçalanma prosesinde sıcaklık aralıkları (Azbar ve ark., 2013)

Organik Yükleme Oranı

Yüksek substrat konsantrasyonlarının, biyohidrojen üretim verimliliğini arttırabileceği bilinmektedir, ancak substrat yüklemesi belirli bir eşik seviyeyi aştığında substrat veya ürün inhibisyonları meydana gelmektedir. Ayrıca, evrensel optimal organik yükleme oranı belirlenememekle birlikte, atık/atıksu karakterine ve

inokuluma göre biyohidrojen verimliliği değişiklik göstermektedir (Sivagurunathan ve ark., 2016).

Hidrojen kısmi basıncı

Biyoreaktör içindeki hidrojenin kısmi basıncı, reaktörlerin tepe boşluğunda bulunan daha düşük bir kısmi basınç olarak karanlık fermantatif biyohidrojen üretimini etkileyebilir ve hidrojenin sıvı fazdan gaz fazına kütle transferini kolaylaştırır. Fermantasyon işlemi sırasında hidrojenaz, geri dönüşümlü olarak ferredoksin oksitlemesi ve indirgemesinde yer almaktadır. Sıvı fazdaki hidrojen konsantrasyonu artarsa, ferredoksinin oksidasyonu daha az elverişli hale gelmekte ve dolayısıyla ferredoksinin azalması gerçekleşmektedir. Böylece, hidrojen üretimi de azalmaktadır (Ghimire ve ark., 2015).

Nütrient

Tüm fermantasyon proseslerinde olduğu gibi, hidrojen üretiminde de bakteriyel metabolizma, büyüme ve aktivite için besin maddeleri gerekmektedir. Bu gerekli nütrientler arasında azot (N), fosfat (P) ve bazı eser elementler bulunmaktadır. Hidrojen üretim prosesleri, yüksek konsantrasyonlu bazı nütrientlerin varlığında ya da bazı bakterilerin (metanojenlerin) aktivitelerinden olumsuz etkilenmektedir (Kothari ve ark., 2012).

Diğer Faktörler

Propiyonik asit inhibisyonu, doğal olarak oluşan mikroflora ile çalışılan sürekli hidrojen üretim proseslerinde çözülemeyen bir problem gibi görünmektedir. Çünkü, doğrudan elde edilebilen volümetrik hidrojen üretim oranı ve verimini etkilemektedir. İnhibisyon seviyeleri; ham madde, inokulum bileşimi ve reaktör çalışma koşullarındaki farklılıklar nedeniyle prosesten prosese değişiklik gösterebilir (Sivagurunathan ve ark., 2016).

1.5. Hidrojen Gazının Kullanım Alanları

Alevli yanma özelliği olan hidrojen; ocaklarda, içten yanmalı motorlarda ve gaz türbinlerinde yakıt olarak kullanılabilir.

İçten yanmalı motorlarda kullanımı: Hidrojen, benzinden %50 daha verimli yanarak daha az çevre kirliliğine neden olmaktadır. Benzin; kirliliği azaltabilmek için metanol, etanol ve doğalgaz ile karıştırılarak kullanılabilir. Hidrojen, %5 oranında benzin/hava karışımına eklenerek, azot oksit salınımını %30-40 arasında azaltabilir. Tamamen hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı motorlarda, sadece su ve az miktarda azot oksit üretimi olmaktadır. Hidrojen, ideal bir yakıttır. Akaryakıt motorlarında görülen soğuk yüzeylerde yoğuşma, yeterince buharlaşamama, zayıf karışım gibi problemler hidrojen motorlarında görülmemektedir (Öztürk, 2008; Das ve Veziroğlu, 2001).

Hidrojenin diğer alanlarda kullanımı: Hidrojen, alevsiz (katalitik) yanma özelliğinden dolayı fırınlar, mutfak ocakları ve sobalarda kullanılmaktadır. Sanayide, hidrojenin kullanıldığı bazı alanlar Çizelge 1.2'de verilmiştir (Öztürk, 2008).

Çizelge 1.2. Sanayide hidrojenin kullanıldığı bazı alanlar

Kaynak alevi Metal ısı bileşiminde Elektrik üretiminde Roketlerde	Yakıt olarak
Bitkisel yağ katılaştırma Yağ asitlerinden alkol üretimi Yapay iplik üretimi İlaç üretimi Metil alkol sentezi	Katalitik Hidrojenleme
İndirgeme maddesi Tungsten ve molibden üretimi	Metalurjide

1.6. Çörek Otu

Sap uçlarında birer tane çiçek olan çörek otu bitkisi, 20-60 cm boyunda dallanan gövde yapısına sahiptir. Mavi, yeşil ve mor renkli olan çiçekleri beş yapraklıdır. Bitki bünyesinde bulunan kendine has kapsül içerisinde çörek otu tohumları bulunmaktadır (Şekil 1.8) (URL-2). Çörek otu bitkisi serin ve ılıman iklim koşullarında yetişmeye uygundur. Birçok ülkede ve Türkiye'de hemen hemen bütün bölgelerde özellikle kumlu tınlı topraklarda çok iyi yetişmektedir. Ekimi yapıldıktan

üç hafta sonra büyümekte olup ticari piyasası henüz gelişmediği için ihtiyaçtan fazla üretimi yapılmamaktadır. Çörek otunun maliyeti düşük olup üretim verimi 170-240 kg/dekar'dır (Zengin, 2007; Zengin, 2015).



Şekil 1.8. Çörek otu bitkisi (URL-2)

Çörek otu bitkisi, kapsüller siyah olmaya başlayınca hasat edilmektedir. Dane dökülmesi olmaması için hasat yapılmasına geç kalınmamalıdır. Biçme işlemi yapılarak gevşek demetler halinde dik olacak şekilde kurutulmalı ve kuruduğu zaman harman yapılmalıdır. Harman yapıldıktan sonra tekrar kurutularak Şekil 1.9'da görüldüğü üzere ilgili kullanıma hazır hale getirilmektedir (Zengin, 2007).



Şekil 1.9. Kullanıma hazır çörek otu

1.6.1. Çörek Otu karakteristiği

Literatürde biyohidrojen eldesi için birçok biyokütle denenmiş olup karbonhidrat değeri yüksek olanlardan olumlu sonuçlar alınmıştır. Çörek otu bu kapsamda yüksek karbonhidrat içeriği ile umut vaadeden bir substrattır. 100 gr çörek otunun içeriğinde 30.5~39.04 gr karbonhidrat, 21.67~37.33 gr yağ, 20.02~24.05 gr protein ve nem, kül, lif bulunmaktadır (Ali ve ark., 2012; Khoddami ve ark., 2011; Javed ve ark., 2012).

Çalışmada kullanılan yağı alınmış çörek otu atığının karakterizasyonu Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1.3. Yağı alınmış atık çörek otu karakterizasyonu

Bileşim (%)	
Karbonhidrat	43.5
Yağ	15.5
Protein	35
Kül	6
Mineral (%'de ağırlık)	
Karbon	44.9
Hidrojen	7.02
Azot	5.84

1.6.2. Çörek Otunun kullanım alanları

Çörek otunun genellikle, börek ve kurabiyelerde kullanımı bilinmektedir. Son yıllarda ise özellikle sağlık ve kozmetik alanlarında kullanımı yaygınlaşmıştır.

Sağlık alanında, çörek otu yada çörek otu yağı (soğuk pres yapılmış olarak) kullanılmaktadır. Geleneksel tıpta idrar söktürücü, antihipertansif, diyare önleyici, ağrı kesici ve bağırsak solucanlarını düşürücü etkisinden dolayı kullanımı yaygındır. Ayrıca, son yıllarda yapılan çalışmalarda; antidiyabetik, antikanser, iltihap sökücü, spazm önleyici, bronş genişletici, karaciğer koruyucu, böbrek koruyucu ve antioksidan etkilere sahip olduğu belirlenmiştir (Guler ve ark., 2006).

Kozmetik alanında ise, başta cilt bakımı (soğuk pres yapılmış çörek otu yağı) olmak üzere bazı cilt lekelerini gidermede, saç dökülmesini önlemede, saç uzamasını desteklemede ve bazı bakım kremleri üretiminde kullanılmaktadır.

1.7. Katı Maddelerden Yapılan Genel Ekstraksiyon Yöntemleri

Katı maddeler ile yapılan genel ekstraksiyon yöntemleri aşağıda infüzyon, dekoksiyon, maserasyon, dijestiyon ve perkolasyon olarak açıklanmıştır.

İnfüzyon (Demleme): Katı maddenin üzerine soğuk yada kaynar suyun dökülerek karıştırmanın yapıldığı ekstraksiyon uygulamasıdır. Bu uygulama katı maddenin üzerine kaynar suyun eklenmesi olarak bilinse de uygulama gerçekte kaynatma işlemine bağlı değildir. İnfüzyon uygulaması, genel olarak bitki çaylarının hazırlanmasında kullanılan yöntemdir (Özden ve ark., 2004; Handa ve ark., 2008).

Dekoksiyon (Kaynatma): İnfüzyon işleminden farkı, ufalanmış katı madde üzerine soğuk su dökülerek ve genellikle yarım saat süre ile 90-100°C'de kaynatılarak yapılan ekstraksiyon uygulamasıdır. İşlem yapılırken katı madde, su içinde homojen dağılmalıdır. Kaynatma işleminden sonra katı sıvı karışımı oda sıcaklığında soğumaya bırakılmakta ve filtre kağıdı ile süzme işlemi yapılmaktadır (Özden ve ark., 2004; Handa ve ark., 2008).

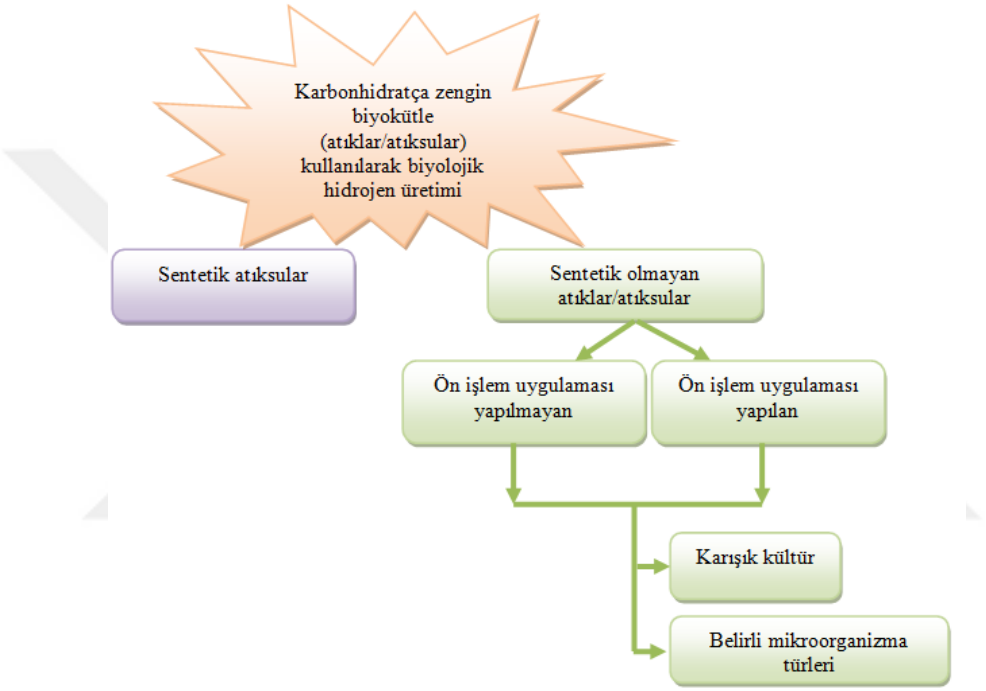
Maserasyon: Bütün yada kaba toz haline getirilmiş katı maddenin çözücü sıvı ile 2-14 gün arası temas süresinde bırakıldığı ekstraksiyon uygulamasıdır. Uygulama genel olarak 15-20 ^{0}C'de gerçekleştirilmektedir. Karışım daha sonra süzülerek, posa (nemli katı materyal) preslenir ve karma sıvılar durgunlaştıktan sonra filtrasyon veya dekantasyon ile berraklaştırılır. Ayrıca, süzme işlemi yapılırken sıvının buharlaşmasının önlenmesi gerekmektedir (Özden ve ark., 2004; Handa ve ark., 2008).

Dijestiyon: Katı maddenin ekstraksiyon süresince 30-40°C'de ısıtılması ile yapılan maserasyon işlemidir. Sıcaklığın artırılması çözücü etkinliğinde artış yapmadığı gibi yapılan ekstraksiyon uygulaması için de uygun değildir (Özden ve ark., 2004).

Perkolasyon: Katı maddenin zamanla bir şekilde tüketildiği yöntemdir. Maserasyon işlemi ile etken maddenin tamamını tüketmek mümkün değildir. Bu amaç ile perkolasyon yöntemi uygulanmakta olup bu yöntem perkolatörde yapılmaktadır. Katı madde çözücü ile ısıtılmakta ve çözücünün, katı maddenin içine nüfuz etmesi amaçlanmaktadır. Daha sonra, ıslak katı madde perkolatöre yerleştirilerek üzerine çözücü madde konulup belirli süre (etken maddeye göre belirlenerek) maserasyona bırakılmalıdır. Bu belirlenen süre sonunda perkolatörün altında bulunan musluktan ekstrakt alınmakta ve katı maddenin tamamı tükeninceye kadar perkolasyon işlemine devam edilmektedir (Özden ve ark., 2004).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Karbonhidrat içeriği zengin biyokütle, ön işlem uygulanıp uygulanmaması durumuna göre karışık kültür veya spesifik mikroorganizma tercihine göre Şekil 2.1'de sunulduğu üzere başlıklara ayrılmıştır. Karanlık fermantasyon ile biyolojik hidrojen üretimi alanında yapılmış çalışmalar aşağıda sunulmuştur.



Şekil 2.1. Sentetik atıksulara ve sentetik olmayan atık/atıksulara ön işlem uygulanıp uygulanmaması durumuna göre biyokütlenin sınıflandırılması

2.1. Sentetik Atıksular Kullanılarak Biyolojik Hidrojen Üretimi

Sentetik atıksuların substrat olarak kullanıldığı birçok biyolojik hidrojen üretim çalışmaları vardır. Bu çalışmaların bazılarında, sentetik glikoz (Cavalcante de Amorim ve ark., 2009); sentetik sükroz (Munoz-Paez ve ark., 2013) ve sentetik sakaroz (Lin ve ark., 2006) substrat olarak denenmiştir. Genel olarak, kullanılacak aşı çamura 45-60 dakika, 90-105 ^{0}C sıcaklık aralığında ısıl ön işlem uygulamaları yapılmış olup anaerobik akışkan yataklı reaktörlerde çalışılmıştır. Cavalcante de Amorim ve ark. (2009) tarafından yapılmış çalışmada, reaktör 1-8 saat arasında değişen hidrolik bekletme süresinde işletilerek, 37 ^{0}C'de optimum pH 4.0 olarak

belirlenmiş ve hidrolik bekletme süresi 8 saatten 2 saate düşürüldüğünde hidrojen üretim veriminin 1.41'den 2.49 molH_2.mol^{-1} glikoz olarak arttığı tespit edilmiştir. Munoz-Paez ve ark. (2013) tarafından yapılmış çalışmada, 1 gün hidrolik bekletme süresinde; önce oda sıcaklığında pH'sı 5.0-5.2, organik yükleme oranı 5 g sükroz/L.gün'de 20 gün işletilen reaktörde, sonrasında pH 4.3'e düşürülüp sıcaklık 35 ^{0}C'de ve organik yükleme oranı 8 g sükroz/L.gün'e artırıldığında performansın yükseldiği gözlenmiştir. Oda sıcaklığında 35 mmolH_2/L.gün ve 35 ^{0}C'de 920 mmolH_2/L.gün optimum hidrojen üretimi olduğu belirlenmiştir. Lin ve ark. (2006) tarafından yapılmış başka çalışmada ise, 5-40 g KOI/L'lik sakaroz konsantrasyonlarında ve 2.2-8.9 saatlik hidrolik bekletme sürelerinde çalışılmıştır. En iyi biyogaz hidrojen içeriği; 40 g KOI/L ve 2.2 saat hidrolik bekletme süresinde, 2.27 L/h olarak tespit edilmiştir.

Fontes Lima ve ark. (2013) tarafından yapılmış çalışmada, biyokütleyi tutabilmek için reaktör dolgu malzemesi olarak geri dönüşümden elde edilen polietilen kullanılarak glikoz ve sakaroz içerikli sentetik atıksu ile anaerobik sabit yataklı biyoreaktörlerde hidrojen üretimi araştırılmıştır. İki reaktör 2 saat hidrolik bekletme süresinde 25 ^{0}C'de 60 gün işletilmiştir. Optimum hidrojen verimleri 2 gr/L sükroz konsantrasyonunda 3.22 molH_2mol^{-1}sükroz ve 2 gr/L glikoz konsantrasyonunda 1.51 molH_2mol^{-1}glikoz olarak belirlenmiştir. Başka bir çalışma ise, Cavalcante de Amorim ve ark. (2012) tarafından yapılmış olup glikoz içerikli sentetik atıksu ile besleme yapılan, farklı koşullarda işletilmiş dört akışkan yataklı reaktör kullanılarak biyohidrojen üretimi araştırılmıştır. Biyokütlenin tutunması için reaktör dolgu malzemesi olarak genleştirilmiş kil kullanılmış olup aşı için domuz üretimi atıksu tesisinin yukarı akışlı çamur yataklı reaktörünün anaerobik çamuru alınmıştır. Reaktörler; 2 saat hidrolik bekletme süresinde 2, 4 ve 10 g.L^{-1} glikoz konsantrasyonlarında iyi hidrojen üretim performansı göstermiş iken 25 g.L^{-1} glikoz konsantrasyonunda iyi bir performans göstermemiştir. Hidrolik bekletme süresinin 8 saatten 2 saate değiştirilerek düşürüldüğü, 2, 4, 10, ve 25 g.L^{-1} glikoz konsantrasyonlarında maksimum hidrojen verimi 2.49, 1.78, 1.26, ve 0.60 mol.H_2mol^{-1} olarak tespit edilmiştir. En yüksek hidrojen veriminin 2 saat hidrolik bekletme süresinde 2 g.L^{-1} glikoz konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir. Guwy ve

ark. (1997) tarafından yapılmış başka bir çalışmada ise, 37 ^{0}C'de sentetik ekmek mayası atıksuyu ile beslenen laboratuar ölçekli akışkan yataklı bir anaerobik çürütücüde yüksek kirlilik oranlarında ve 10.2-8.7 saat hidrolik bekletme sürelerinde hidrojen üretimi araştırılmıştır. Atıksu besin tankına kesikli olarak verilmiştir. Aşırı yükleme adımında online ölçülen biyogaz hidrojen seviyesinin keskin piklerde olduğu gözlenmiştir. Organik yükleme 40-63 kg KOI $m^{-3}gün^{-1}$ oranları arasında arttırıldığında, 290-640 ppm aralığında hidrojen konsantrasyon artışı olmuştur.

2.2. Sentetik Olmayan Atıklar/Atıksular Kullanılarak Biyohidrojen Üretimi

Sentetik olmayan atıklar/atıksular'ın substrat olarak kullanıldığı biyohidrojen üretim çalışmaları, substrata ön işlem uygulanıp uygulanmaması ve kullanılan mikroorganizma tercihine göre aşağıda sınıflandırılarak tartışılmıştır.

2.2.1. Ön işlem uygulaması yapılmayan atıklar/atıksular ile karışık mikroorganizmalar kullanılarak biyohidrojen üretimi

Ön işlemler, üretim sürecinde maliyeti etkilediği için substratın ekonomik uygulanabilirliği açısından göz önünde bulundurulmalıdır. Biyolojik hidrojen üretimi araştırmalarında, atıklar/atıksular'a ön işlem uygulamalarının yapılmadığı birçok optimizasyon çalışması vardır.

Bu çalışmalardan biri olan Tawfık ve ark. (2015) tarafından yapılmış çalışmada, kentsel gıda atıkları ve mutfak atıkları karışımı değişen konsantrasyonlarda anaerobik perdeli reaktöre verilerek biyolojik hidrojen üretiminin uygulanabilir olup olmadığını araştırılmıştır. Atık karışımının parçalanma sürecinde; pH (6.2–9.0), KOI (12-24.1 g KOI $L^{-1}gün^{-1}$) ve hidrolik bekletme süresi (1.82–4.6 saat) hidrojen üretimini ciddi olarak etkilemiştir. Karbonhidrat, yağ ve proteinlerin parçalanma verimliliğini hidrolik bekletme süresinin artırılması olumlu yönde etkilemiştir. Maksimum hidrojen üretim hızı 141 $ml.saat^{-1}$ (pH 5'te) olarak belirlenmiştir.

Kim ve ark. (2004) tarafından yapılmış araştırmada, serum şişelerinde hidrojen üretimi için birincil ve ikincil çamur yoğunlaştırıcıdan aynı miktarlarda alınan arıtma

çamuru ve yemekhaneden alınan gıda atıkları mikserle parçalanıp karıştırılmıştır. Isıl ön işlem uygulanmış çamur özelliğinin anaerobik spor oluşturan *Clostridium* türü bakteriler ile benzerlik gösterdiği ve organik madde fermantasyonunda başarılı olduğu belirlenmiştir. Proseste, % 0.5-5.0 arası farklı uçucu katı konsantrasyonlarında, uçucu katı bazlı iki substrat karışımı 0:100, 100:0 oranlarında denenmiştir. Hidrojen üretim verimi maksimum 122.9 ml/g.karbonhidrat KOI olarak tespit edilmiştir. Hidrojen üretim hızı ise, maksimum 111.2 ml H_2/gVSS/h olup yiyecek atığı ve çamur sırasıyla uygun ana substrat ve faydalı yardımcı substrat olmuştur. Lay ve ark. (1999) tarafından yapılmış bir çalışmada ise, evsel organik katı atıklardan hidrojen üreten bakterilerle ve soya küspesi deposundan alınmış olgun çamura ısıl ön işlem uygulanarak hidrojen üretim fizibilitesinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Yüksek hidrojen üretim potansiyellerinin, ön işlem uygulanan çamurda 140 ml H_2/g TVS ve organik katı atıklardan hidrojen üreten bakterilerde ise 180 ml H_2/g TVS olduğu gözlenmiştir. Her iki araştırmada, hidrojen bileşiminin % 60'tan fazla olduğu tespit edilmiştir. Yüksek hidrojenik aktivite, ısıl ön işlem uygulanmış çamurda yüksek F/M oranı 45 ml.g $VSS^{-1}.h^{-1}$, hidrojen üreten bakterilerde ise düşük F/M oranı 36 ml.g $VSS^{-1}.h^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, evsel organik katı atıkların biyohidrojen üretimi üzerinde önemli bir potansiyel olduğu tespit edilmiştir.

Başka bir araştırmada Van Ginkel ve ark. (2005) tarafından yapılmış olup, karbonhidratça zengin ve yüksek miktarda konsantre üreten gıda işleme endüstrisi atıksularının ve 25 kat konsantre edilmiş evsel atıksuların biyolojik hidrojen üretimi için uygulanabilir olup olmadığı çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, ısıl işlem uygulanmış (2 saat boyunca 100 ^{0}C kaynatılan) elenmiş toprak kullanılarak mikroorganizmalardan üretilen hidrojen gazı kesikli şişelerde ölçülmüştür. Dört farklı gıda işleme sektöründen alınmış atıksuların (KOI konsantrasyonları); elma işleme (9 g/L), patates işleme (21 g/L) ve 2 tane şekerleme imalathanesi (A: 0.6 ve B: 20 g/L) olduğu belirlenmiştir. Hidrojen gazı dönüşümleri; elma için 0.7–0.9 L-H_2/L-atıksu, şekerleme A için 0.1 L-H_2/L-atıksu, şekerleme B için 0.4–2.0 L-H_2/L-atıksu ve patates için 2.1–2.8 L-H_2/L-atıksu olarak tespit edilmiştir. 25 kat konsantre olup seyreltme yapılmayan evsel atıksu örneğinden üretilen gazın tahmini maksimum

miktarı ise 0.01 L-H_2/L-atıksu'dur. Chen ve ark. (2006) tarafından yapılmış bir çalışmada ise; karanlık fermantasyonla hidrojen üreten bakterilerin büyüme kinetiği sükroz, kuru yağsız süt tozu ve gıda atığı gibi üç farklı substrat kullanılarak kesikli deneylerle araştırılmıştır. Sonuçlar, hidrojen üretim potansiyeli ve hidrojen üretim hızının artan substrat konsantrasyonu ile arttığını göstermiştir. Maksimum hidrojen verimlerinin; sükroz için 234 ml/g KOI'de, kuru yağsız süt tozu için 119 ml/g KOI'de ve gıda atığı için 101 ml/g KOI'de olduğu tespit edilmiştir. Düşük pH'nın (pH<4) hidrojen üretimini inhibe ettiği ve yüksek substrat konsantrasyonlarında düşük karbonhidrat fermantasyonu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Michaelis-Menten denklemi farklı substrat konsantrasyonlarında hidrojen üretim hızını modellemek için kullanılmıştır.

Literatürdeki diğer çalışmalarda ise, kentsel katı atıklar ve bu atıklar ile kümes hayvanları işleme tesisi mezbaha atıkları karışımı (Gomez ve ark., 2006); nişasta içeren atıksular (Guo ve ark., 2008); süt endüstrisi atıksuları (Mohan ve ark., 2008) ve melas (Ren ve ark., 2006) gibi çeşitli atık/atıksu'lar substrat olarak denenmiştir. Bu çalışmalarda, genel olarak 30-35 ^{0}C sıcaklıkta çalışılmış olup anaerobik aktif çamur hem reaktör dolgu malzemesi olarak hemde aşı olarak kullanılmıştır. Sadece Mohan ve ark. (2008)'de yaptığı araştırmada, aşıya göre kıyaslamak için aşı olarak kullanılan anaerobik aktif çamur ve aynı çamur türüne ayrıca kimyasal ön işlem (2 bromoetan sülfonik asit sodyum tuzu (0.2 g / l); 24 saat) uygulanarak çalışılmıştır. Ayrıca, aynı şartlarda ve organik yükleme oranlarında işletilen anaerobik çamur ve kimyasal ön işlem uygulanmış anaerobik çamur ile aşılanmış reaktörlerde maksimum hidrojen üretim verimini sırasıyla 0.0018 mmol/g KOI ve 0.0317 mmol/g KOI olarak belirlemiştir. Diğer çalışmalarda ise, 0.5 g-nişasta/L.gün organik yükleme oranında optimum olarak 8 saat hidrolik bekleme süresi ve pH 3.95'te hidrojen üretim verimi maksimum 0.11 L/g-KOI (Guo ve ark., 2008); katı atıklar ve katı atık+mezbaha karışımı optimal hidrojen üretim verimi karşılaştırıldığında katı atık+mezbaha karışımında daha yüksek verim (Gomez ve ark., 2006); biyogaz ve hidrojen verimlerinin, 3.11-68.21 kgKOI/m^3reaktör/gün organik yükleme oranlarında arttığı, 68.21–85.57 kgKOI/m^3reaktör/gün organik yükleme oranlarında ise azaldığı,

biyogazdaki hidrojen oranının % 40-52 ve hidrojen üretim hızının maksimum 0.75 m^3H_2/kgMLVSS/gün (Ren ve ark., 2006) olduğu belirlenmiştir.

Bazı çalışmalarda ise, aşı olarak kullanılmış anaerobik atıksu arıtma çamuruna ısıl ön işlem uygulanarak metan üreten bakterilerin aktivitesinin inhibe edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmalarda, bazı işletme parametrelerinin (pH, sıcaklık, hidrolik bekletme süresi) optimum hidrojen üretimine etkisi araştırılmıştır. Jayalakshmi ve ark. (2009) tarafından yapılmış çalışmada, %95 biyolojik parçalanabilir mutfak atıkları kullanılarak laboratuvar ölçekli kesikli reaktörde optimum pH 6.0'da, 211.20 $ml.kg^{-1}TS.h^{-1}$ maksimum hidrojen üretim hızı test edilmiştir. Woo ve Song, (2010) tarafından yapılmış çalışmada ise termofilik koşullarda (55 ^oC), optimal olarak 3 gün hidrolik bekleme süresinde, maksimum hidrojen üretim verimi 3.07 mmol H_2/g TS olarak belirlenmiştir. Lin ve ark. (2008) tarafından yapılmış başka bir çalışmada ise, nişastadan hidrojen üretimini değerlendirmek için 35 ^0C'de kesikli ve sürekli reaktörler kurulmuştur. En uygun pH aralığının 5.0-7.0 ve substrat yoğunluğunun 5-60 gKOI/L aralığında olduğu kesikli reaktörlerde ve hidrolik bekletme süresinin hidrojen üretimine etkisini belirlemek amacıyla sürekli deneylerde araştırılmıştır. Kesikli sistemde en uygun pH'nın 5.5 ve hidrojen üretim hızının 10.4 mmol-H_2/L/saat olduğu; sürekli sistemde ise en uygun hidrolik bekletme süresinin 4 saat ve hidrojen üretim hızının 450 mmol-H_2/L/saat olduğu tespit edilmiştir.

Lay ve ark. (2013) tarafından yapılmış başka bir çalışmada ise, domuz çiftliği atıksu arıtma tesisi çamuru aşı olarak kullanılmıştır. Toz ve pelet formdaki içecek atıksuyu ve su sümbülünün farklı oranlarda karıştırılması ile serum şişelerinde kesikli fermantasyonla hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. Pelet formda denenmiş su sümbülü:içecek atıksuyu 1.6 g: 2.4 g oranlarında karıştırılarak pH 5.35'te, 105.5 mL biyogaz üretimi olduğu, dolayısıyla 55.6 mL hidrojen üretimi belirlenmiştir. Toz formda denenmiş su sümbülü:içecek atıksuyu 1.6 g: 2.4 g oranlarında karıştırılarak pH 5.44'te, 82.5 mL biyogaz üretimi olduğu, dolayısıyla 41.9 mL hidrojen üretimi belirlenmiştir. Sonuç olarak, karışımın pelet formunun toz formundan daha yüksek hidrojen üretimi sağladığı tespit edilmiştir. Shi ve ark. (2013) tarafından yapılmış çalışmada, ön işlem uygulaması yapılmamış Laminaria japonica türü kullanılarak farklı sıcaklıklarda (35, 50 ve 65 °C) karanlık

fermantasyonla hidrojen üretimi araştırılmıştır. Aşı olarak kullanılmış anaerobik çamura, ısıl ön işlem (90 °C'de 20 dakika) uygulanmış olup kesikli reaktörlerde mezofilik, termofilik ve hipertermofilik koşullarda çalışılmıştır. En yüksek hidrojen verimi, 61.3 ± 2.1 mLH_2/gTS olarak belirlenerek mezofilik koşullarda (35 °C) gözlenmiştir. Mezofilik (pH:5.5; 3.4 gKOI/L/d), termofilik (pH:6.0; 3.4 gKOI/L/d) ve hipertermofilik (pH:6.0; 3.4 gKOI/L/d) koşullarda maksimum hidrojen verimleri sırasıyla, 61.3 ± 2.0, 49.7 ± 2.8 ve 48.1 ± 2.5 mLH_2/gTS olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, sıcaklık artışı ile mikroorganizma çeşitliliğinin azaldığı ve farklı baskın türlerin olduğu belirlenmiştir.

Mota ve ark. (2018) tarafından yapılmış çalışmada aşı kaynağı olarak, kümes hayvanı kesim tesisi atıksularının arıtıldığı yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörden, granüler çamur alınmış ve tıkanmayı önlemek amacıyla karıştırıcı ile parçalanmış olarak araştırmanın yapılmış olduğu yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktöre eklenmiştir. HBS'nin 4.6 saat ve 25.0 gr.KOI/L.gün sükroz organik yüklemesinde hidrojen üretim oranı 175 $mL.H_2$/L.saat olarak belirlenmiştir. Reaktördeki sürekli asit ve CO_2 üretimi, atık suyunun kuvvetli asitlenmesini sağlamış ve pH 3.0'dan daha düşük değerlere ayarlanarak ortalama 2.7'de hidrojen üretilmiştir. 4.0'dan daha az pH değerinde karanlık fermantasyonla kuvvetli inhibisyonu bildiren güncel yayınlanmış literatür verileriyle çelişen bu reaktörde kararlı ve uzun süreli hidrojen üretimi ortalama 2.7 pH değerinde tatmin edici verimle sunulmuştur. 16S rDNA dizilimi, *Ethanoligenens* ve *Clostridium* olarak belirlenen iki dizinin, tüm reaktörde mikrobiyolojik yapının % 70'inden fazlasını oluşturduğu belirlenmiştir. Bu araştırma, başarılı hidrojen üretiminde çok asitli koşullarda alkalileştirici maddelerin eklenmesinin gerekmediğini ortaya koymuştur. Ayrıca bu çalışma, biyolojik fermantasyonla hidrojen üretiminde daha sürdürülebilir ve uygulanabilir bir teknolojiye doğru yeni bir araştırma alanı açmıştır.

2.2.2. Ön işlem uygulaması yapılmayan atıklar/atıksular ile belirli mikroorganizma türleri kullanılarak biyohidrojen üretimi

Bazı çalışmalarda, atıklar/atıksular'a çeşitli ön işlem uygulamaları yapılmayarak ve belirli mikroorganizma türleri kullanılarak hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır.

Talluri ve ark. (2013) tarafından yapılmış çalışmada, ön işlem uygulanmamış dallı darı, mikrokristalin selüloz ve glikoz kullanılarak *Caldicellulosiruptor saccharolyticus DSM 8903* termofilik bakterisi (65 °C) ile biyohidrojen üretimi araştırılmıştır. Çalkalayıcı inkübatör kullanılarak serum şişelerinde çalışılmıştır. *Caldicellulosiruptor saccharolyticus DSM 8903* bakterisi ile: dallı darıdan herhangi bir fiziko-kimyasal veya biyolojik ön-işleme tabi tutulmadan 11.2 mmolH_2/g.dallı darı fermente edildiği; mikrokristalin selülozun ise 9.4 mmolH_2/g.selüloz olarak dallı darıdan yedi kat daha yüksek hidrojen üretim hızında fermente edildiği; glikozun ise 4 molH_2/mol.glikoz teorik verimine ulaştığı belirlenmiştir. Başka bir çalışmada Song ve ark. (2014) tarafından yapılmış olup, ham mısır sapını ön işlem uygulamadan kullanarak ve 36 °C'de kesikli olarak işleterek serum şişelerinde biyohidrojen üretimi araştırılmıştır. Çalışmada, inek gübresi kompostu bazlı anaerobik aklimatize çamur kullanılmış ve çamurun bir dizi fizyolojik, biyokimyasal ve 16S rDNA gen dizisi ile izole edilmesi sonucunda bakteri popülasyonunun *Clostridium butyricum FS3* olduğu belirlenmiştir. 20 g/L ham mısır sapından optimal koşullarda en iyi hidrojen verimi 92.9 mL/g olarak bildirilmiştir. *Clostridium sp. FS3*'ün ham selülozik biyokütleden biyolojik hidrojen üretimi için ideal mikrorganizma olduğu kanısına varılmıştır.

2.2.3. Ön işlem uygulaması yapılan atıklar/atıksular ile karışık mikroorganizmalar kullanılarak biyohidrojen üretimi

Geleceğin enerji taşıyıcılarından biri olan hidrojen; temiz yakıt olması, yüksek dönüşüm verimliliği, yüksek enerji içeriği ve elektrik üretiminde yakıt hücresi olarak kullanılması gibi avantajlara sahiptir. Bununla birlikte biyokütle materyalleri, kentsel katı atıklar ve tarımsal atıklardan üretilebilir. Biyolojik hidrojen üretimini optimize edebilmek için atık ve atıksulara uygulanmış birçok ön işlem uygulamaları

bildirilmiştir. Genel olarak yapılmış ön işlemde, kullanılacak aşı çamurunun ısı ile muamelesi sonucunda istenmeyen bakteri türlerinin yok edilmesi ve substratın ısı veya asit ile muamelesi sonucunda parçalanmasını hızlandırmak amaçlanmaktadır. Bu çalışmaların bir tanesinde, farklı atıklardan hidrojen üretimi göz önünde bulundurularak alkali hidrolize edilmiş pirinç samanından hidrojen üretimi araştırılmıştır. Aşı olarak kullanılmış anaerobik çamura, ısıl ön işlem (100 ^{0}C'de 30 dak) uygulanarak anaerobik perdeli reaktörde 35 ^{0}C sıcaklıkta çalışılmıştır. Bunun için optimum parametreler 6.8 pH'da, 20 saat hidrolik bekletme süresinde farklı organik yükleme oranları (0.5 - 2.16 gKOI/L) olacak şekilde ayarlanmıştır. Hidrojen üretimi 1.19 molH_2/molglikoz olarak tespit edilmiştir. Reaktör örneklerinde filogenetik analiz yapılması sonucunda, hidrojen üreten *Clostridium* türü bakterilerin hakimiyetinin olduğu saptanmıştır (El-Bery ve ark., 2013).

Azbar ve ark. (2009) tarafından yapılmış çalışmada, peynir işleme atıksuları termofilik şartlarda sürekli karışımlı tank reaktörde hidrojen üretimi için araştırılmıştır. Hidrojen üreten bakterilerle zengin anaerobik çamur, aşı olarak kullanılmıştır. Peynir altı suyuna, kullanılmadan önce laktik asit bakterilerini yok etmek için ısıl ön işlem uygulanmıştır. Reaktör, farklı hidrolik bekletme süreleri ve organik yükleme hızlarında denemelerle 274 gün işletilmiştir. Araştırmada, pH 5.6 ve 3.5 gün hidrolik bekletme süresinde, 22 mmol/g KOI'de maksimum hidrojen üretim verimi olduğunu belirlenmiştir. Xing ve ark. (2010) tarafından yapılmış bir çalışmada ise; kesikli olarak serum şişelerinde ve sürekli karışımlı anaerobik biyoreaktörde mandıra gübresinin biyohidrojen üretimi için uygulanabilirliği araştırılmıştır. Mandıra gübresi, HCl ve NaOH ile ön arıtım yapılarak ve ısıl işlem uygulanarak pH'sı 7 olarak ayarlanmış ve infrared fırınına 2 saat maruz bırakılmıştır. Aşı olarak sükroz ile inkübe edilmiş mikroflora kullanılmıştır. Kesikli sistemde asidik ön arıtılmış gübrede, 70 g/L'de pH 5.0'da maksimum hidrojen verimi 31.5 ml H_2/g-toplam uçucu katı olarak belirlenmiştir. Sürekli karışımlı sistemde ise, pH 5.0 ve 8.5'de kümülatif maksimum hidrojen üretim verimi 40 ve 75 saatte 32 ve 16.5 ml/g-toplam uçucu katı olarak tespit edilmiştir.

Bazı araştırmalarda ise genel olarak kesikli reaktörler tercih edilerek hem aşı mikroorganizmalara hem de atıklar/atıksular'a ısıl yada kimyasal ön işlemler uygulanmıştır. Bu araştırmalarda, aşı mikroorganizmalar olarak kullanılacak anaerobik atıksu arıtma tesislerinden alınan çamurlara metanojenlerin biyo-aktivitesini inhibe etmek için genel olarak 30-60 dakika süre ve 90-100 ^{0}C sıcaklık aralığında ısıl ön işlem uygulamaları yapılmıştır. Bu çalışmalar, ön işlem (kimyasal, ısıl) uygulanmış atıklar/atıksular bazında analiz edildiğinde;

- ısıl ön işlem uygulanmış selülozik içerikli şeker kamışı küspesi artıklarının daha sonra kimyasal (100 ^{0}C'de 2 saat NaOH çözeltisi) ile hidrolize edildiğinin (Chairattanamanokorn ve ark., 2009),
- mısır sap ve yaprakları nötral ve asidik ön işleme maruz bırakılarak yüksek basınçlı buhar uygulama işleminden sonra elde edilmiş hidrolizatın (Datar ve ark., 2007),
- ham manyok nişastası 112 ^{0}C'de 15 dakika jelatinize edilerek, fermantasyondan önce enzimatik hidroliz için art arda alfa-amilaz ve glukoamilaz ilavesi ile ön işleme tabi tutulduğunun (Su ve ark., 2009),
- tatlı sorghum şurubuna 110 ^{0}C'de 28 dakika ısıl işlem uygulanıp konsantre edildikten sonra steril edildiğinin (Saraphirom ve Reungsang, 2010),
- pirinç bulamacına 100 ^{0}C'de 30 dakika buharda ön işlem uygulandığının (Fang ve ark., 2006),

denenmiş olduğu bildirilmiştir. Bu hidrojen üretimi amaçlı denenmiş substratların, farklı işletme parametrelerine (pH, sıcaklık, hidrolik bekletme süresi) göre hidrojen üretim potansiyelleri değerlendirildiğinde;

- kültürlere farklı sıcaklık ve pH değerlerinde ön işlemler uygulanmış ve en uygun hidrojen üretim performans sıcaklığının 56.5 ^{0}C'de 5.22 pH'da olduğu belirlenerek maksimum hidrojen üretim hızı 7.03 ml/L/saat (Chairattanamanokorn ve ark., 2009),
- atığa nötral ve asidik ön işlem uygulanmış sonra ise hidrolizatın mevcut karışık şekerleri kullanılmış olup kesikli olarak 35 ^{o}C'de 140 rpm'de sürekli karıştırılarak işletilmiş olan reaktörde hidrojen üretim verimi sırasıyla 2.84 ve

3.0 molH_2/molglikoz (Datar ve ark., 2007),

- jelatinleşme ve enzimatik hidrolizden sonra nişasta konsantrasyonu artışı ile maksimum hidrojen üretim hızları ham nişastada 72.5 ml/l/h, jelatinize nişastada 146.2 ml/l/h, hidrolizlenmiş nişastada 229.3 ml/l/h (Su ve ark., 2009),
- sistem maksimum hidrojen üretimi için 25 g/L toplam şeker, 4.78 başlangıç pH'sı ve 1.45 g/L $FeSO_4$ ile 30-32 ^{0}C'de işletilmiş, maksimum hidrojen verimi 6897 mlH_2/Lhekzos (Saraphirom ve Reungsang, 2010),
- 37 ^{0}C'de hidrojen üretiminin en etkili olduğu pH 4.5 olarak belirlenmiş olup 36 saat uzun gecikme evresinden sonra hidrojen üretimi gerçekleşmiştir. 36 saat alışma periyodunun ardından maksimum hidrojen üretim verimi 346 ml/g-karbonhidrat ve atıksuda asetat (% 28.3-43.0), bütirat (% 51.4-70.9) (Fang ve ark., 2006),

olarak belirlenmiştir. Zhu ve ark. (2008) tarafından yapılmış başka araştırmada ise, hidrojen üretimi için aynı miktarlarda alınmış birincil çamur ve atık aktif çamur karışımı ile kafeteryadan alınmış gıda atıkları belirli oranlarda karıştırılarak serum şişelerinde çalışılmıştır. Çalışmada gıda atığı (1:0), karıştırılmış çamur (0:1), gıda atığı:karıştırılmış çamur farklı hacimsel (3:1, 1:1, 1:3) oranlarda denenmiştir. Gıda atıklarına fosfatın tampon olarak eklenmesi ile pH 7.0'da proseste önemli ölçüde hidrojen üretimi belirlenmiştir. En iyi hidrojen üretim verimi, 1:1 hacimsel oranda 112 mL/g-uçucu katı olarak tespit edilmiştir.

2.2.4. Ön işlem uygulaması yapılan atıklar/atıksular ile belirli mikroorganizma türleri kullanılarak biyohidrojen üretimi

Bazı atıklar/atıksular'ın substrat olarak kullanıldığı başka çalışmalarda ise, substratlara çeşitli ön işlem uygulamaları yapılarak belirli mikroorganizma türleri ile hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. Bu araştırmalarda, atıksu arıtma tesisi aktif çamuru (Guo ve ark., 2010); şeker kamışı küspesi atığı (Pattra ve ark., 2008); atık buğday partikülü çözeltisi (Argun ve ark., 2009) ve buharda pişirilen patates kabukları (Mars ve ark., 2010) substrat olarak kullanılmıştır. Aşı olarak *Pseudomonas* türleri (Guo ve ark., 2010), *Clostridium butyricum* (Pattra ve ark.,

2008), *Clostridium acetobutyicum, Clostridium butyricum, Enterobacter aerogenes,* ısıl işlem uygulanmış anaerobik çamur ve bu dört kültürün karışımı olan karışık kültür (Argun ve ark., 2009) ve *Thermotoga neapolitana, Caldicellulosiruptor saccharolyticus* (Mars ve ark., 2010) mikroorganizma türleri denenmiştir. Guo ve ark. (2010) tarafından yapılmış çalışmada, sterilizasyon (121 ^{0}C'de, 20 dakika) ile ön arıtılmış çamurun santrifüjlenmesi ile elde edilen filtrat ve atık çamur test edilerek 35^{0}C'de maksimum hidrojen üretim verimi filtratta 4.44 mgH_2/g toplamKOI; atık çamurda ise 1.34 mgH_2/g toplamKOI olarak tespit edilmiştir. Pattra ve ark. (2008) tarafından yapılmış araştırmada ise, atığa H_2SO_4 ile otoklavda asit hidrolizi yapılarak elde edilen üst sıvı kullanılmıştır. Proses 37 ^{0}C'de, pH 5.5 ve 20 g-KOI/L şeker konsantrasyonunda işletilerek hidrojen üretim hızı 1611 mLH_2/L/gün olarak belirlenmiştir. Argun ve ark. (2009) tarafından yapılmış bir araştırmada ise, buğday partikülü içerikli çözelti, nişastanın kısmi hidrolizi için 1.5 saat kaynatılmıştır. Farklı aşı kaynaklarına göre hidrojen üretim verimleri, ısıl işlem uygulanmış anaerobik çamurda: 222.85 ml H_2/g nişasta, *Clostridium acetobutyicum*'da: 125.53 ml H_2/g nişasta, *Clostridium butyricum*'da: 118.98 ml H_2/g nişasta, *Enterobacter aerogenes*'de: 159.04 ml H_2/g nişasta ve kültürlerin karışımında: 133.09 ml H_2/g nişasta olarak belirlenmiştir. Isıl işlem uygulanmış anaerobik çamurun en etkili kültür olduğu tespit edilmiştir. Başka bir araştırmada ise, pH kontrollü olarak kabuklara ön işlem uygulanarak bir kısmı alfa-amilaz ile hidroliz edilerek santrifüjlenmiş; diğer kısmı ise alfa-amilaz ve amiloglukozidaz ile hidroliz edildikten sonra santrifüjlenmiş olarak kullanılmıştır. İki bakteri için, saf glikoz: alfa-amilaz ile hidroliz edilmiş olarak; alfa-amilaz ve amiloglukozidaz ile hidroliz edilmiş olarak ve ham kabuklar farklı glikoz yüklemelerinde kullanılarak hidrojen üretimi araştırılmıştır. Optimal hidrojen üretim hızı *Thermotoga neapolitana* bakterisinde sırasıyla 12.3; 10.6; 8.9; 12.5 mmol/L/saat ve *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* bakterisinde ise sırasıyla 12; 16.4; 13.3; 13.1 mmol/L/saat olarak tespit edilmiştir. Hidrolize ön işlem uygulanmış kabukların, verimli hidrojen üretimi için çok uygun substratlar olduğunu belirlenmiştir (Mars ve ark., 2010).

Çizelge 2.1'de sunulduğu üzere ön işlem uygulanıp uygulanmaması ve kullanılan atık/atıksu tiplerine göre bazı araştırmalar bildirilmiştir.

Çizelge 2.1. Ön işlem uygulanıp uygulanmaması ve kullanılan atık/atıksu tiplerine göre bazı araştırmalar

Atık/Atıksu tipi	Reaktör çeşidi	Aşı	Aşıya uygulanan ön işlem	İşletme şartları	H_2 üretimi	Kaynak
selüloz	sürekli karıştırmalı tank reaktör	Anaero-bik çamur	ön işlem uygulan-mamış	10 g selüloz/L organik yükleme oranında, 10 gün hidrolik bekletme süresinde, pH 5.5-6.0, sıcaklık 70 ± 1^0C	7.07 mmol H_2/g selüloz	Gadow ve ark., 2013
sükroz	sürekli karıştırmalı tank reaktör	ısıl ön işlem görmüş sahil çamuru	ısıl ön işlem (95-100 ^{0}C'de 60 dak)	17.8 g sükroz/L organik yükleme oranında, 6 saat hidrolik bekletme süresinde, pH 5.5, sıcaklık 37 ^{0}C	0.937 mol/L/gün	Lee ve ark., 2012
saflaştırıl-mış tereftalik asit	sürekli karıştırmalı tank reaktör	ısıl ön işlem görmüş aerobik çamur	ısıl ön işlem (35^0C)	16 kgKOI/m^3 gün organik yükleme oranında, 6 saat hidrolik bekletme süresinde, pH 6.0, sıcaklık 35 ± 1^0C	0.073 L/gML VSS gün	Zhu ve ark., 2010
çözünmüş yoğunlaştı-rılmış melas atıksuyuna 40 °C'de 20 dakika ısıl ön işlem uygulanmış	sürekli karıştırmalı tank reaktör	*Clostridi um* türlerinin zengin olduğu aktif çamur	ön işlem uygulan-mamış	320 gKOI/L/gün organik yükleme hızında ve 3 saat hidrolik bekletme süresinde	390.0 mmol H_2/L-gün	Lay ve ark., 2010
peynir altı suyu	sürekli karıştırmalı tank reaktör	ısıl ön işlem görmüş anaero-bik çamur	ısıl ön işlem	92.4; 115.5; 138.6 ve 184.4 g laktoz/L/gün organik yükleme hızlarında, 6 saat hidrolik bekletme süresinde, pH 5.9, sıcaklık 37 ^{0}C	Sırasıyla 23.32; 36.44; 46.61 mmol H_2/L/sa-at ve hidrojen üreti-minde keskin düşüş	Davila-Vazquez ve ark., 2009

Çizelge 2.1. **(devam)**

Atık/Atıksu tipi	Reaktör çeşidi	Aşı	Aşıya uygulanan ön işlem	İşletme şartları	H_2 üretimi	Kaynak
organik kısmı parçalanıp su ile seyreltilen evsel katı atık	sürekli karıştır-malı tank reaktör	olgun anaero-bik çamur	ön işlem uygulan-mamış	64.4 kgKOI/m^3/gün organik yükleme oranında, 1.3 gün hidrolik bekletme süresinde, sıcaklık 55 ^{0}C	205 ml H_2/gVS	Chu ve ark., 2008
şeker kamışı sapı ve glikoz karışımı	Anaero-bik akışkan yataklı reaktör	ısıl ön işlem görmüş anaero-bik çamur	ısıl ön işlem (90 ^{0}C'de 10 dak)	ortalama 5000-5300 mg.KOI.L^{-1} organik yükleme oranında, 8-1 saat arasında kademeli düşürülen hidrolik bekletme süresinde, pH 4.0'te, sıcaklık 55 ^{0}C	0.78 L.H_2.h^{-1}.L^{-1}	Christine Santos ve ark., 2014a
seyreltilmiş ve saf şeker kamışı melasından elde edilen sıvı atık	Anaero-bik akışkan yataklı reaktör-ler (AAYR1 AAYR2)	ısıl ön işlem görmüş anaero-bik çamur	ısıl ön işlem (90 ^{0}C'de 10 dak)	AAYR1'de seyreltilmiş atıksu 40.0 kg KOI m^{-3} $gün^{-1}$ ve AAYR2'de saf atıksu 120.0 kg KOI m^{-3} $gün^{-1}$ organik yükleme oranlarında, iki reaktör içinde optimum hidrolik bekletme süresi 6 saat, pH 4.17-4.47, sıcaklık 55 ^{0}C	AAYR1 : 2.86 mmol H_2 g KOI, AAYR2 : 0.79 mmol H_2 g KOI	Christine Santos ve ark., 2014b
manyok atıksuyu	Anaero-bik akışkan yataklı reaktör	ısıl ön işlem görmüş fakülta-tif çamur	ısıl ön işlem (90 ^{0}C'de 10 dak)	28-161 kg KOI/m^3-gün organik yükleme oranında, 8-2 saat arasında kademeli düşürülen hidrolik bekletme süresinde, pH 5.0'te, sıcaklık 28 ± 2 °C	0.20-2.04 L/saat/L	Amorim ve ark., 2014

Yukarıda sunulan literatür çalışmaları temel alınarak çalışmanın amaçları aşağıda verilmiştir;

1. Biyoyakıt çalışmalarında denenmemiş olan çörek otu atığının biyolojik hidrojen üretim potansiyelinin araştırılması.

2. Biyohidrojen üretim performansları sürekli kesikli reaktörlerde araştırılarak reaktör tiplerinin kıyaslanması.

3. Kesikli reaktörler kurularak, farklı işletim koşullarının sürekli kesikli beslemeli reaktörlere etkisini ön görebilmek.

4. Reaktörlere çörekotu atığı yükleme rejimlerinin performansa etkisinin belirlenmesi. Çörekotu atığının reaktörlere doğrudan (ön işlem uygulamadan) ve ekstrakte edilerek ekstrakt sıvısının, eklenmesinin etkisi belirlenerek reaktör tiplerinin kıyaslanması.

5. Biyohidrojen üretimi ile organik yükleme oranı, pH ve hidrolik bekletme süresi arasında anlamlı ilişkilerle optimum işletme koşullarının incelenmesi.

6. Anaerobik koşullarda işletilen laboratuvar ölçekli tam karıştırmalı tank reaktörler ve akışkan yataklı biyoreaktör performanslarının farklı organik yükleme (doğrudan yada ekstrakte edilerek) ve pH değerlerinde araştırılarak gerçek ölçekli endüstriyel sistemlerin tasarımına yönelik verilerin elde edilmesi.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Belirlenen amaçlara ulaşabilmek için 4 adet kesikli beslemeli biyoreaktör kurularak işletilmiştir. Tasarlanarak kurulumu yapılmış reaktörlerin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kurulmuş sürekli kesikli beslemeli biyoreaktörlerin özellikleri

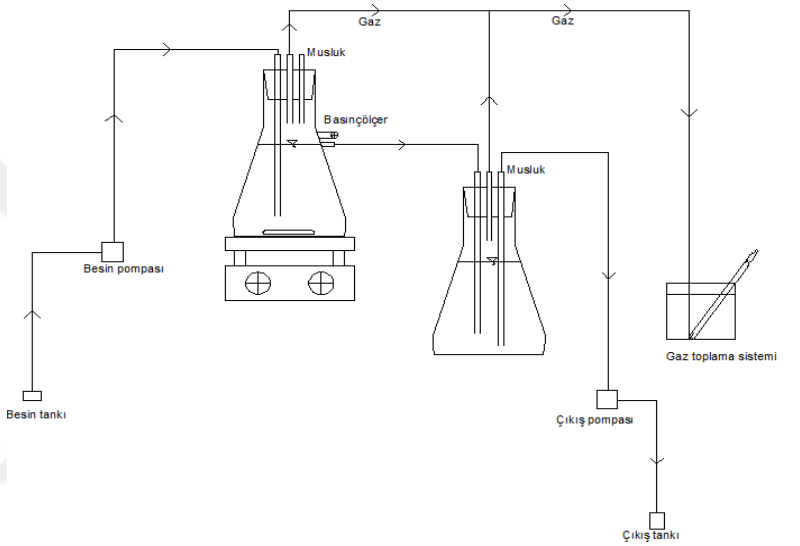
Reaktör	Reaktör dolgu malzemesi çapı (mm)	Reaktör besin tankı içeriği
Tam karıştırmalı tank reaktör 1 (TKTR-1)	Atık çörekotu: 0,5-1,0mm Aktif Karbon: 1,5-2,0 mm	Musluk suyu + İz elementler
Tam karıştırmalı tank reaktör 2 (TKTR-2)	Aktif Karbon: 1,5-2,0 mm	Musluk suyu ile çörek otu ekstraksiyonu + İz elementler
Akışkan yataklı reaktör 1 (AYR-1)	Atık çörekotu: 0,5-1,0mm Aktif Karbon: 1,5-2,0 mm	Musluk suyu + İz elementler
Akışkan yataklı reaktör 2 (AYR-2)	Aktif Karbon: 1,5-2,0 mm	Musluk suyu ile çörek otu ekstraksiyonu + İz elementler

Reaktörlere 1,5-2,0 mm çapında granüler aktif karbon ilave edilerek biyofilm oluşumunun hızlandırılması amaçlanmıştır.

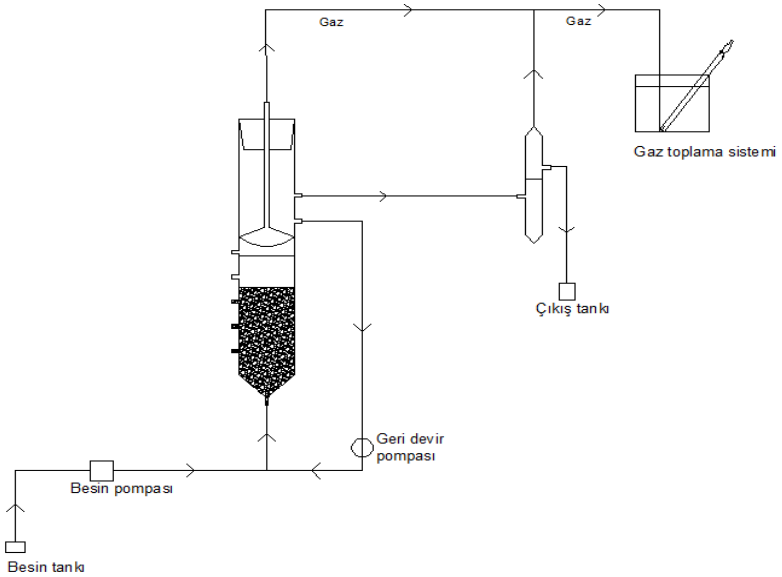
Tam karıştırmalı tank reaktör 1'e ve tam karıştırmalı tank reaktör 2'e hacimsel olarak aynı miktarda aktif karbon eklenmiştir. Akışkan yataklı kolon reaktör 1 ve akışkan yataklı kolon reaktör 2, hacimsel olarak aynı miktarda aktif karbon ile doldurulmuştur. İki tip reaktörün tek farkı substrat kaynağının biyoreaktör sistemine doğrudan yada ekstrakte edilerek verilmiş olmasıdır. Tam karıştırmalı tank reaktör 1'de çörek otu atığı herhangi bir ön işlem yapılmadan doğrudan reaktöre dolgu malzemesi olarak eklenmiş ve iz elementler musluk suyuna ilave edilerek proses beslenmiştir. Tam karıştırmalı tank reaktör 2'de ise, çörek otu atığı musluk suyu ile ekstrakte edilerek ve bu ekstrakt sıvısına iz elementler eklenerek besleme yapılmıştır. Böylece, substrata ön işlem uygulanıp uygulanmaması durumunun sistem performansına etkileri belirlenmiştir.

Tam karıştırmalı tank reaktör 1 ve akışkan yataklı kolon reaktör 1'de, substratın reaktörlere doğrudan verilmesi; tam karıştırmalı tank reaktör 2 ve akışkan yataklı kolon reaktör 2'de ise, substratın ekstrakte edilerek ekstrakt sıvısının alınıp biyoreaktör sistemine verilmesi hedeflenerek reaktör tiplerinin kıyaslanması amaçlanmıştır.

Araştırmada kullanılan, tam karıştırmalı tank reaktörlerin (Şekil 3.1) ve akışkan yataklı kolon reaktörlerin (Şekil 3.2) şematik gösterimi aşağıda sunulmuştur.



Şekil 3.1. Araştırmada kullanılan tam karıştırmalı tank reaktörlerin şematik gösterimi



Şekil 3.2. Araştırmada kullanılan akışkan yataklı kolon reaktörlerin şematik gösterimi

Reaktörlerin işletildiği 35-37 ^{0}C sıcaklığın sabit tutulduğu reaktör odası Şekil 3.3'te ve +4 ^{o}C'de çalıştırılan buzdolabında bulunan reaktörlerin besin tankları ise Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Biyoreaktörlerin işletildiği sıcaklık kontrollü karanlık reaktör odası



Şekil 3.4. Dört biyoreaktör besin tankının muhafaza edildiği +4 ^{o}C'de çalıştırılan buzdolabı

Atık çörek otu, reaktör sistemlerine verilmeden önce verimi arttırmak amacıyla Şekil 3.5'te görüldüğü üzere öğütücü sistem kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Atık çörek otunu homojen partikül boyutuna dönüştüren öğütücü sistem

Çizelge 3.1'de sunulmuş biyoreaktörlerin özellikleri, aşağıda ayrıntılı olarak tanıtılmış olup işletme koşulları detaylı olarak açıklanmıştır.

3.1. Tam Karıştırmalı Tank Reaktör 1 (TKTR-1)

Toplam hacmi 5000 mL ve boş yatak hacmi 2250 mL olan laboratuvar ölçekli cam malzemeden yapılmış tam karıştırmalı tank reaktör kullanılmıştır. Reaktör içerisine manyetik balık eklenerek ve reaktör manyetik karıştırıcı üzerine bırakılarak tam karışım sağlanmıştır. Bu reaktöre, cazibeli akış olacak şekilde 5000 mL hacminde bir reaktör daha eklenmiştir. Eklenen bu reaktörde; reaktör içeriğindeki dolgu malzemesi, bakteri ve atık çörek otunun sistemden çıkmasının engellenmesi ve çıkış suyunun toplanması amaçlanmıştır. Reaktör, aktif karbon (1,5-2,0 mm) ve ön işlem uygulanmamış atık çörek otu (0,5-1,0 mm) ile doldurulmuştur. Biyofilm oluşumunu arttırmak ve hızlandırmak için aktif karbon granülleri tercih edilmiştir.

Reaktörde, homojen organik madde dengesini sağlayabilmek için atık çörek otu (biyoreaktör sistemine verilmeden önce) öğütücü sistemden geçirilerek kullanılmıştır (Şekil 3.5). Böylece, çörek otu partiküllerinin parçalanması yüzey alanına bağlı olup, küçük çaptaki partiküllerin kolay parçalanabilmesi nedeniyle proses verimi önemli ölçüde arttırılabilir. Reaktöre ait fotoğraf Şekil 3.6'da verilmiş olup fototrofik mikroorganizmaların gelişimini önleyebilmek için, reaktör alüminyum folyolu bant ile kaplanmış ve karanlık odada işletilmiştir. Aşılama için Malatya Şeker Fabrikası'nın biyolojik atık su arıtma tesisinin yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktöründen çamur alınmıştır. Çamur reaktöre eklenmeden önce çamura, karışık mikroorganizma içeriğindeki hidrojen üreten mikroorganizma aktivitesini arttırabilmek, metanojen mikroorganizmaların aktivitesini inhibe edebilmek veya tamamen yok edebilmek için ısıl ön işlem (90-95 ^{0}C'de 45 dak) uygulanmıştır. Reaktör 5 gün boyunca kesikli olarak karıştırılmıştır. Sonrasında, tam karışımlı şekilde 160 rpm karışım oranında 35-37 ^{o}C'de (sıcaklığın sabit tutulduğu karanlık odada) sürekli kesikli beslemeli olarak işletilmiştir (Şekil 3.3). Karıştırmanın etkisi ile reaktör içeriğindeki atık çörek otu, bakteri ve aktif karbonun reaktörden çıkışını önlemek amacıyla besleme yapılacak zamandan 60 dakika önce karıştırma durdurulmuş ve reaktör içeriğinin tabana çökmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, besleme süresi boyunca karıştırma yapılmayarak bu sürenin bitişini takip eden 5. dakikadan sonra biyoreaktör tekrardan 160 rpm'de karıştırılmıştır. Reaktör beslemesi ise biyolojik aktiviteyi engellemek amacıyla besin tankı, +4 ^{o}C'de çalıştırılan buzdolabında muhafaza edilerek yapılmıştır (Şekil 3.4).

Atık çörek otu haftada iki gün (perşembe ve pazar), belirlenmiş organik yükleme miktarı kadar (reaktörün üst tarafında Şekil 3.1'de görüldüğü üzere tek yollu musluk olan bölümden) birkaç günlük olarak reaktöre eklenmiştir. Arıtılmamış musluk suyuna belirli miktarlarda NH_4Cl, KH_2PO_4, $CaCl_2.2H_2O$, $MgSO_4.7H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $Na_2MoO_4.2H_2O$, $ZnCl_2$, $CoCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.H_2O$, $MnCl_2.4H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$, H_3BO_3 iz elementler (Fang ve ark., 2006) eklenerek hazırlanmış olan besleme çözeltisi ile reaktör beslenmiştir. Proses, sürekli kesikli beslemeli olarak işletilmiştir. Biyohidrojen çalışmalarında, atık çörek otu literatürde ilk defa denenen biyokütle olduğundan bakterilerin ortama alışma periyodunda pH 5.0'da; 1. ve 2.

periyotta pH 4.0'da; 3. periyotta pH 5.0'da ve 4. periyotta pH 6.0'da işletilmiştir. Arıtılmamış musluk suyuna iz elementlerin eklenerek hazırlanmış olduğu besin çözeltisinde, hergün besleme yapılmadan önce 1 M HCI ve 1 M NaOH ile pH ayarlanmıştır. Alışma evresinde reaktör; 2.22 gr.çörek otu/L (1-9 gün arasında) ve 4.44 gr.çörek otu/L (10-35 gün arasında) organik yükleme oranında ve 24 saat hidrolik bekletme süresinde işletilmiştir. Boş yatak hacmine göre hesaplanan hidrolik bekleme süresinin (HBS), reaktör performansına etkisi araştırılmıştır. Birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü periyotlarda 6.66 gr.çörek otu/L organik yükleme oranlarında çalışılmış ve birinci periyot hariç diğer periyotlarda 24 saat hidrolik bekletme süresi tercih edilmiştir. Sadece, birinci periyotta 36 saat hidrolik bekletme süresinde çalışılmıştır (Çizelge 3.2).



Şekil 3.6. Atık çörek otu ve aktif karbon ile doldurulmuş tam karıştırmalı tank reaktör 1 (TKTR-1)'e ait fotoğraf

Reaktörde pH, sıcaklık, toplam gaz hacmi ve gaz içeriği her gün ölçülmüştür. Üretilen toplam gaz hacmi, sıvı yer değiştirme yöntemiyle belirlenmiştir. Gaz numuneleri, gaz sızdırmaz musluklu cam şırınga ile alınmış ve numuneler bekletilmeden ölçülmüştür. KOI haftada iki gün analiz edilmiştir. Organik asitler, belirlenmiş zaman aralıklarında ve askıda katı madde analizi ise haftada bir gün yapılmıştır. Besleme çözeltisinden alınan örneklerde ise, KOI haftada bir kez analiz edilmiştir.

Çizelge 3.2. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otu ve aktif karbon ile doldurulmuş tam karıştırmalı tank reaktör 1'e ait işletme koşulları

Periyotlar	Alışma Evresi	1	2	3	4
Günler	0-35	36-47	48-58	59-79	80-97
pH	5.0	4.0	4.0	5.0	6.0
HBS (saat)	24,0	36,1	24,1	24,0	24,0
Organik Yükleme (gr.çörek otu/L)*	2.22-4.44 (1-10)	6.66 (36)	6.66 (48)	6.66 (59)	6.66 (80)
Maksimum hidrojen (mL/gün)*	-	1.2 (36)	8.0 (52)	25.3 (78)	32.1 (90)

* Parantez içindeki değerler organik yükleme oranının değiştirildiği günleri ve maksimum hidrojen konsantrasyonunun olduğu günleri göstermektedir.

3.2. Tam Karıştırmalı Tank Reaktör 2 (TKTR-2)

Toplam hacmi 5000 mL ve boş yatak hacmi 3000 mL olan laboratuvar ölçekli cam malzemeden yapılmış tam karıştırmalı tank reaktör kullanılmıştır. Reaktör içerisine manyetik balık eklenerek ve reaktör manyetik karıştırıcı üzerine bırakılarak tam karışım sağlanmıştır. Bu reaktöre, cazibeli akış olacak şekilde 5000 mL hacminde bir reaktör daha eklenmiştir. Eklenen bu reaktörde; reaktör içeriğindeki dolgu malzemesi ve bakterinin sistemden çıkmasının engellenmesi ve çıkış suyunun toplanması amaçlanmıştır. Reaktör, sadece aktif karbon (1,5-2,0 mm) ile doldurulmuştur. Biyofilm oluşumunu arttırmak ve hızlandırmak için aktif karbon granülleri kullanılmıştır. Çörek otu atığı, ekstrakte edilmeden önce homojen partikül boyutlarında olmasını tam olarak sağlayabilmek için, öğütücü sistemden geçirilerek kullanılmıştır (Şekil 3.5). Böylece, çörek otu partiküllerinin parçalanması yüzey alanına bağlı olup, küçük çaptaki partiküllerin kolay parçalanabilmesi nedeniyle proses verimi önemli ölçüde arttırılabilir. Araştırmada, ekstraksiyon yöntemlerinden biri olan dekoksiyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem, biraz değiştirilerek saf su yerine musluk suyu kullanılmıştır. Çörek otu üzerine, musluk suyu eklenerek 90-100 ^{o}C'de yarım saat kaynatılmıştır. Kaynatma süresi tamamlandıktan sonra, oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak ve filtre kağıdından süzme yapılarak ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra, çözünebilir karbonhidratlar bakımından zengin bir sıvı fraksiyon (çörek otu özütü) ve bir katı fraksiyon (tortu) elde edilmiştir. Şekil 3.7'de görüldüğü üzere, fototrofik mikroorganizmaların gelişimini önleyebilmek için, reaktör alüminyum folyolu bant ile kaplanmış ve karanlık odada işletilmiştir. TKTR-2'nin TKTR-1'den farkı; TKTR-2'de atık çörek otu ekstrakte edilerek ekstrakt sıvısı besin tankına eklenmiş ve biyoreaktör sistemi beslemesi yapılmıştır. TKTR-1'de ise, atık çörek otu herhangi bir ön işlem uygulanmadan doğrudan reaktör dolgu malzemesi olarak kullanılmış ve belirli zamanlarda atık çörek otu reaktöre eklenmiştir. TKTR-2 reaktörüne, TKTR-1 reaktörüne uygulanmış aşılama yöntemi yapılmıştır. Reaktör, 5 gün boyunca kesikli olarak karıştırılmıştır. Sonrasında, tam karışımlı şekilde 160 rpm karışım oranında 35-37 ^{o}C'de (sıcaklığın sabit tutulduğu karanlık odada) sürekli kesikli beslemeli olarak işletilmiştir (Şekil 3.3). Karıştırmanın etkisi ile, reaktör içeriğindeki bakteri ve aktif karbonun reaktörden çıkışını önlemek amacıyla besleme yapılacak zamandan

60 dakika önce karıştırma durdurulmuş ve reaktör içeriğinin tabana çökmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, besleme süresi boyunca, karıştırma yapılmayarak bu sürenin bitişini takip eden 5. dakikadan sonra biyoreaktör tekrardan 160 rpm'de karıştırılmıştır. Reaktör beslemesi ise biyolojik aktiviteyi engellemek amacıyla besin tankı, +4 ^{o}C'de çalıştırılan buzdolabında muhafaza edilerek yapılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.7. Atık çörek otunun ekstrakte edilerek ekstrakt sıvısı ile beslendiği ve sadece aktif karbon ile doldurulmuş tam karıştırmalı tank reaktör 2 (TKTR-2)'e ait fotoğraf

Atık çörek otu ekstrakt sıvısına, belirli miktarlarda NH_4Cl, KH_2PO_4, $CaCl_2.2H_2O$, $MgSO_4.7H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $Na_2MoO_4.2H_2O$, $ZnCl_2$, $CoCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.H_2O$, $MnCl_2.4H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$, H_3BO_3 iz elementler (Fang ve ark., 2006) eklenerek, hazırlanmış olan besleme çözeltisi ile reaktör beslenmiştir. Proses, sürekli kesikli beslemeli olarak işletilmiştir. Biyohidrojen çalışmalarında, atık çörek otu literatürde ilk defa denenen biyokütle olduğundan bakterilerin ortama alışma periyodunda pH 5.0'da; 1. ve 2. periyotta pH 5.0'da; 3. periyotta pH 4.0'da ve 4.

periyotta pH 6.0'da işletilmiştir. Atık çörek otu ekstrakt sıvısına, iz elementlerin eklenerek hazırlanmış olduğu besin çözeltisinde, hergün besleme yapılmadan önce 1 M HCI ve 1 M NaOH ile pH ayarlanmıştır. Alışma evresinde reaktör; 2.22 gr.çörek otu ekstraktı/L (1-9 gün arasında) ve 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (10-35 gün arasında) organik yükleme oranında ve 24 saat hidrolik bekletme süresinde işletilmiştir. Boş yatak hacmine göre hesaplanan hidrolik bekleme süresinin (HBS), reaktör performansına etkisi araştırılmıştır. Hidrolik bekletme süresi; birinci periyotta 36 saatte, ikinci periyotta 24 saatte tutularak her iki periyotta 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L organik yükleme oranında işletilmiştir. Organik yükleme oranının hidrojen üretim performansına etkisini araştırmak için, üçüncü ve dördüncü periyotta organik yükleme oranı değiştirilerek 24 saat hidrolik bekletme süresinde çalışılmıştır. Üçüncü periyotta, 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (64-74 gün) ve 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (75-82 gün) organik yükleme oranında çalışılmıştır. Dördüncü periyotta ise, 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (83-92 gün) ve 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (93-97 gün) organik yükleme oranında çalışılmıştır (Çizelge 3.3).

Reaktörde pH, sıcaklık, toplam gaz hacmi ve gaz içeriği her gün ölçülmüştür. Üretilen toplam gaz hacmi, sıvı yer değiştirme yöntemiyle belirlenmiştir. Gaz numuneleri, gaz sızdırmaz musluklu cam şırınga ile alınmış ve numuneler bekletilmeden ölçülmüştür. KOI haftada iki gün analiz edilmiştir. Organik asitler, belirlenmiş zaman aralıklarında ve askıda katı madde analizi ise haftada bir gün yapılmıştır. Besleme çözeltisinden alınan örneklerde ise, KOI haftada bir kez analiz edilmiştir.

Çizelge 3.3. Çörek otu atığı ekstrakt sıvısıyla beslenmiş, sadece aktif karbon ile doldurulmuş tam karıştırmalı tank reaktör 2'e ait işletme koşulları

Periyotlar	Alışma Evresi	1	2	3	4
Günler	0-35	36-46	47-63	64-82	83-97
pH	5.0	5.0	5.0	4.0	6.0
HBS (saat)	23,9	36,1	24,5	24,0	24,1
Organik Yükleme (gr.çörek otu ekstraktı/L)*	2.22-4.44 (1-10)	4.44 (36)	4.44 (47)	6.66-4.44 (64-76)	6.66-4.44 (83-93)
Maksimum hidrojen (mL/gün)*	-	3.1 (37)	5.1 (58)	20.8-14.2 (67-79)	14.2-2.4 (88-95)

* Parantez içindeki değerler organik yükleme oranının değiştirildiği günleri ve maksimum hidrojen konsantrasyonunun olduğu günleri göstermektedir.

3.3. Akışkan Yataklı Reaktör 1 (AYR-1)

Toplam hacmi 1000 mL ve boş yatak hacmi 400 mL olan laboratuvar ölçekli cam malzemeden yapılmış akışkan yataklı kolon reaktör kullanılmıştır. Akışkan yataklı kolon reaktör 1 (AYR-1); atık çörekotu (0,5-1,0 mm) ve aktif karbon (1,5-2,0 mm) ile doldurulmuştur. Reaktör yatağını akışkan duruma getirebilmek için, reaktör geri devrettilerek işletilmiştir. Reaktörde, biyofilm oluşumunu arttırmak ve hızlandırmak maksadıyla aktif karbon granülleri kullanılmıştır. Reaktörde homojen organik madde dengesini sağlayabilmek için, atık çörek otu (biyoreaktör sistemine verilmeden önce) öğütücü sistemden geçirilerek kullanılmıştır (Şekil 3.5). Şekil 3.8'de görüldüğü üzere, fototrofik bakterilerin gelişimini önlemek amacıyla reaktör alüminyum folyolu bant ile kaplanmış ve karanlık odada işletilmiştir. AYR-1 reaktörüne, TKTR-1 reaktöründe olduğu gibi aşılama yapılmıştır. Reaktör, 5 gün boyunca kesikli olarak geri devrettirilmiş ve 35-37 ^{o}C'de (sıcaklığın sabit tutulduğu karanlık odada) sürekli kesikli beslemeli olarak işletilmiştir (Şekil 3.3). Geri devir ile reaktör içeriğinin, geri devir pompasına yada reaktör çıkış tankına geçişini önleyebilmek için besleme yapılırken geri devir yapılmamıştır. Besleme tamamlandıktan sonra, reaktörde geri devir yapılmaya tekrardan devam edilmiştir. Reaktör geri devri, besin çözeltisi debisinin 50-100 katı kadardır. Reaktör beslemesi ise biyolojik aktiviteyi engellemek amacıyla, besin tankı +4 ^{o}C'de çalıştırılan buzdolabında muhafaza edilerek yapılmıştır (Şekil 3.4).

Atık çörek otu, her hafta pazar günü belirlenmiş organik yükleme miktarı kadar (reaktörün üst tarafında Şekil 3.2'de görüldüğü üzere mantar olan bölümden) reaktöre eklenmiştir. Atığın reaktöre verileceği yer olarak, çıkış bölmesi yada geri devir bölmesine bağlı Y bağlantı bölümü planlanmıştır. Ancak, bu kısımda atığın hortumda tıkanmalara neden olması ve reaktör ortamına geçişinin zorluğu nedeniyle mantar bölümünden eklenmesi daha uygun bulunmuştur. Arıtılmamış musluk suyuna belirli miktarlarda NH_4Cl, KH_2PO_4, $CaCl_2.2H_2O$, $MgSO_4.7H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $Na_2MoO_4.2H_2O$, $ZnCl_2$, $CoCl_2.6H_2O$, $CuCl_2.H_2O$, $MnCl_2.4H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$, H_3BO_3 iz elementler (Fang ve ark., 2006) eklenerek, hazırlanmış olan besleme çözeltisi ile reaktör beslenmiştir. Proses, sürekli kesikli beslemeli olarak işletilmiştir. Biyohidrojen çalışmalarında, atık çörek otu literatürde ilk defa denenen biyokütle

olduğundan bakterilerin ortama alışma periyodunda pH 5.0'da; 1. ve 2. periyotta pH 4.0'da; 3. periyotta pH 5.0'da ve 4. periyotta pH 6.0'da işletilmiştir. Arıtılmamış musluk suyuna iz elementlerin eklenerek hazırlanmış olduğu besin çözeltisinde, hergün besleme yapılmadan önce 1 M HCI ve 1 M NaOH ile pH ayarlanmıştır. Alışma evresinde reaktör; 2.22 gr.çörek otu/L (1-9 gün arasında) ve 4.44 gr.çörek otu/L (10-35 gün arasında) organik yükleme oranında ve 24 saat hidrolik bekletme süresinde işletilmiştir. Boş yatak hacmine göre hesaplanan hidrolik bekleme süresinin (HBS), reaktör performansına etkisi araştırılmıştır. Birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü periyotlarda 6.66 gr.çörek otu/L organik yükleme oranlarında çalışılmış ve birinci periyot hariç diğer periyotlarda 24 saat hidrolik bekletme süresi tercih edilmiştir. Sadece, birinci periyotta 36 saat hidrolik bekletme süresinde çalışılmıştır (Çizelge 3.4).



Şekil 3.8. Atık çörek otu ve aktif karbon ile doldurulmuş akışkan yataklı reaktör 1 (AYR-1)'e ait fotoğraf

Reaktörde pH, sıcaklık, toplam gaz hacmi ve gaz içeriği her gün ölçülmüştür. Üretilen toplam gaz hacmi, sıvı yer değiştirme yöntemiyle belirlenmiştir. Gaz numuneleri, gaz sızdırmaz musluklu cam şırınga ile alınmış ve numuneler bekletilmeden ölçülmüştür. KOI haftada iki gün analiz edilmiştir. Organik asitler, belirlenmiş zaman aralıklarında ve askıda katı madde analizi ise haftada bir gün yapılmıştır. Besleme çözeltisinden alınan örneklerde ise, KOI haftada bir kez analiz edilmiştir.

Çizelge 3.4. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otu ve aktif karbon ile doldurulmuş akışkan yataklı reaktör 1'e ait işletme koşulları

Periyotlar	Alışma Evresi	1	2	3	4
Günler	0-35	36-48	49-58	59-83	84-97
pH	5.0	4.0	4.0	5.0	6.0
HBS (saat)	23,8	36,6	24,3	24,0	23,9
Organik Yükleme (gr.çörek otu/L)*	2.22-4.44 (1-10)	6.66 (36)	6.66 (49)	6.66 (59)	6.66 (84)
Maksimum hidrojen (mL/gün)*	-	0.2 (48)	6.4 (52)	11.1 (68-78)	7.8 (97)

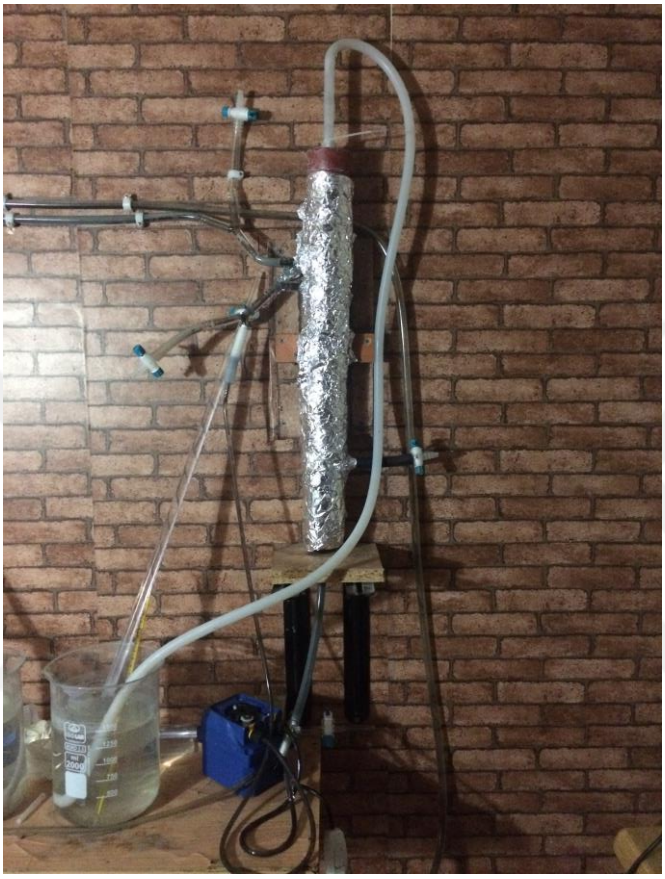
* Parantez içindeki değerler organik yükleme oranının değiştirildiği günleri ve maksimum hidrojen konsantrasyonunun olduğu günleri göstermektedir.

3.4. Akışkan Yataklı Reaktör 2 (AYR-2)

Boş yatak hacmi 600 mL ve toplam hacmi 1000 mL olan laboratuvar ölçekli cam malzemeden yapılmış akışkan yataklı kolon reaktör kullanılmıştır. Akışkan yataklı kolon reaktör 2 (AYR-2); sadece aktif karbon (1,5-2,0 mm) ile doldurulmuştur. Reaktör yatağını akışkan duruma getirebilmek için, reaktör geri devrettilerek işletilmiştir. Reaktörde, biyofilm oluşumunu hızlandırmak ve arttırmak maksadıyla aktif karbon granülleri tercih edilmiştir. Çörek otu atığı, ekstrakte edilmeden önce homojen partikül boyutlarında olmasını tam olarak sağlayabilmek için, öğütücü sistemden geçirilerek kullanılmıştır (Şekil 3.5). Böylece, çörek otu partiküllerinin parçalanması yüzey alanına bağlı olup, küçük çaptaki partiküllerin kolay parçalanabilmesi nedeniyle proses verimi önemli ölçüde arttırılabilir. Araştırmada ekstraksiyon yöntemlerinden biri olan dekoksiyon yöntemi, TKTR-2'de bahsedildiği gibi uygulanmıştır. Şekil 3.9'da görüldüğü üzere, fototrofik mikroorganizmaların gelişimini önleyebilmek için reaktör alüminyum folyolu bant ile kaplanmış ve karanlık odada işletilmiştir. AYR-2'nin AYR-1'den farkı; AYR-2'de atık çörek otu ekstrakte edilerek ekstrakt sıvısı besin tankına eklenmiş ve biyoreaktör beslemesi yapılmıştır. AYR-1'de ise, atık çörek otu herhangi bir ön işlem uygulanmadan doğrudan reaktör dolgu malzemesi olarak kullanılmış ve belirli zamanlarda atık çörek otu reaktöre eklenmiştir. AYR-2 reaktörüne, TKTR-1 reaktöründe olduğu gibi aşılama yapılmıştır. Reaktör, 5 gün boyunca kesikli olarak geri devrettirilmiş ve 35-37 ^{o}C'de (sıcaklığın sabit tutulduğu karanlık odada) sürekli kesikli beslemeli olarak işletilmiştir (Şekil 3.3). Geri devir ile reaktör içeriğinin, geri devir pompasına yada reaktör çıkış tankına geçişini önleyebilmek için, besleme yapılırken geri devir yapılmamıştır. Besleme tamamlandıktan sonra, reaktörde geri devir yapılmaya tekrardan devam edilmiştir. Reaktör geri devri, besin çözeltisi debisinin 50-100 katı kadardır. Reaktör beslemesi ise biyolojik aktiviteyi engellemek amacıyla, besin tankı +4 ^{o}C'de çalıştırılan buzdolabında muhafaza edilerek yapılmıştır (Şekil 3.4).

Besleme çözeltisi, TKTR-2'de olduğu gibi hazırlanmıştır. Proses, sürekli kesikli beslemeli olarak işletilmiştir. Biyohidrojen çalışmalarında, atık çörek otu literatürde ilk defa denenen biyokütle olduğundan bakterilerin ortama alışma

periyodunda pH 5.0'da; 1. ve 2. periyotta pH 5.0'da; 3. periyotta pH 4.0'da ve 4. periyotta pH 6.0'da işletilmiştir. Atık çörek otu ekstrakt sıvısına, iz elementlerin eklenerek hazırlanmış olduğu besin çözeltisinde, hergün besleme yapılmadan önce 1 M HCI ve 1 M NaOH ile pH ayarlanmıştır.



Şekil 3.9. Atık çörek otunun ekstrakte edilerek ekstrakt sıvısı ile beslendiği ve sadece aktif karbon ile doldurulmuş akışkan yataklı reaktör 2 (AYR-2)'e ait fotoğraf

Alışma evresinde reaktör; 2.22 gr.çörek otu ekstraktı/L (1-9 gün arasında) ve 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (10-35 gün arasında) organik yükleme oranında ve 24 saat hidrolik bekletme süresinde işletilmiştir. Boş yatak hacmine göre hesaplanan hidrolik bekleme süresinin (HBS), reaktör performansına etkisi araştırılmıştır. Hidrolik bekletme süresi; birinci periyotta 36 saatte, ikinci periyotta 24 saatte tutularak her iki periyotta 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L organik yükleme oranında işletilmiştir. Organik yükleme oranının, hidrojen üretim performansına etkisini araştırmak için üçüncü ve dördüncü periyotta organik yükleme oranı değiştirilerek 24 saat hidrolik bekletme süresinde çalışılmıştır. Üçüncü periyotta, 4.44 gr.çörek otu

ekstraktı/L (58-65 gün) ve 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (66-80 gün) organik yükleme oranında çalışılmıştır. Dördüncü periyotta ise, 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (81-88 gün) ve 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (89-97 gün) organik yükleme oranında çalışılmıştır (Çizelge 3.5).

Reaktörde pH, sıcaklık, toplam gaz hacmi ve gaz içeriği her gün ölçülmüştür. Üretilen toplam gaz hacmi, sıvı yer değiştirme yöntemiyle belirlenmiştir. Gaz numuneleri, gaz sızdırmaz musluklu cam şırınga ile alınmış ve numuneler bekletilmeden ölçülmüştür. KOI haftada iki gün analiz edilmiştir. Organik asitler, belirlenmiş zaman aralıklarında ve askıda katı madde analizi ise haftada bir gün yapılmıştır. Besleme çözeltisinden alınan örneklerde ise, KOI haftada bir kez analiz edilmiştir.

Çizelge 3.5. Çörek otu atığı ekstrakt sıvısıyla beslenmiş, sadece aktif karbon ile doldurulmuş akışkan yataklı reaktör 2'e ait işletme koşulları

Periyotlar	Alışma Evresi	1	2	3	4
Günler	0-35	36-44	45-57	58-80	81-97
pH	5.0	5.0	5.0	4.0	6.0
HBS (saat)	24,1	36,1	24,1	24,1	24,0
Organik Yükleme (gr.çörek otu ekstraktı/L)*	2.22-4.44 (1-10)	4.44 (36)	4.44 (45)	4.44-6.66 (58-66)	6.66-4.44 (81-90)
Maksimum hidrojen (mL/gün)*	-	2.3 (36)	2.1 (52)	4.5-7.6 (64-78)	4.8-2.8 (88-92)

* Parantez içindeki değerler organik yükleme oranının değiştirildiği günleri ve maksimum hidrojen konsantrasyonunun olduğu günleri göstermektedir.

3.5. Kesikli Reaktörler

Sürekli kesikli beslemeli reaktörlerde, pH'a bağlı olarak değişen biyohidrojen üretim aktivitesini belirlemek için bu reaktörlerden alınmış çamur numuneleri 120 mL hacimli ikişer tekrarlı reaktörlere (serum şişelerine) eklenmiştir. Reaktör hacminin, dörtte üçü doldurularak kurulum yapılmıştır. Şekil 3.10'de görüldüğü üzere, fototrofik mikroorganizmaların gelişimini önleyebilmek için reaktör alüminyum folyolu bant ile kaplanmış ve karanlık odada işletilmiştir. Çalışmada, ön işlem uygulanmamış veya uygulanmış olması durumuna göre değişen organik yükleme oranları ve farklı pH değerleri denenmiştir. Atık çörek otuna ön işlemin uygulanmamış olduğu, kesikli proseslerde besin çözeltisi TKTR-1 ve AYR-1'de olduğu gibi hazırlanmıştır. Atık çörek otuna ön işlemin uygulanmış olduğu (dekoksiyon ekstraksiyon yöntemi) proseslerde ise, besin çözeltisinin hazırlanması TKTR-2 ve AYR-2'de olduğu gibidir. Sürekli kesikli beslemeli reaktörlerden alınmış çamur numuneleri, kesikli reaktörlere eklendikten sonra kapakları kapatılmış ve 4-5 dakika süresince azot gazından geçirilerek reaktör ortamından oksijenin uzaklaştırıldığından emin olunmuştur. Son olarak, kurulan reaktörler 170 rpm'de çalıştırılan çalkalayıcı inkübatöre konularak 35-37 ^{0}C'de işletilmiştir (Şekil 3.11). Gaz numuneleri, gaz sızdırmaz musluklu cam şırınga ile alınmış ve numuneler bekletilmeden ölçülmüştür. Çalışmada, atık çörek otu (biyokütle) hücre formülü $C_6H_{12}O_6$ olarak kabul edilmiştir.



Şekil 3.10. 120 mL hacimli kesikli reaktör



Şekil 3.11. 120 mL hacimli kesikli reaktörlerin karışımını sağlayan çalkalayıcı inkübatör

3.6. Analitik Yöntemler

Gaz analizleri; gaz sızdırmaz musluklu cam şırınga ile numune alınarak, Harran Üniversitesi HÜBTAM bünyesinde bulunan gaz kromatografisinde (Shimadzu marka Nexis GC-2030) yapılmıştır. GC'de termal iletkenlik dedektörü (TCD) ve kapiler kolon RT®-Msieve 5A (0.53 mmID, 50 µm df) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum (8 mL/dak toplam akış debisinde) tercih edilmiştir. Kolon, dedektör ve enjeksiyon sıcaklıkları sırası ile 35 ^{0}C, 230 ^{0}C ve 200 ^{0}C'dir. Yüksek saflıkta hidrojen, karbondioksit ve metan gazları ile kalibrasyon yapılmıştır. Reaktör çıkışında, organik asit ölçümü için belirli zaman aralıklarında numuneler (gözenek büyüklüğü 0.45 µm polieter sulfon şırınga filtrelerden geçirilerek) alınmış ve +4 ^{0}C de muhafaza edilerek Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kromatografi ve Fermantasyon Laboratuvarı bünyesinde bulunan HPLC ile hizmet alımı yapılarak ölçülmüştür. Reaktör çıkış numunesinde standart metotlara göre; KOI ve askıda katı madde analizi yapılmıştır. Besleme çözeltisinden alınan örnekte ise; KOI analiz edilmiş ve pH ise besleme öncesi kontrollü olarak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Tam Karıştırmalı Tank Reaktör 1 (TKTR-1)

TKTR-1, Çizelge 3.1'de belirtildiği üzere yağı alınmış atık çörek otu (dane çapı: 0,5-1,0 mm) ve granül halinde olan aktif karbon (dane çapı: 1,5-2,0 mm) ile doldurulmuştur. Ayrıca, Malatya Şeker Fabrikası bünyesinde bulunan biyolojik atık su arıtma tesisinin yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktöründen alınmış çamura ısıl ön işlem uygulanarak TKTR-1'e eklenmiştir. Reaktöre eklenmiş olan toplam malzeme hacmi 1500 mL'dir. Bu hacim; yarısı granül aktif karbon, üçte biri çamur ve altıda biri atık çörek otu olacak şekilde doldurulmuştur. TKTR-1'de, ön işlem uygulanmamış atık çörek otundan biyolojik hidrojen üretim potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 3.2'de, TKTR-1'e ait işletim koşulları ayrıca verilmiştir. Aşağıda, TKTR-1'in farklı işletim koşullarında hidrojen üretim performansı ayrıntılı olarak sunulmuştur.

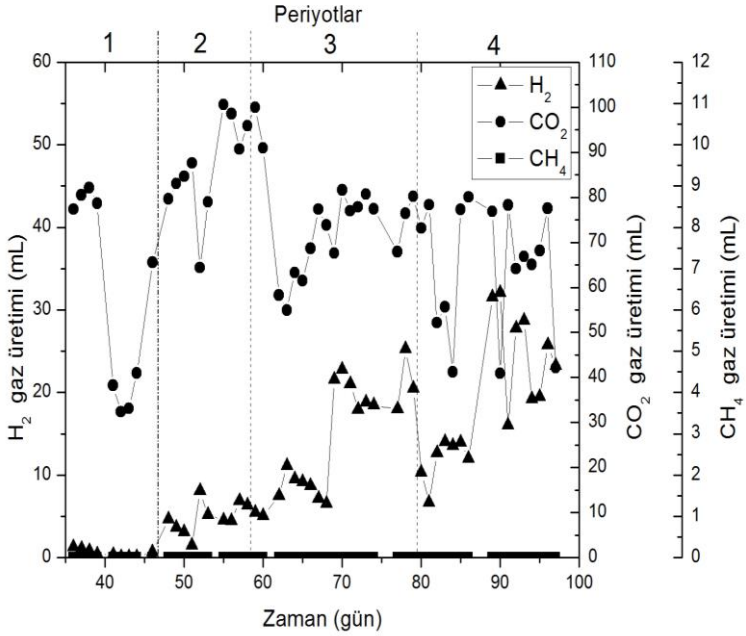
4.1.1. pH ve hidrolik bekletme süresinin gaz üretimine etkisi

Cam malzemeden yapılmış olan laboratuvar ölçekli tam karıştırmalı tank reaktör 1'de, kurulumu takip eden 5 gün boyunca kesikli olarak tam karışım yapılmıştır. Reaktör, alışma evresi ve farklı işletim (1-4 periyot) koşulları olmak üzere yaklaşık olarak 100 gün boyunca işletilmiştir. TKTR-1'in anaerobik işletimi ve oksijenin proses performansını olumsuz etkilemesi nedeniyle, atık çörek otu (öğütücü kullanılarak homojen hale getirilmiş) organik madde yüklemesi, reaktöre günlük olarak verilmemiştir. Bunun yerine, haftanın iki günü belirlenmiş olup reaktörün üst tarafında tek yollu musluk olan bölümden üç ve dört günlük organik yükleme oranları olacak şekilde, reaktöre atık çörek otu eklenerek işletilmiştir. Bu şekilde işletildiğinde, reaktör işletim performansında ciddi problem olmamıştır. Ancak, kaç saatlik HBS'de kaç gram çörek otunun organik madde olarak kullanıldığını net olarak belirlemek zor olmuştur. Dolayısıyla, birkaç günlük organik yükleme oranları için belirlenen miktarların gün sayısına göre ortalaması alınmış ve elde edilen ortalama değer kabul edilerek, kullanılmış olan organik madde oranı

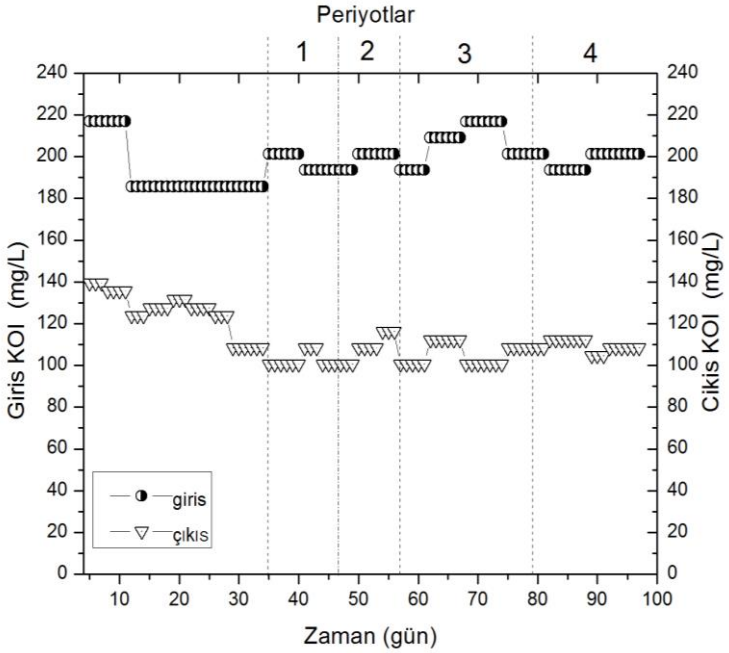
değerlendirilmiştir. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otunun; herhangi bir ön işlem uygulanmadan doğrudan reaktöre eklenerek hidrojen üretimine katkı sağlaması bu proseste avantaj oluşturmaktadır. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otunun; belirli zaman aralıklarında birkaç günlük olarak reaktöre eklenmesi ve buna bağlı olarak net organik yükleme oranının tespit edilememesi ise bu proseste dezavantaj oluşturmaktadır. Atık organik madde kullanımı ve reaktör işletimi bakımından TKTR-1 ile benzerlik gösteren bir çalışma Koutroulı ve ark. (2006) tarafından yapılmıştır. Bahsedilen bu çalışmada, tam karıştırmalı tank reaktörde 35 ^{0}C'de mezofilik koşullarda hidrojen üreten kültür ile zeytin posasından hidrojen üretimi araştırılmıştır. Reaktör, saatte iki kez 15 dakika boyunca periyodik olarak karıştırılmış ve sistem performansına belirli aralıklarla karıştırmanın etkisi kesikli deneylerle test edilmiştir. Reaktör anaerobik olarak ortalama 30, 14.5 ve 7.5 saat hidrolik bekletme sürelerinde işletilerek, belirli zaman periyotlarında sırasıyla her 6 saatte 1 dk, her 6 saatte 2 dk ve her 3 saatte 2 dk süreyle zeytin posası ile periyodik olarak beslenmiştir. Su ile seyreltilmiş (1:4) ham zeytin posasının yüksek katı muhtevası peristaltik pompaların (düşük besleme debilerinin pompa hortumunu bloke etmesi) verimli çalışmasını engellediği için sürekli besleme mümkün olmamıştır. Hidrojen üretim verimi, 30 ve 7.5 saat HBS'de sırasıyla 4.5 ila 2.8 mmol H_2 olarak belirlenmiştir. HBS'nin azalması ile hidrojen üretiminde azalma olmuştur. Böylece, kesikli reaktörlerde sürekli karıştırma ve tam karıştırmalı tank reaktörde periyodik karıştırmanın, hidrojen üretimine etkisi kıyaslanmış olup karıştırma da süreklilik olup olmamasının hidrojen üretimini etkilemediği Koutroulı ve ark. (2006) tarafından bildirilmiştir. TKTR-1'de, KOI giriş konsantrasyonuna dair ortalama bir konsantrasyon belirlemek için belirli zaman aralıklarında TKTR-1 reaktöründen ek reaktöre geçiş olan hortum bağlantısından numune alınarak ortalama giriş konsantrasyonu belirlenmiştir. KOI giriş numunesi alma zamanı olarak besleme süresinin bitmesinden 10 dakika önce bahsedilen bölümden numune alınmıştır. Bu numune alma zamanlaması ile beslemenin (musluk suyu+iz elementler) bitmek üzere olması hedeflenmiş böylece reaktör ortamındaki giriş konsantrasyonunda ortalama bir değer elde edilebileceği düşünülmüştür. KOI çıkış konsantrasyonu ise, çıkış tankından numune alınıp ölçülerek belirlenmiştir.

TKTR-1'de bakterilerin ortama alışma evresi 35 gün sürmüştür. İlk 18 gün gaz üretimi gözlenmemiş ve bu günden sonra dengeli olmayan gaz üretimi olduğu gözlenmiştir. Bu alışma evresinde, reaktör organik yükleme oranı 4.44 gr.çörek otu/L (186 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 5.0'da işletilmiştir. 35. günde, gaz üretiminde kararlı durum koşulları ile sürekli hidrojen fermantasyonu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, TKTR-1'de işletim koşullarında değişiklik yapılmadan önce, olası etkileri öngörebilmek için kesikli reaktörler kurulmuştur. Kesikli reaktörlerde ise, ön işlem uygulanmamış atık, farklı pH (4.0, 5.0 ve 6.0) ve organik yükleme oranlarında (2.22, 4.44 ve 6.66 gr.çörek otu/L) denenmiş olup, farklı pH değerlerinde işletilmiş tüm reaktörlerde optimum hidrojen üretiminin 6.66 gr.çörek otu/L organik yükleme oranı olan reaktörlerde olduğu belirlenmiştir. Buna göre, TKTR-1'in tüm periyotlarda 6.66 gr.çörek otu/L organik yükleme oranında işletilmesine karar verilmiştir. Birinci periyotta işletim koşulları; organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu/L (ortalama 197 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 36 saat ve pH 4.0 olarak değiştirilmiştir. Bu değişiklik ile proseste gaz üretimini hızlandırmak amaçlanmıştır. Ancak, bu değişikliğin gaz üretimini durdurduğu ve propiyonik asit üretimine neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.1). Kumar ve ark. (2016) tarafından yapılmış çalışmada, propiyonik asit üretimi ve HBS'nin hidrojen üretimini sınırladığı bildirilmiş ve asit ön işlemi uygulanmış hint fıstığı (jatropha) atığı substrat olarak kullanılarak 48-8 saat hidrolik bekletme süresi aralığında hidrojen üretimi araştırılmıştır. Araştırmaya, 48 saat hidrolik bekletme süresinde başlanarak daha sonra kademeli olarak 12 saat HBS'ye kadar düşürülmüş ve buna bağlı olarakta hidrojen üretim performansında da ters orantılı olarak kademeli artış gözlenmiştir. Ancak, 12 saat HBS'den sonra 8 saat HBS'de işletilmeye devam edildiğinde, hidrojen üretim performansında büyük bir düşüş meydana gelmiş ve dolayısıyla reaktörün stabil performansa ulaşması için tekrardan 12 saat HBS'de reaktör işletimine devam edilmiştir. Optimum hidrojen üretim performansı; 24.6 gr/L besin konsantrasyonu ve 12 saat HBS işletim koşullarında 3.65 L H_2/L.gün olarak belirlenmiştir. Bu araştırmada ise, birinci periyotta TKTR-1'de kararsız hidrojen üretiminin 36 saat HBS ile ilişkili olduğu ve tekrardan 24 saat HBS'de işletilmesinin uygun olduğu değerlendirilmiştir. Hidrojen üretiminde organik asitler (asetik asit, bütirik asit) toplam çözünebilir metabolik ürünlerin ana fraksiyonu olarak

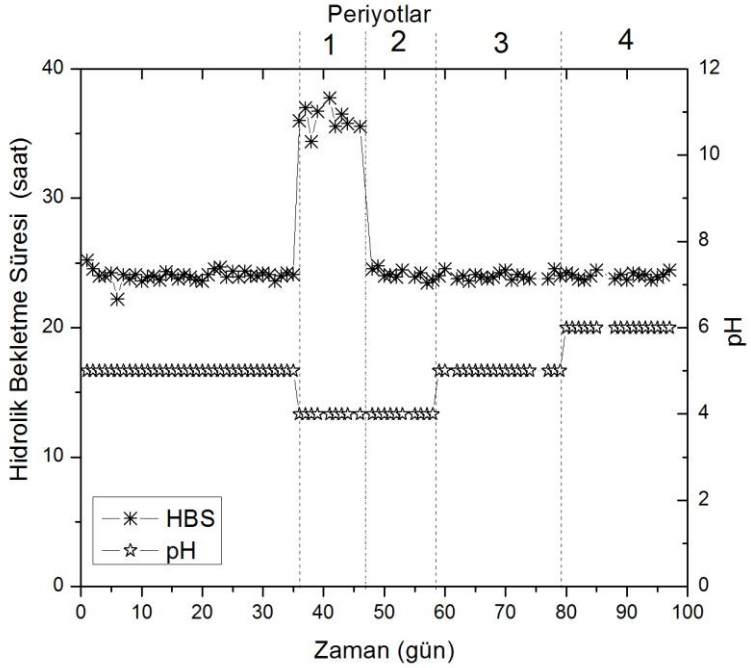
gözlenmektedir. Propiyonik asitin hidrojen üretimini düşürdüğü, asetik asit, bütirik asitin ise hidrojen üretimini termodinamik olarak desteklediği ve artırdığı biyohidrojen çalışmalarında belirtilmiştir. Ayrıca, biyohidrojen üretim çalışmalarında karıştırmanın önemli olduğu bildirilmiştir. TKTR-1'in materyal ve yöntem bölümünde bahsedildiği üzere sürekli kesikli olarak beslenmesi ve besleme yapılırken karıştırmanın (yaklaşık 3 saat) yapılmayarak, besleme tamamlandıktan sonra karıştırılmaya devam edilmesi gözönünde bulundurularak tüm periyotlarda 24 saat HBS'de çalışılmaya karar verilmiştir. TKTR-1, 1. periyotta 197 mg KOI/L ortalama giriş organik yükleme oranında işletilmiş olup, çıkış konsantrasyonu 101 mg KOI/L (36-40 gün) ve 104,5 mg KOI/L (41-46 gün) olarak belirlenmiştir. İkinci periyot işletim koşulları birinci periyot koşulları ile (6.66 gr.çörek otu/L (ortalama olarak 198 mg KOI/L) ve pH 4.0 olarak) aynı tutularak sadece hidrolik bekletme süresi 24 saat olarak değiştirilmiştir. Karışık kültürün kullanılmış olduğu biyohidrojen üretim çalışmalarından HBS'nin azaltılmasının propiyonik asit üretimini azaltan etkisi olduğu bildirilmiştir (Hussy ve ark., 2003; Cha ve Noike, 1997). HBS değişikliği ile hidrojen üretiminin başladığı bu periyotta maksimum hidrojen üretimi 8 mL H_2/gün (52. günde) olarak ölçülmüştür. İkinci periyotta, ortalama çıkış KOI konsantrasyonu 107,6 mg KOI/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Tam karıştırmalı tank reaktör 1'de hidrojen gazı üretiminin farklı işletim periyotlarındaki değişimi



Şekil 4.2. Tam karıştırmalı tank reaktör 1'de KOI konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.3. Tam karıştırmalı tank reaktör 1'de araştırılmış HBS ve pH

Üçüncü periyot işletim koşulları ise; organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu/L (ortalama olarak 207,5 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 5.0 olarak değiştirilmiştir. Üçüncü periyotta işletim koşullarının ikinci periyoda göre sadece pH

değişimi olması gaz üretim performansında belirgin bir artışa neden olmuştur. Bu periyot başlangıcında (59. gün), pH değişiminin etkisi ile 5.5 mL H_2/gün gaz üretimi olduğu belirlenmiştir. Bakterilerin ortam pH'sına alışmasına bağlı olarak ilerleyen günlerde ortalama 10 mL H_2/gün civarında gaz üretimi olduğu ve 69-79 günleri arasında ortalama olarak 20,4 mL H_2/gün hidrojen gazı üretimi tespit edilmiştir. Üçüncü periyotta, maksimum hidrojen üretimi 78. günde 25,2 mL H_2/gün olarak belirlenmiştir. Bu periyotta ortalama çıkış KOI konsantrasyonu ise 105,8 mg KOI/L olarak tespit edilmiştir. Dördüncü periyot işletim koşulları; organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu/L (ortalama olarak 198,3 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 6.0 olarak değiştirilmiştir. Bu periyodun başlangıcında pH değişimi ile hidrojen üretimi 12,8 mL H_2/gün civarında belirlenmiş olup, 89. gün itibari ile üretilen gaz miktarında 31,6 mL H_2/gün olarak artış olmuştur. Bu günden sonra (90-97 gün arasında), ortalama 25 mL H_2/gün hidrojen üretilmiştir. Dördüncü periyotta, 90. günde maksimum hidrojen üretimi 32,1 mL H_2/gün olarak belirlenmiştir. Bu periyotta ortalama çıkış KOI konsantrasyonu ise, 109,2 mg KOI/L olarak tespit edilmiştir. Literatürde, hidrojen üretim performansı arttıkça biyoreaktör çıkışında daha ileri arıtım yapılma ihtiyacı ortaya çıktığı bildirilmiştir (Kothari ve ark., 2012; Khanna ve Das, 2013; Bica´kova´ ve Straka, 2012).

TKTR-1'de hidrojen üretimi, işletim periyodu boyunca genel olarak dalgalanmıştır. Bunun nedeni, karışık kültürdeki baskın türlerin aktivitesi ve numune alırken (gaz sızdırmaz cam şırınga ile) hidrojen gazının (en hafif molekül ağırlığına sahip olması ve geçiş hızının diğer gazlardan daha yüksek olması nedeniyle) bulunduğu ortamı ilk terk eden gaz olması olabilir. Araştırmada, denenmiş 4.0, 5.0 ve 6.0 olan tüm pH değerlerinde hidrojen üretimi tespit edilmiştir. Ancak, üretim stabil olması açısından değerlendirildiğinde, maksimum hidrojen pH 5.0'da üretilmiştir. HBS'nin, 36 saatten 24 saate düşürülmesi ise hidrojen üretimini başlatmıştır. Atık organik madde kullanımı ve reaktör işletimi bakımından benzerlik gösteren TKTR-1 ve Koutroulı ve ark. (2006) tarafından yapılmış araştırma değerlendirildiğinde; TKTR-1'de HBS'nin azaltılması hidrojen üretimini arttırırken, Koutroulı ve ark. (2006) tarafından yapılmış çalışmada HBS'nin azaltılması hidrojen üretimini azaltmıştır. Bunun nedeni, öncelikle kullanılmış organik madde tipleri olmak üzere nütrientler, çamur (aşı) ve çamura uygulanmış ısıl (sıcaklık ve süre) ön

işlemdir. Bu faktörler, bir bütün olarak değerlendirilmelidir. Ayrıca, araştırmada biyolojik olarak üretilen gaz; hidrojen ve karbondioksit olup, çalışma boyunca metan gazı üretimi olmamıştır. Bu durum, metanojenleri etkisiz hale getirmek üzere çamura (aşı) uygulanmış ısıl ön işlemin etkinliğini desteklemektedir.

4.2. Tam Karıştırmalı Tank Reaktör 2 (TKTR-2)

TKTR-2, Çizelge 3.1'de belirtildiği üzere granül halinde olan aktif karbon (dane çapı: 1,5-2,0 mm) ile doldurulmuştur. Ayrıca, Malatya Şeker Fabrikası bünyesinde bulunan biyolojik atık su arıtma tesisinin yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktöründen alınmış çamura ısıl ön işlem uygulanarak TKTR-2'ye eklenmiştir. Reaktöre eklenmiş olan toplam malzeme hacmi 750 mL'dir. Bu hacim; üçte biri granül aktif karbon, üçte ikisi çamur olacak şekilde doldurulmuştur. TKTR-2'de, atık çörek otuna ön işlem uygulanması ile elde edilmiş çörek otu ekstrakt sıvısı kullanılarak biyolojik hidrojen üretim potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 3.3'te, TKTR-2'e ait işletim koşulları ayrıca verilmiştir. Aşağıda TKTR-2'nin farklı işletim koşullarında hidrojen üretim performansı ayrıntılı olarak sunulmuştur.

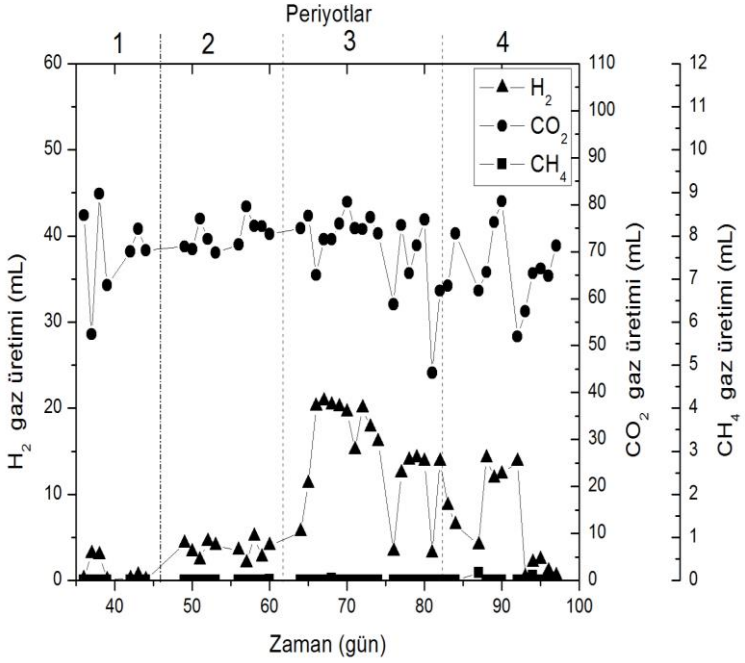
4.2.1. Organik yükleme oranı, pH ve hidrolik bekletme süresinin gaz üretimine etkisi

Cam malzemeden yapılmış olan laboratuvar ölçekli tam karıştırmalı tank reaktör 2'de kurulumu takip eden 5 gün boyunca kesikli olarak tam karışım yapılmıştır. Reaktör, alışma evresi ve farklı işletim (1-4 periyot) koşulları olmak üzere yaklaşık olarak 100 gün boyunca işletilmiştir. Bu reaktör, atık çörek otu ekstrakte edilip elde edilen ekstrakt sıvısına iz elementler eklenmiş olarak beslenmiştir. TKTR-2'de, organik madde reaktöre sıvı formda verildiği için TKTR-1'de bahsedildiği üzere işletimi zorlaştırabilecek durum olmamıştır. TKTR-2 ile benzer olan bir araştırma ise, Antonopoulou ve ark. (2010) tarafından yapılmıştır. Çalışmada, sorgum biyokütlesi organik madde olarak kullanılarak sürekli karıştırmalı tank biyoreaktörde hidrojen üretimi araştırılmıştır. Bu çalışmada, tatlı sorgum ekstraktından sürekli fermantasyon ile hidrojen üretimi üzerine pH'nın etkisi

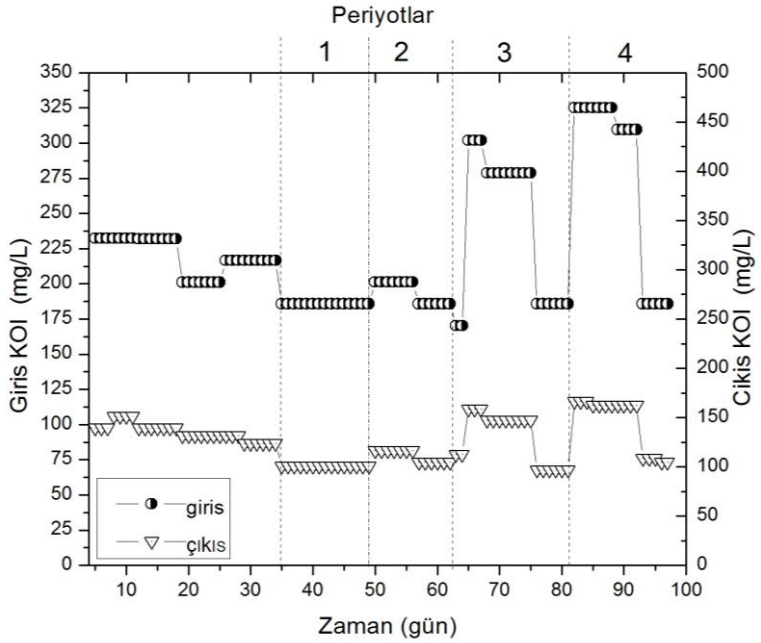
incelenmiştir. Ekstraksiyon için sorgum sapları öğütülmüş olarak kullanılmış ve 30 °C'de belirli aralıklarla karıştırma yapılarak ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra, çözünebilir karbonhidratlar bakımından zengin bir sıvı fraksiyon (sorgum özütü) ve bir katı fraksiyon (lignoselülozik tortu) elde edilmiştir. Reaktör işletimi, mezofilik koşullar altında 3.5-6.5 pH aralığında ve 12 saat HBS'de gerçekleştirilmiştir. Maksimum hidrojen verimi 3,5 L H_2/L reaktör/gün üretim oranında ve pH 5.3'te elde edilmiştir. Optimum hidrojen üretiminin ise, metabolik ürün olan bütirik asitin bulunduğu pH 5.3-4.7 aralığında olduğu belirlenmiştir. pH değerinin 4.6'ya düşürülmesi, hidrojen üretiminin azalmasına yol açarak bütirik asit konsantrasyonunu azaltmıştır. pH 3.5'te çalışıldığında ise, hidrojen üretiminin durmuş olduğu tespit edilmiştir. TKTR-2'de, KOI giriş konsantrasyonu besin tankından ve KOI çıkış konsantrasyonu ise çıkış tankından alınarak ölçülmüştür.

TKTR-2'de, bakterilerin ortama alışma evresi 35 gün sürmüştür. İlk 19 gün gaz üretimi gözlenmemiş ve bu günden sonra dengeli olmayan gaz üretimi olduğu gözlenmiştir. Alışma evresinde reaktör, organik yükleme oranı 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (216,6 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 5.0'da işletilmiştir. 35. günde gaz üretiminde kararlı durum koşulları ile sürekli hidrojen fermantasyonu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, TKTR-2'de işletim koşullarında değişiklik yapılmadan önce, olası etkileri öngörebilmek için kesikli reaktörler kurulmuştur. Kesikli reaktörlerde ise, ön işlem uygulanmış atığın ekstrakt sıvısı kullanılarak farklı pH (4.0, 5.0 ve 6.0) ve organik yükleme oranlarında (2.22, 4.44 ve 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L) hidrojen üretim potansiyeli denenmiş olup, 4.44 ve 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L organik yükleme oranı olan reaktörlerde hidrojen üretiminin daha iyi olduğu belirlenmiştir. Birinci periyot işletim koşullarına; pH 5.0 ve organik yükleme oranı 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (185,8 mg KOI/L) olarak, alışma evresindeki gibi devam edilerek, sadece hidrolik bekletme süresi 36 saat olarak değiştirilmiştir. Bu değişiklik ile proseste gaz üretimini hızlandırmak amaçlanmıştır ancak, bu değişikliğin gaz üretimini azalttığı ve propiyonik asit üretimine neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.4). Ayrıca, propiyonik asit üretimi ve HBS'nin hidrojen üretimini sınırladığı Kumar ve ark. (2016) tarafından bildirilmiştir. TKTR-2'de, birinci periyotta kararsız hidrojen üretiminin 36 saat HBS ile ilişkili

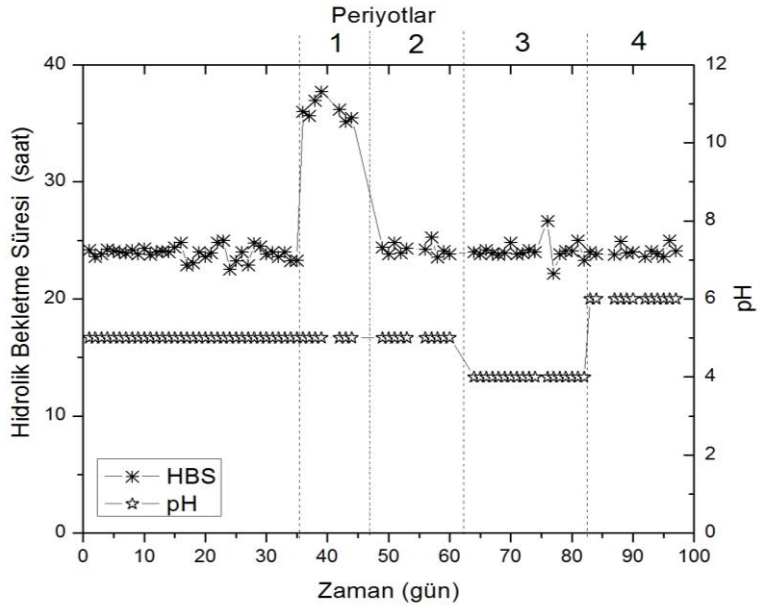
olduğu ve tekrardan 24 saat HBS'de işletilmesinin uygun olduğu değerlendirilmiştir. Hidrojen üretiminde organik asitler (asetik asit, bütirik asit) toplam çözünebilir metabolik ürünlerin ana fraksiyonu olarak gözlenmektedir. Propiyonik asitin hidrojen üretimini düşürdüğü, asetik asit, bütirik asitin ise hidrojen üretimini termodinamik olarak desteklediği ve arttırdığı biyohidrojen çalışmalarında belirtilmiştir. Ayrıca, biyohidrojen üretim çalışmalarında karıştırmanın önemli olduğu bildirilmiştir. TKTR-2'nin materyal ve yöntem bölümünde bahsedildiği üzere sürekli kesikli olarak beslenmesi ve besleme yapılırken karıştırmanın (yaklaşık 3 saat) yapılmayarak besleme tamamlandıktan sonra karıştırılmaya devam edilmesi gözönünde bulundurularak tüm periyotlarda 24 saat HBS'de çalışılmaya karar verilmiştir. TKTR-2, birinci periyotta 185,8 mg KOI/L giriş organik yükleme oranında işletilmiş olup, çıkış konsantrasyonu 100,7 mg KOI/L (36-46 gün) olarak belirlenmiştir. İkinci periyot işletim koşulları birinci periyot koşulları ile (4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 191,3 mg KOI/L) ve pH 5.0 olarak) aynı tutularak sadece hidrolik bekletme süresi 24 saat olarak değiştirilmiştir. Karışık kültürün kullanılmış olduğu biyohidrojen üretim çalışmalarında HBS'nin azaltılmasının propiyonik asit üretimini azaltan etkisi olduğu bildirilmiştir (Hussy ve ark., 2003; Cha ve Noike, 1997). HBS değişikliği ile hidrojen üretiminin kararlı duruma geldiği bu periyotta maksimum hidrojen üretimi 5,1 mL H_2/gün (58. günde) olarak ölçülmüştür. İkinci periyotta ortalama çıkış KOI konsantrasyonu ise, 109 mg KOI/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Tam karıştırmalı tank reaktör 2'de hidrojen gazı üretiminin farklı işletim periyotlarındaki değişimi



Şekil 4.5. Tam karıştırmalı tank reaktör 2'de KOI konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.6. Tam karıştırmalı tank reaktör 2'de araştırılmış HBS ve pH

Üçüncü periyotta, iki farklı organik yükleme oranında çalışılmıştır. Üçüncü periyot işletim koşulları; 64-75 günleri arasında, organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 275,5 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 4.0 olarak değiştirilmiştir. Üçüncü periyodun 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 275,5 mg KOI/L) işletim koşulunun, ikinci periyoda göre pH ve organik yükleme oranı değişimi olması ile gaz üretim performansında keskin bir artış olmuştur. Bu periyot (64-75 günleri arasında) başlangıcında (64. gün), pH değişiminin etkisi ile 5.6 mL H_2/gün gaz üretimi olduğu gözlenmiştir. Bakterilerin ortam pH'sına alışmasına bağlı olarak ilerleyen günlerde (65-75 gün arasında), ortalama olarak 18,2 mL H_2/gün hidrojen gazı üretimi olmuştur. Üçüncü periyotta 76-82 günleri arasında; hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 4.0 olarak devam edilerek sadece, organik yükleme oranı 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (185,8 mg KOI/L) olarak değiştirilmiş ve ortalama olarak 12 mL H_2/gün hidrojen gazı üretimi olduğu belirlenmiştir. Üçüncü periyotta; 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 275,5 mg KOI/L) ve 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (185,8 mg KOI/L) organik yükleme oranlarında, maksimum hidrojen üretimi sırası ile 20,8 mL H_2/gün (67.gün) ve 14,2 mL H_2/gün (79.gün) olarak belirlenmiştir. Bu periyotta, organik yükleme oranı azaltıldığında hidrojen üretim performansının azaldığı belirlenmiştir. Üçüncü periyot için; 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 275,5 mg KOI/L) ve 4.44

gr.çörek otu ekstraktı/L (185,8 mg KOI/L) organik yükleme oranlarında, çıkış KOI konsantrasyonu sırası ile ortalama 147,1 ve 96,8 mg KOI/L olarak tespit edilmiştir. Dördüncü periyotta, iki farklı organik yükleme oranında reaktör işletimine devam edilmiştir. Bu periyotta ilk olarak işletim koşulları; 83-92 günleri arasında, organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 319 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 6.0 olarak değiştirilmiştir. Dördüncü periyodun 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 319 mg KOI/L) işletim koşulunun, üçüncü periyoda göre pH ve organik yükleme oranı değişimi olması, gaz üretim performansında belirgin bir değişiklik yapmamıştır. Bu periyot başlangıcında, bakterilerin ortam pH'sına alışmasına bağlı olarak 6,5 mL H_2/gün civarında gaz üretimi olmuştur. Bu organik yükleme oranı ile ilerleyen günlerde (88-92 günleri arasında), ortalama 13,1 mL H_2/gün hidrojen üretimi belirlenmiş olup, maksimum hidrojen üretimi 14,2 mL H_2/gün olarak belirlenmiştir. Dördüncü periyotta 93-97 günleri arasında işletim koşullarına; hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 6.0 olarak devam edilmiş ve sadece organik yükleme oranı 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (185,8 mg KOI/L) olarak değiştirilmiştir. Ortalama 2 mL H_2/gün hidrojen gazı üretimi olduğu belirlenmiş ve maksimum hidrojen üretimi 2,4 mL H_2/gün olarak tespit edilmiştir. Bu periyotta pH 6.0'da; 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (185,8 mg KOI/L) organik yükleme oranı prosesi olumsuz etkilemiş ve 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 319 mg KOI/L) organik yükleme oranında daha iyi hidrojen üretimi olduğu belirlenmiştir. Bu periyot için ortalama çıkış KOI konsantrasyonu, 83-92 günleri arasında 163,7 mg KOI/L ve 93-97 günleri arasında ise 106,8 mg KOI/L olarak tespit edilmiştir. Literatürde, hidrojen üretim performansı arttıkça biyoreaktör çıkışında daha ileri arıtım yapılma ihtiyacı ortaya çıktığı bildirilmiştir (Kothari ve ark., 2012; Khanna ve Das, 2013; Bica´kova´ ve ark., 2012).

TKTR-2'de hidrojen üretimi, işletim periyodu boyunca genel olarak dalgalanmıştır. Bunun nedeni, karışık kültürdeki baskın türlerin aktivitesi ve numune alırken (gaz sızdırmaz cam şırınga ile) hidrojen gazının (en hafif molekül ağırlığına sahip olması ve geçiş hızının diğer gazlardan daha yüksek olması nedeniyle) bulunduğu ortamı ilk terk eden gaz olması olabilir. Araştırmada denenmiş 4.0, 5.0 ve 6.0 olan tüm pH değerlerinde hidrojen üretimi tespit edilmiştir. Ancak, maksimum hidrojen pH 4.0'da üretilmiştir. HBS'nin 36 saatten 24 saate düşürülmesi ile hidrojen

üretimi başlamıştır. Atık organik maddenin ekstrakte edilerek ekstrakt sıvısının kullanımı ve tercih edilmiş reaktör tipi bakımından benzerlik gösteren, TKTR-2 ve Antonopoulou ve ark. (2010) tarafından yapılmış araştırma değerlendirildiğinde; TKTR-2'de, ikinci periyot ve sonrası periyotlarda 24 saat HBS'nin sabit tutulması ile optimum hidrojen pH 4.0'da üretilirken, Antonopoulou ve ark. (2010) tarafından yapılmış çalışmada ise optimum pH'nın 5.3-4.7 aralığında olduğu bildirilmiştir. Bunun nedeni, öncelikle kullanılmış organik madde tipleri olmak üzere nütrientler, çamur (aşı) ve çamura uygulanmış ısıl (sıcaklık ve süre) ön işlemdir. Bu faktörler, bir bütün olarak değerlendirilmelidir. Ayrıca, araştırmada biyolojik olarak üretilen gaz; hidrojen ve karbondioksit olup, çalışma boyunca metan gazı üretimi olmamıştır. Bu durum, metanojenleri etkisiz hale getirmek üzere çamura (aşı) uygulanmış ısıl ön işlemin etkinliğini desteklemektedir.

4.3. Akışkan Yataklı Reaktör 1 (AYR-1)

AYR-1, Çizelge 3.1'de belirtildiği üzere yağı alınmış atık çörek otu (dane çapı: 0,5-1,0 mm) ve granül halinde olan aktif karbon (dane çapı: 1,5-2,0 mm) ile doldurulmuştur. Çamur temini ve çamura uygulanmış ön işlem, TKTR-1'de bahsedildiği gibidir. Reaktöre eklenmiş olan toplam malzeme hacmi 600 mL'dir. Bu hacim; dörtte biri granül aktif karbon, dörtte biri çamur ve dörtte ikisi atık çörek otu olacak şekilde doldurulmuştur. AYR-1'de, ön işlem uygulanmamış atık çörek otundan biyolojik hidrojen üretim potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 3.4'te, AYR-1'e ait işletim koşulları ayrıca verilmiştir. Aşağıda, AYR-1'in farklı işletim koşullarında hidrojen üretim performansı ayrıntılı olarak sunulmuştur.

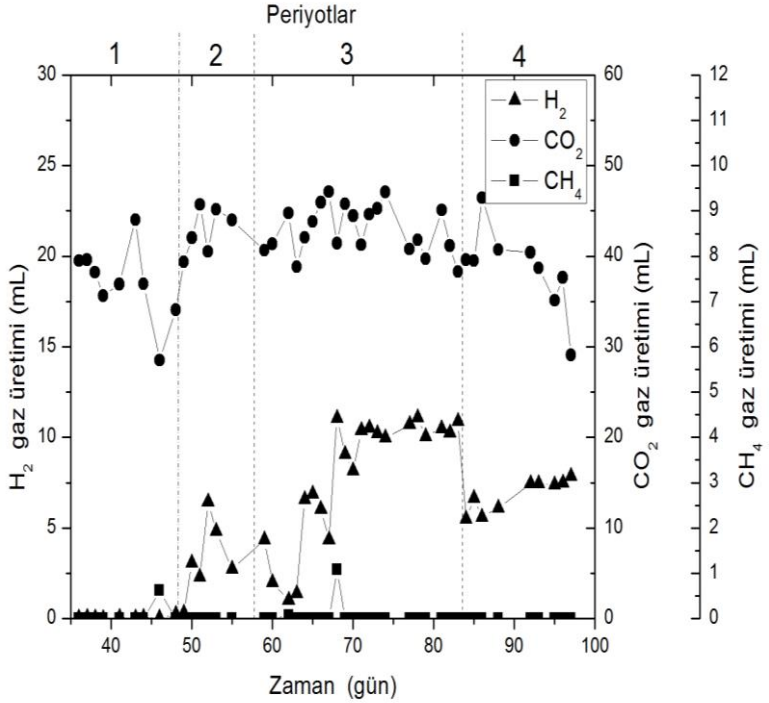
4.3.1. pH ve hidrolik bekletme süresinin gaz üretimine etkisi

Cam malzemeden yapılmış olan laboratuvar ölçekli akışkan yataklı kolon reaktör 1'de kurulumu takip eden 5 gün boyunca kesikli olarak geri devir yapılmıştır. Reaktör, alışma evresi ve farklı işletim (1-4 periyot) koşulları olmak üzere yaklaşık olarak 100 gün boyunca işletilmiştir. AYR-1'in anaerobik işletimi ve oksijenin proses performansını olumsuz etkilemesi nedeniyle, atık çörek otu (öğütücü kullanılarak

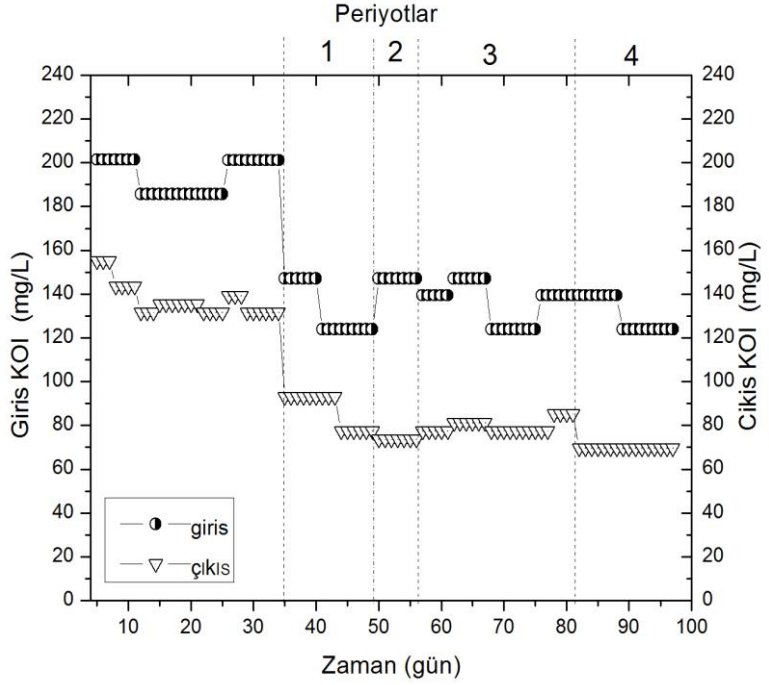
homojen hale getirilmiş) organik madde yüklemesi reaktörün geri devir bölümünde Y bağlantısı olan bölümden günlük olarak verilmemiştir. Bunun yerine, haftanın bir günü belirlenmiş olup haftalık organik yükleme oranları olacak şekilde, reaktöre atık çörek otu eklenerek işletilmiştir. Bu şekilde işletildiğinde, reaktör işletim performansında ciddi problem olmamıştır. Ancak, kaç saatlik HBS'de kaç gram çörek otunun organik madde olarak kullanıldığını net olarak belirlemek zor olmuştur. Dolayısıyla, haftalık organik yükleme oranları için belirlenen miktarların gün sayısına göre ortalaması alınmış ve elde edilen ortalama değer kabul edilerek, kullanılmış olan organik madde oranı değerlendirilmiştir. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otunun; herhangi bir ön işlem uygulanmadan doğrudan reaktöre eklenerek hidrojen üretimine katkı sağlaması bu proseste avantaj oluşturmaktadır. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otunun; haftalık olarak reaktöre eklenmesi ve buna bağlı olarak net organik yükleme oranının tespit edilememesi ise bu proseste dezavantaj oluşturmaktadır. AYR-1'de KOI giriş konsantrasyonuna dair ortalama bir konsantrasyon belirlemek için belirli zaman aralıklarında AYR-1 reaktöründe geri devir olan Y bağlantısı bölümünden numune alınarak ortalama giriş konsantrasyonu belirlenmiştir. KOI giriş numunesi alma zamanı olarak besleme süresinin bitmesinden 5 dakika önce bahsedilen bölümden numune alınmıştır. Bu numune alma zamanlaması ile beslemenin (musluk suyu+iz elementler) bitmek üzere olması hedeflenmiş böylece reaktör ortamındaki giriş konsantrasyonunda ortalama bir değer elde edilebileceği düşünülmüştür. KOI çıkış konsantrasyonu ise, çıkış tankından numune alınıp test edilerek belirlenmiştir.

AYR-1'de bakterilerin ortama alışma evresi 35 gün sürmüştür. İlk 20 gün gaz üretimi gözlenmemiş ve bu günden sonra dengeli olmayan gaz üretimi olduğu gözlenmiştir. Bu alışma evresinde, reaktör organik yükleme oranı 4.44 gr.çörek otu/L (192,6 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 5.0'da işletilmiştir. 35. günde, gaz üretiminde kararlı durum koşulları ile sürekli hidrojen fermantasyonu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sürekli kesikli beslemeli reaktörlerde olası etkileri öngörebilmek amacıyla kurulmuş kesikli reaktör değerlendirmeleri AYR-1 için de uygulanmıştır. Kesikli reaktörlerde ise, ön işlem uygulanmamış atık, farklı pH (4.0, 5.0 ve 6.0) ve organik yükleme oranlarında (2.22, 4.44 ve 6.66 gr.çörek otu/L) denenmiş olup, farklı pH değerlerinde işletilmiş tüm reaktörlerde optimum hidrojen

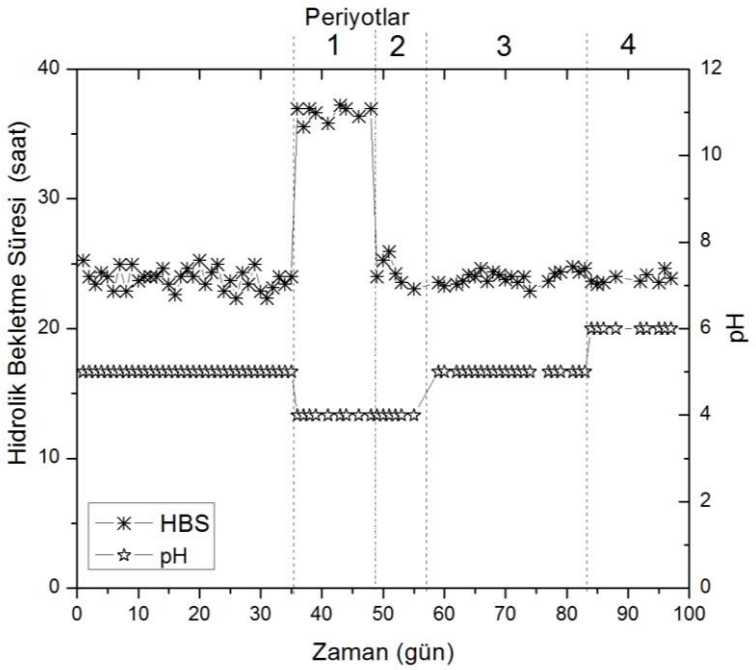
üretiminin 6.66 gr.çörek otu/L organik yükleme oranı olan reaktörlerde olduğu belirlenmiştir. Buna göre, AYR-1'in tüm periyotlarda 6.66 gr.çörek otu/L organik yükleme oranında işletilmesine karar verilmiştir. Birinci periyotta işletim koşulları TKTR-1'de olduğu gibi; organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu/L (ortalama 132,8 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 36 saat ve pH 4.0 olarak değiştirilmiştir. Bu değişiklik ile proseste gaz üretimini hızlandırmak amaçlanmıştır. Ancak, bu değişikliğin gazı üretimini durdurduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu periyotta, 46. günde geri devir pompasında problem olmasına bağlı olarak geri devir yapılamamış ve 0,62 mL.CH_4/gün metan üretimi olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.7). Propiyonik asit üretimi ve HBS'nin hidrojen üretimini sınırladığı Kumar ve ark. (2016) tarafından bildirilmiştir. Hussy ve ark. (2003) tarafından yapılmış buğday nişastasının substrat olarak kullanıldığı araştırmada, HBS'nin 12 saate azaltılması ile propiyonik asit üretiminde belirgin azalma gözlenmiştir. Cha ve Noike, (1997) tarafından yapılmış araştırmada ise sürekli fermantasyon ile nişasta substrat olarak kullanılmış ve 24-48 saat HBS'lerde propiyonik asit üretiminin mevcut olduğu, ancak 12 saat HBS'de olmadığı saptanmıştır. Başka araştırmalarda ise propiyonik asit konsantrasyonunun; 4-24 saat HBS aralığında belirgin farklılık göstermediği (Yu ve ark., 2003; Chen ve Lin, 2003) ve HBS'nin arttırılması ile azaldığı belirlenmiştir (Dinopoulou ve ark., 1988). Bahsedilen tüm araştırmalarda, HBS'ye bağlı olarak propiyonik asit üretimi farklılıklarının nedeni; öncelikle kullanılan organik madde tipi olmak üzere nütrientler, çamur (aşı) ve çamura uygulanan ısıl ön işlem (sıcaklık ve süre) gibi faktörler olarak sıralanabilir. Bu araştırmada ise, birinci periyotta AYR-1'de kararsız hidrojen üretiminin 36 saat HBS ile ilişkili olduğu ve tekrardan 24 saat HBS'de işletilmesinin uygun olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca, biyohidrojen üretim çalışmalarında karıştırmanın önemli olduğu bildirilmiştir. AYR-1'in materyal ve yöntem bölümünde bahsedildiği üzere sürekli kesikli olarak beslenmesi ve besleme yapılırken geri devirin (yaklaşık 1 saat) yapılmayarak, besleme tamamlandıktan sonra geri devire devam edilmesi gözönünde bulundurularak tüm periyotlarda 24 saat HBS'de çalışılmaya karar verilmiştir. AYR-1; 1. periyotta 132,8 mg KOI/L ortalama giriş organik yükleme oranında işletilmiş olup, çıkış konsantrasyonu 93 mg KOI/L (36-43 gün) ve 77,4 mg KOI/L (44-48 gün) olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Akışkan yataklı reaktör 1'de hidrojen gazı üretiminin farklı işletim periyotlarındaki değişimi



Şekil 4.8. Akışkan yataklı reaktör 1'de KOI konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.9. Akışkan yataklı reaktör 1'de araştırılmış HBS ve pH

İkinci periyot işletim koşulları birinci periyot koşulları ile (6.66 gr.çörek otu/L (ortalama olarak 143,2 mg KOI/L) ve pH 4.0 olarak) aynı tutularak sadece hidrolik bekletme süresi 24 saat olarak değiştirilmiştir. Karışık kültürün kullanılmış olduğu biyohidrojen üretim çalışmalarından HBS'nin azaltılmasının propiyonik asit üretimini azaltan etkisi olduğu bildirilmiştir (Hussy ve ark., 2003; Cha ve Noike, 1997). HBS değişikliği ile hidrojen üretiminin başladığı bu periyotta maksimum hidrojen üretimi 6,4 mL H_2/gün (52. günde) olarak belirlenmiştir. İkinci periyotta, ortalama çıkış KOI konsantrasyonu 74,7 mg KOI/L olarak belirlenmiştir. Üçüncü periyotta işletim koşulları ise; organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu/L (ortalama olarak 136,3 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 5.0 olarak değiştirilmiştir. Üçüncü periyotta işletim koşullarının ikinci periyoda göre sadece pH değişimi olması gaz üretim performansında belirgin bir artışa neden olmuştur. Bu periyot başlangıcında (59. gün), pH değişiminin etkisi ile 4.4 mL H_2/gün gaz üretimi olduğu belirlenmiştir. Bakterilerin ortam pH'sına alışmasına bağlı olarak ilerleyen günlerde ortalama 4,1 mL H_2/gün civarında gaz üretimi olduğu ve 68-83 gün arasında ortalama olarak 10,2 mL H_2/gün hidrojen gazı üretimi tespit edilmiştir. Ayrıca bu periyotta, 68. günde pompa problemi (geri devir yapılamamış) olmasına

dolayısıyla propiyonik asit üretimine bağlı olarak 1,0 mL.CH_4/gün metan üretimi olduğu belirlenmiştir. Üçüncü periyotta maksimum hidrojen üretimi 78. günde 11,1 mL H_2/gün olarak belirlenmiştir. Bu periyotta ortalama çıkış KOI konsantrasyonu ise 79 mg KOI/L olarak tespit edilmiştir. Dördüncü periyot işletim koşulları; organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu/L (ortalama olarak 129,4 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 6.0 olarak değiştirilmiştir. Bu periyodun başlangıcında pH değişimi ile hidrojen üretimi 5,5 mL H_2/gün civarında belirlenmiş ve 92-97 günleri arasında ortalama 7,6 mL H_2/gün hidrojen üretimi tespit edilmiştir. Dördüncü periyotta, 97. günde maksimum hidrojen üretimi 7,9 mL H_2/gün olarak belirlenmiştir. Bu periyotta ortalama çıkış KOI konsantrasyonu ise 69,7 mg KOI/L olarak tespit edilmiştir. Literatürde, hidrojen üretim performansı arttıkça biyoreaktör çıkışında daha ileri arıtım yapılma ihtiyacı ortaya çıktığı bildirilmiştir (Kothari ve ark., 2012; Khanna ve Das, 2013; Bica´kova´ ve ark., 2012).

AYR-1'de hidrojen üretimi, işletim periyodu boyunca genel olarak dalgalanmıştır. Bunun nedeni, karışık kültürdeki baskın türlerin aktivitesi ve numune alırken (gaz sızdırmaz cam şırınga ile) hidrojen gazının (en hafif molekül ağırlığına sahip olması ve geçiş hızının diğer gazlardan daha yüksek olması nedeniyle) bulunduğu ortamı ilk terk eden gaz olması olabilir. Araştırmada, denenmiş 4.0, 5.0 ve 6.0 olan tüm pH değerlerinde hidrojen üretimi tespit edilmiştir. Ancak, maksimum hidrojen pH 5.0'da üretilmiştir. HBS'nin, 36 saatten 24 saate düşürülmesi ise hidrojen üretimini arttırmıştır. Literatür çalışmaları genel olarak değerlendirildiğinde; HBS'nin arttırılması veya azaltılmasının, hidrojen üretimini arttırdığına veya azalttığına dair net değerlendirme yapılamayıp, bu değerlendirme organik madde tipine bağlı olarak yapılabilir. AYR-1'de HBS'nin azaltılması hidrojen üretimini arttırmıştır. Biyohidrojen araştırmalarında, öncelikle kullanılan organik madde tipi olmak üzere nütrientler, çamur (aşı) ve çamura uygulanan ısıl ön işlem (sıcaklık ve süre) gibi faktörler optimum hidrojen üretimi için bir bütün olarak değerlendirilmelidir. Ayrıca, araştırmada biyolojik olarak üretilen gaz; hidrojen ve karbondioksit olup, çalışma boyunca metan gazı üretimi (geri devir pompası problemi olan 46. gün ve 68. gün hariç) olmamıştır. Bu durum, metanojenleri etkisiz hale getirmek üzere çamura (aşı) uygulanmış ısıl ön işlemin etkinliğini desteklemektedir.

4.4. Akışkan Yataklı Reaktör 2 (AYR-2)

AYR-2, Çizelge 3.1'de belirtildiği üzere granül halinde olan aktif karbon (dane çapı: 1,5-2,0 mm) ile doldurulmuştur. Çamur temini ve çamura uygulanmış ön işlem, TKTR-1'de bahsedildiği gibidir. Reaktöre eklenmiş olan toplam malzeme hacmi 400 mL'dir. Bu hacim; sekizde beşi granül aktif karbon, sekizde üçü çamur olacak şekilde doldurulmuştur. AYR-2'de, atık çörek otuna ön işlem uygulanması ile elde edilmiş çörek otu ekstrakt sıvısı kullanılarak biyohidrojen üretim potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 3.5'te, AYR-2'ye ait işletim koşulları ayrıca verilmiştir. Aşağıda AYR-2'nin farklı işletim koşullarında hidrojen üretim performansı ayrıntılı olarak sunulmuştur.

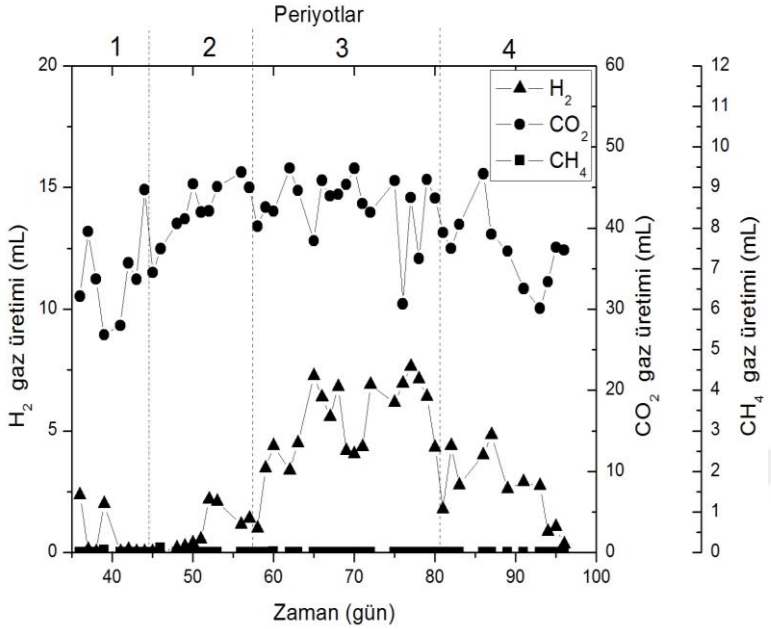
4.4.1. Organik yükleme oranı, pH ve hidrolik bekletme süresinin gaz üretimine etkisi

Cam malzemeden yapılmış olan laboratuvar ölçekli akışkan yataklı kolon reaktör 2'de kurulumu takip eden 5 gün boyunca kesikli olarak geri devir yapılmıştır. Reaktör, alışma evresi ve farklı işletim (1-4 periyot) koşulları olmak üzere yaklaşık olarak 100 gün boyunca işletilmiştir. Bu reaktör, atık çörek otu ekstrakte edilip elde edilen ekstrakt sıvısına iz elementler eklenmiş olarak beslenmiştir. AYR-2'de, organik madde reaktöre sıvı formda verildiği için AYR-1'de bahsedildiği üzere işletimi zorlaştırabilecek durum olmamıştır. AYR-2 ile benzer araştırmada Antonopoulou ve ark. (2011) tarafından yapılmıştır. Araştırmada, hidrojen üretimi amacıyla sürekli karışımlı tank reaktörde tatlı sorgum ekstraktı farklı substrat konsantrasyonlarında denenmiştir. Mezofilik koşullarda, 12 saat hidrolik bekletme süresi ve 9.8-20.9 g/L arası değişen substrat konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Maksimum hidrojen üretim oranı 17.5 g.karbonhidrat/L'de 2.93 L.H_2/L.reaktör/gün olarak belirlenmiştir. Butirik asit, tüm kararlı durumlarda ana metabolik ürün olup, yüksek substrat konsantrasyonunda etanol konsantrasyonunun yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, artan karbonhidrat konsantrasyonunun 9.8'den 17.5 g/L'ye yükselmesi ile hidrojen üretiminde, bakteriyel metabolizmanın alkol üretimine kaydığını ve hidrojen verimini azalttığını göstermiştir. AYR-2'de, KOI giriş

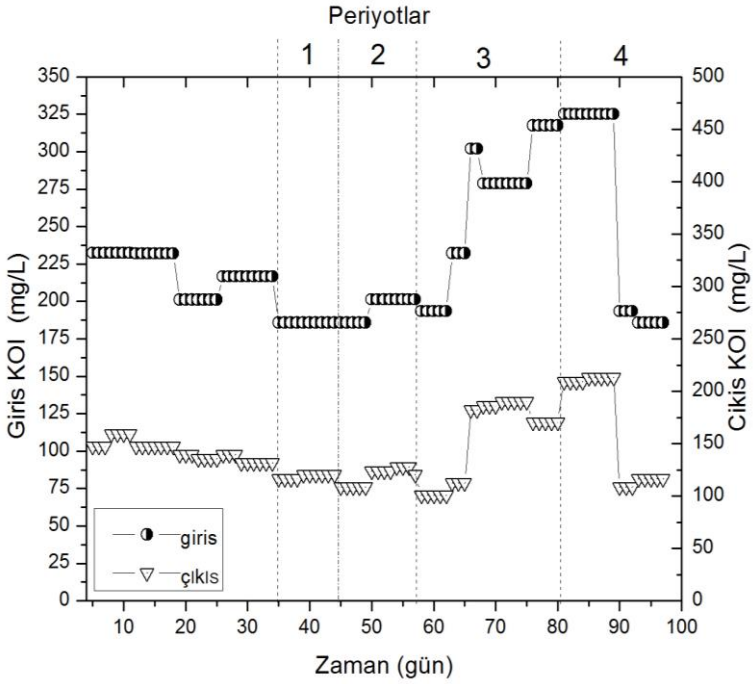
konsantrasyonu besin tankından ve KOI çıkış konsantrasyonu ise çıkış tankından alınarak test edilmiştir.

AYR-2'de, bakterilerin ortama alışma evresi 35 gün sürmüştür. İlk 18 gün gaz üretimi gözlenmemiş ve bu günden sonra dengeli olmayan gaz üretimi olduğu gözlenmiştir. Alışma evresinde reaktör, organik yükleme oranı 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (216,6 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 5.0'da işletilmiştir. 35. günde gaz üretiminde kararlı durum koşulları ile sürekli hidrojen fermantasyonu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sürekli kesikli beslemeli reaktörlerde olası etkileri öngörebilmek amacıyla kurulmuş kesikli reaktör değerlendirmeleri AYR-2 için de uygulanmıştır. Kesikli reaktörlerde, ön işlem uygulanmış atık (atık ekstrakt sıvısı kullanılmış), farklı pH (4.0, 5.0 ve 6.0) ve organik yükleme oranlarında (2.22, 4.44 ve 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L) denenmiştir. Bu reaktörlerde optimum hidrojen üretiminin, pH'a bağlı olarak 4.44 ve 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L organik yükleme oranlarında daha iyi olduğu belirlenmiştir. Birinci periyot işletim koşullarına; pH 5.0 ve organik yükleme oranı 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (185,8 mg KOI/L) olarak, alışma evresindeki gibi devam edilerek, sadece hidrolik bekletme süresi 36 saat olarak değiştirilmiştir. Bu değişiklik ile proseste gaz üretimini hızlandırmak amaçlanmıştır ancak, bu değişikliğin gaz üretimini durdurduğu ve propiyonik asit üretimine neden olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.10). Ayrıca, birinci periyotta AYR-2'de hidrojen üretiminin durmasının 36 saat HBS ile ilişkili olduğu ve tekrardan 24 saat HBS'de işletilmesinin uygun olduğu değerlendirilmiştir. Hidrojen üretiminde organik asitler (asetik asit, bütirik asit) toplam çözünebilir metabolik ürünlerin ana fraksiyonu olarak gözlenmektedir. Propiyonik asitin hidrojen üretimini düşürdüğü, asetik asit, bütirik asitin ise hidrojen üretimini termodinamik olarak desteklediği ve arttırdığı biyohidrojen çalışmalarında belirtilmiştir. Ayrıca, biyohidrojen üretim çalışmalarında karıştırmanın önemli olduğu bildirilmiştir. AYR-2'nin materyal ve yöntem bölümünde bahsedildiği üzere sürekli kesikli olarak beslenmesi ve besleme yapılırken geri devirin (yaklaşık 1 saat) yapılmayarak besleme tamamlandıktan sonra geri devire devam edilmesi gözönünde bulundurularak tüm periyotlarda 24 saat HBS'de çalışılmaya karar verilmiştir. AYR-2; birinci periyotta 185,8 mg KOI/L giriş organik yükleme oranında işletilmiş olup,

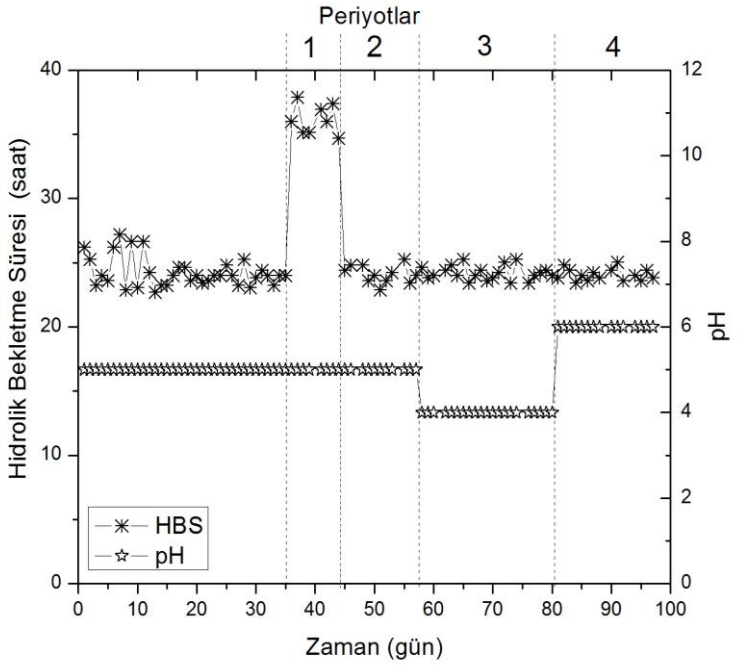
çıkış konsantrasyonu 116,1 mg KOI/L (36-38 gün) ve 120 mg KOI/L (39-44 gün) olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Akışkan yataklı reaktör 2'de hidrojen gazı üretiminin farklı işletim periyotlarındaki değişimi



Şekil 4.11. Akışkan yataklı reaktör 2'de KOI konsantrasyonunun değişimi



Şekil 4.12. Akışkan yataklı reaktör 2'de araştırılmış HBS ve pH

İkinci periyot işletim koşulları birinci periyot koşulları ile (4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 195,3 mg KOI/L) ve pH 5.0 olarak) aynı tutularak sadece hidrolik bekletme süresi 24 saat olarak değiştirilmiştir. Karışık kültürün kullanılmış olduğu biyohidrojen üretim çalışmalarında HBS'nin azaltılmasının propiyonik asit üretimini azaltan etkisi olduğu bildirilmiştir (Hussy ve ark., 2003; Cha ve Noike, 1997). HBS değişikliği ile hidrojen üretimi (6 gün) kararlı duruma gelmemiştir ancak, ilerleyen zamanda kararlı durum başlamıştır. Bu periyotta, maksimum hidrojen üretimi 2,1 mL H_2/gün (52. günde) olarak belirlenmiştir. İkinci periyotta çıkış KOI konsantrasyonu ortalama 118,5 mg KOI/L olarak test edilmiştir. Üçüncü periyotta, iki farklı organik yükleme oranlarında çalışılmıştır. Üçüncü periyotta ilk olarak işletim koşulları; 58-65 günleri arasında, organik yükleme oranı 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 208,1 mg KOI/L), hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 4.0 olarak değiştirilmiştir. Üçüncü periyodun 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 208,1 mg KOI/L) işletim koşulunun, ikinci periyoda göre sadece pH değişimi olması gaz üretim performansında belirgin bir artışa neden olmuştur. Bu periyot başlangıcında (58-65 günleri arasında), 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 208,1 mg KOI/L) organik yükleme oranında pH

değişiminin etkisi ile 4 mL H_2/gün civarında gaz üretimi olduğu gözlenmiştir. Üçüncü periyotta 66-80 günleri arasında reaktör işletimine; hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 4.0 olarak devam edilerek sadece, organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama 294,7 mg KOI/L) olarak değiştirilmiş ve ortalama olarak 6,1 mL H_2/gün hidrojen gazı üretimi olduğu belirlenmiştir. Üçüncü periyotta; 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 208,1 mg KOI/L) ve 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama 294,7 mg KOI/L) organik yükleme oranlarında maksimum hidrojen üretimi sırası ile 4,5 mL H_2/gün (64.gün) ve 7,6 mL H_2/gün (78.gün) olarak tespit edilmiştir. Bu periyotta, organik yükleme oranı arttırıldığında hidrojen üretim performansında artış olduğu belirlenmiştir. Üçüncü periyotta; 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama olarak 208,1 mg KOI/L) ve 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (ortalama 294,7 mg KOI/L) organik yükleme oranlarında çıkış KOI konsantrasyonu sırası ile ortalama 105,1 ve 181,4 mg KOI/L olarak tespit edilmiştir. Dördüncü periyotta, iki farklı organik yükleme oranında çalışılmıştır. Bu periyotta ilk olarak işletim koşulları; 81-89 günleri arasında, 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L (325,2 mg KOI/L) organik yükleme oranına ve 24 saat hidrolik bekletme süresine önceki periyottaki (66-80 günleri arasında) gibi devam edilmiş sadece, pH 6.0 olarak değiştirilmiştir. pH değişimi ile gaz üretim performansında üçüncü periyoda (66-80 günleri arasında) göre azalma olmuştur. Bu periyot başlangıcında (81-89 günleri arasında) bakterilerin ortam pH'sına alışmasına bağlı olarak ortalama 3,7 mL H_2/gün gaz üretimi olmuştur. Dördüncü periyotta 90-97 günleri arasında reaktör işletimine; hidrolik bekletme süresi 24 saat ve pH 6.0 olarak devam edilerek sadece organik yükleme oranı 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (188,7 mg KOI/L) olarak değiştirilmiş ve ortalama 2,3 mL H_2/gün gaz üretimi olduğu belirlenmiştir. Dördüncü periyotta 90-97 günleri arasında, pH 6.0'da 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L (188,7 mg KOI/L) organik yükleme oranının hidrojen üretimini durdurduğu ve bu koşulların hidrojen üretimini olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Dördüncü periyotta ortalama çıkış KOI konsantrasyonu 81-89 günler arasında 211,2 mg KOI/L ve 90-97 günleri arasında 113,2 mg KOI/L olarak tespit edilmiştir. Literatürde, hidrojen üretim performansı arttıkça biyoreaktör çıkışında daha ileri arıtım yapılma ihtiyacı ortaya çıktığı bildirilmiştir (Kothari ve ark., 2012; Khanna ve Das, 2013; Bica´kova´ ve ark., 2012).

AYR-2'de hidrojen üretimi, işletim periyodu boyunca genel olarak dalgalanmıştır. Bunun nedeni, karışık kültürdeki baskın türlerin aktivitesi ve numune alırken (gaz sızdırmaz cam şırınga ile) hidrojen gazının (en hafif molekül ağırlığına sahip olması ve geçiş hızının diğer gazlardan daha yüksek olması nedeniyle) bulunduğu ortamı ilk terk eden gaz olması olabilir. Araştırmada, denenmiş 4.0, 5.0 ve 6.0 olan tüm pH değerlerinde hidrojen üretimi tespit edilmiştir. Ancak, maksimum hidrojen pH 4.0'da üretilmiştir. HBS'nin, 36 saatten 24 saate düşürülmesi ile hidrojen üretimi başlamıştır. Atık organik maddenin ekstrakte edilerek ekstrakt sıvısının kullanımı bakımından benzerlik gösteren, AYR-2 ve Antonopoulou ve ark. (2010) tarafından yapılmış araştırma değerlendirildiğinde; AYR-2'de ikinci periyot itibari ile 24 saat HBS'nin sabit tutulması ile optimum hidrojen pH 4.0'da üretilirken, Antonopoulou ve ark. (2010) tarafından yapılmış araştırmada ise optimum pH'nın 5.3-4.7 aralığında olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, öncelikle kullanılan organik madde tipi olmak üzere nütrientler, çamur (aşı) ve çamura uygulanan ısıl ön işlem (sıcaklık ve süre) gibi faktörler optimum hidrojen üretimi için bir bütün olarak değerlendirilmelidir. Ayrıca, araştırmada biyolojik olarak üretilen gaz; hidrojen ve karbondioksit olup, çalışma boyunca metan gazı üretimi olmamıştır. Bu durum, metanojenleri etkisiz hale getirmek üzere çamura (aşı) uygulanmış ısıl ön işlemin etkinliğini desteklemektedir.

Çörek otuna ön işlem uygulanma durumu ve reaktör tiplerine göre belirlenen en yüksek kararlı hidrojen üretim oranları Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Çörek otuna ön işlem uygulanma durumu ve reaktör tiplerine göre belirlenmiş en yüksek hidrojen üretim oranları

Reaktör tipi	**Çörek otuna ön işlem uygulanma durumu**	**Reaktör dolgu malzemesi**	**Optimum pH ve maksimum hidrojen (mL/gün)**
TKTR-1	Uygulanmamış	Atık çörekotu: 0,5-1,0mm Aktif Karbon: 1,5-2,0 mm	5.0 - 25,3
TKTR-2	Uygulanmış (ekstrakt sıvısı)	Aktif Karbon: 1,5-2,0 mm	4.0 - 20,8
AYR-1	Uygulanmamış	Atık çörekotu: 0,5-1,0mm Aktif Karbon: 1,5-2,0 mm	5.0 - 11,1
AYR-2	Uygulanmış (ekstrakt sıvısı)	Aktif Karbon: 1,5-2,0 mm	4.0 - 7,6

Görüldüğü üzere ön işlem uygulanmamış çörek otunun kullanıldığı tam karıştırmalı tank reaktör 1 (TKTR-1) ve akışkan yataklı kolon reaktör 1 (AYR-1)'de pH 5.0'da, 24 saat hidrolik bekletme süresinde optimum hidrojen üretimi sırası ile 25,3 ve 11,1 mL/gün olarak belirlenmiştir. Çörek otuna ısıl ön işlem uygulanarak elde edilmiş ekstrakt sıvısının kullanıldığı tam karıştırmalı tank reaktör 2 (TKTR-2) ve akışkan yataklı kolon reaktör 2 (AYR-2)'de pH 4.0'da, 24 saat hidrolik bekletme süresinde optimum hidrojen üretimi sırası ile 20,8 ve 7,6 mL/gün olarak belirlenmiştir. TKTR-1'de dördüncü periyotta pH 6.0'da 85. günden sonra, hidrojen üretiminde keskin artış ve azalma olmasının nedeni üretilen gazın bir kısmının reaktöre bağlı gaz düzeneğine atılamamış olması olabilir.

Biyohidrojen üretim proseslerinde, karıştırma hidrojen üretimini arttıran önemli bir faktördür. Proseslerde, tam karıştırmalı tank reaktörlerde karıştırmanın manyetik karıştırıcı ile yapılması ve akışkan yataklı reaktörlerde ise karıştırmanın geri devir yapılarak sağlanması ile hidrojen üretiminin desteklemesi amaçlanmıştır. Ancak, hidrojen gazının molekül ağırlığının küçük olması ve bulunduğu ortamı ilk terk eden gaz olması nedeniyle; TKTR'lerde karıştırma hızı ile üretilen gazın bir kısmının TKTR'lere eklenmiş ek reaktörlere ve AYR'lerde üretilen gazın bir kısmının

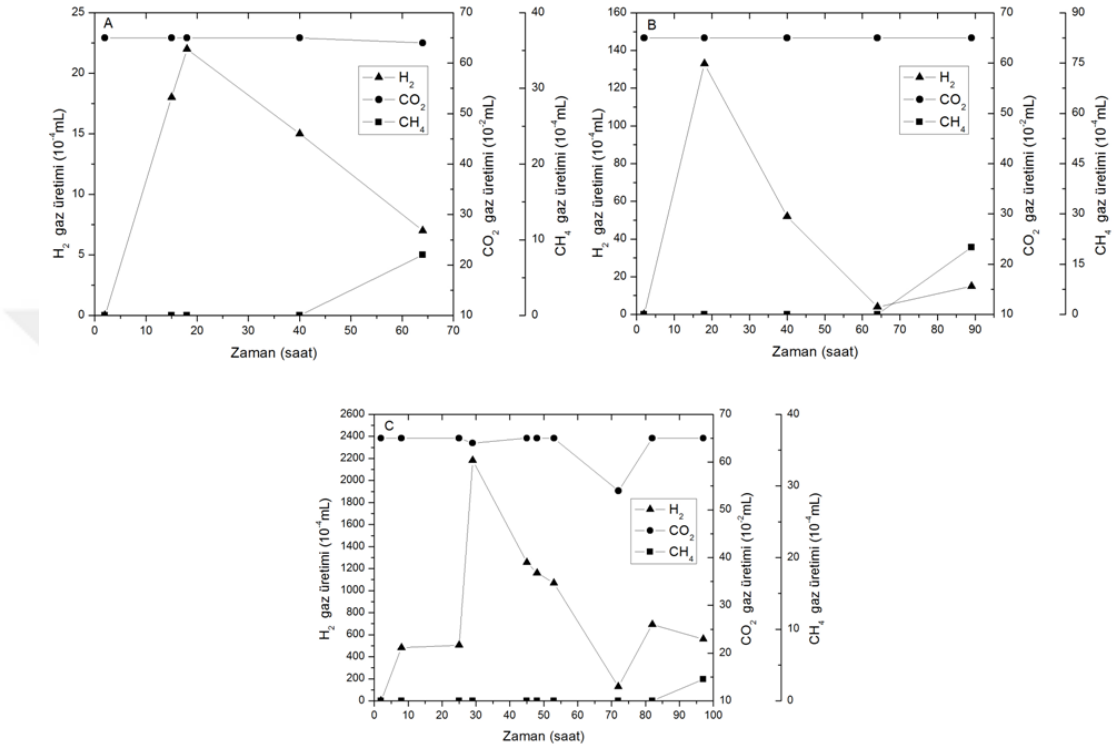
ise geri devir hızı nedeniyle gaz düzeneğinde toplanamayıp reaktör çıkışına kaçmış olabileceği düşünülmektedir.

4.5. Kesikli Reaktörler

Kesikli reaktörlerin tamamı ikişer tekrarlı olarak kurulmuş ve ölçüm sonuçlarının ortalaması alınarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Kurulumu takip eden ilk saatlerde, hidrojen gazı üretimi olmadığı belirlenmiştir. r1, r3 ve r4 gruplu reaktörlerde ön işlem uygulanmamış atık çörek otu; r2, r5 ve r6 gruplu reaktörlerde ise atık çörek otuna ön işlem uygulanarak elde edilmiş ekstrakt sıvısı, kullanılarak farklı organik yükleme oranları ve pH'da hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır.

r1-1 (A), r1-2 (B), r1-3 (C) reaktörlerinde sırası ile, ön işlem uygulanmamış atık çörek otu 2.22 gr.çörek otu/L, 4.44 gr.çörek otu/L, 6.66 gr.çörek otu/L organik yükleme oranlarında kullanılarak 5.0 pH'da çalışılmış ve farklı organik yükleme oranlarında atık çörek otunun hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. r1-1 (A) reaktöründe, 18. saatte maksimum hidrojen üretimi 22.10^{-4} mL olarak belirlenmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 40. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r1-2 (B) reaktöründe ise, 18. saatte maksimum hidrojen üretimi 133.10^{-4} mL olarak tespit edilmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 64. saatten sonra ise, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r1-3 (C) reaktöründe ise, 8-25 saatleri arasında 500.10^{-4} mL civarında gaz üretimi olmuştur. 25. saatten sonra keskin bir artış ile, 29. saatte 2182.10^{-4} mL hidrojen üretimi olduğu tespit edilmiştir. Bu saatten sonra, 72. saate kadar hidrojen üretimi (129.10^{-4} mL olarak) organik madde miktarında azalmaya ve pH değişimine bağlı olarak azalmıştır. 72. saat itibari ile hidrojen üretimi bir miktar artarak 82 saatte 693.10^{-4} mL olarak belirlenmiştir. Bu şekilde azalma sonrası tekrardan artış durumunun nedeni, pH değişiminin baskın türlerin aktivitesini etkilemesi olabilir. pH, karışık bir kültürdeki baskın türlerin aktivitesini önemli ölçüde etkilediği için H_2 fermantasyonunun sonucunu etkileyen önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir

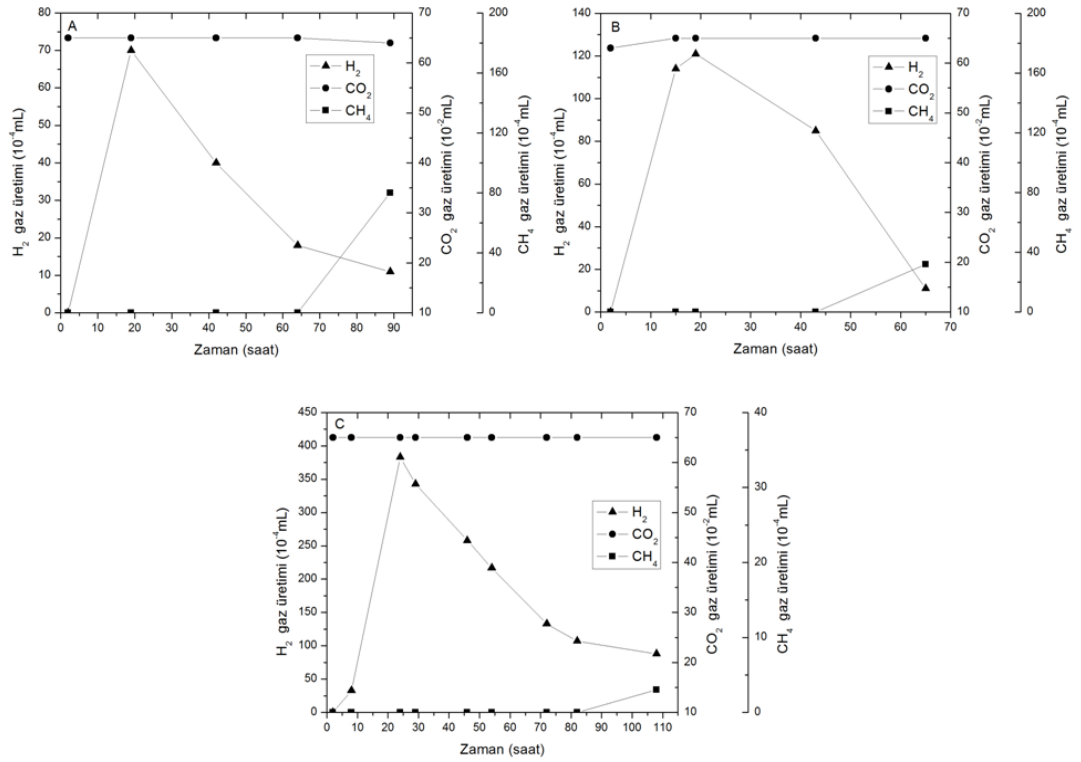
(Sivagurunathan ve ark., 2016). 82. saat itibari ile hidrojen üretimi tekrardan azalmaya başlamış olup, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otundan r1-1 (A), r1-2 (B), r1-3 (C) reaktörlerinde pH 5.0 ve farklı organik yükleme oranlarında biyohidrojen üretimi

r3-1 (A), r3-2 (B), r3-3 (C) reaktörlerinde sırası ile, ön işlem uygulanmamış atık çörek otu 2.22 gr.çörek otu/L, 4.44 gr.çörek otu/L, 6.66 gr.çörek otu/L organik yükleme oranlarında kullanılarak 4.0 pH'da çalışılmış ve farklı organik yükleme oranlarında atık çörek otunun hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. r3-1 (A) reaktöründe, 19. saatte maksimum hidrojen üretimi 70.10^{-4} mL olarak belirlenmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 64. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r3-2 (B) reaktöründe ise, 19. saatte maksimum hidrojen üretimi 121.10^{-4} mL olarak tespit edilmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 43. saatten sonra

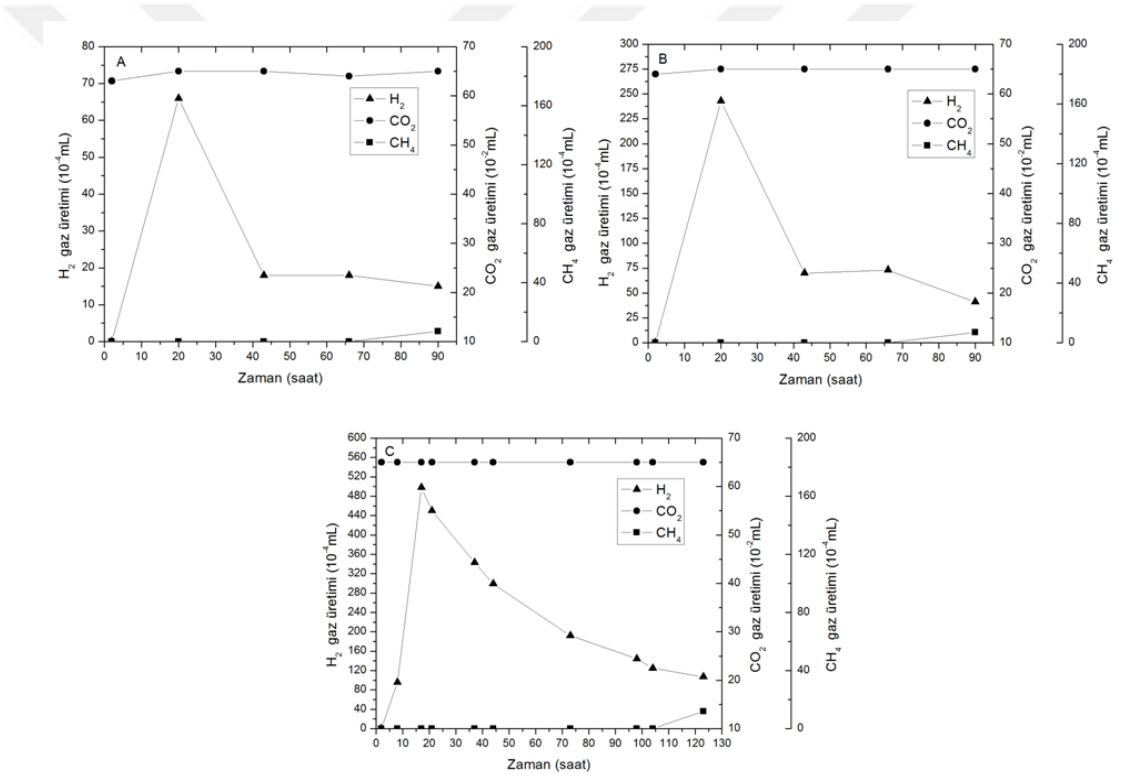
ise, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r3-3 (C) reaktöründe ise, 24. saatte maksimum hidrojen üretimi 383.10^{-4} mL olarak tespit edilmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 82. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otundan r3-1 (A), r3-2 (B), r3-3 (C) reaktörlerinde pH 4.0 ve farklı organik yükleme oranlarında biyohidrojen üretimi

r4-1 (A), r4-2 (B), r4-3 (C) reaktörlerinde sırası ile, ön işlem uygulanmamış atık çörek otu 2.22 gr.çörek otu/L, 4.44 gr.çörek otu/L, 6.66 gr.çörek otu/L organik yükleme oranlarında kullanılarak 6.0 pH'da çalışılmış ve farklı organik yükleme oranlarında atık çörek otunun hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. r4-1 (A) reaktöründe, 20. saatte maksimum hidrojen üretimi 66.10^{-4} mL olarak tespit edilmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 66. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş)

aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r4-2 (B) reaktöründe ise, 20. saatte maksimum hidrojen üretimi 243.10^{-4} mL olarak belirlenmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 66. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r4-3 (C) reaktöründe ise, 17. saatte maksimum hidrojen üretimi 498.10^{-4} mL olarak tespit edilmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 104. saatten sonra ise, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır (Şekil 4.15).

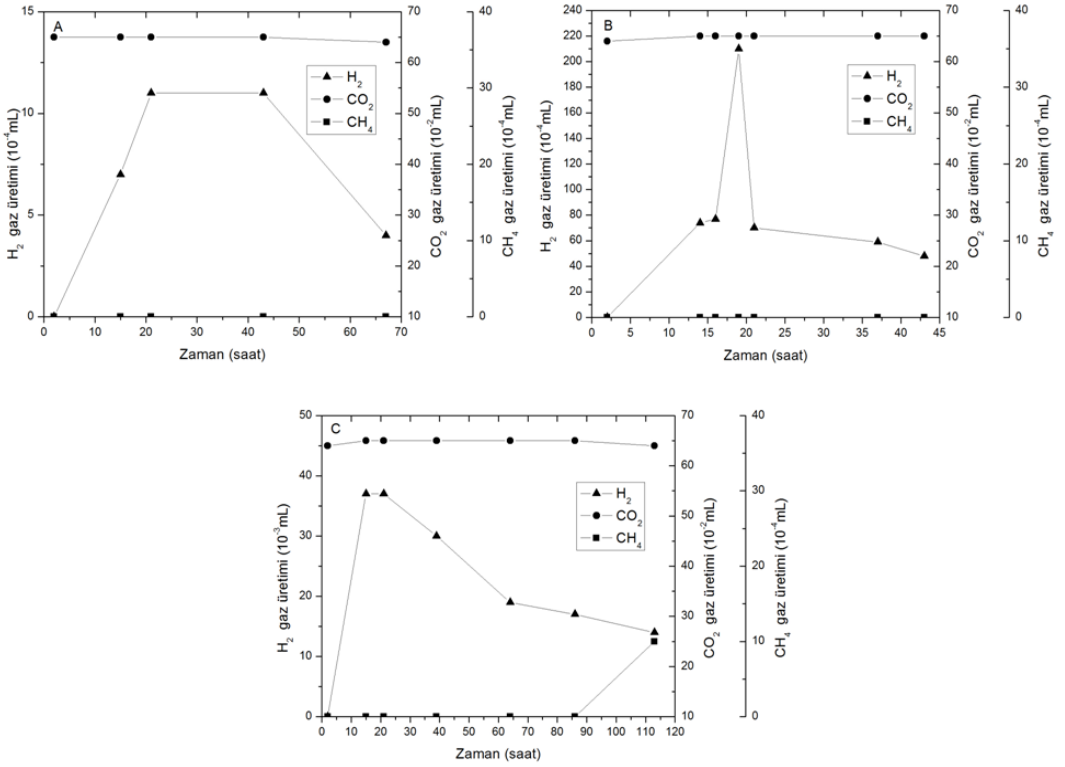


Şekil 4.15. Ön işlem uygulanmamış atık çörek otundan r4-1 (A), r4-2 (B), r4-3 (C) reaktörlerinde pH 6.0 ve farklı organik yükleme oranlarında biyohidrojen üretimi

Ön işlem uygulanmamış atık çörek otunun kullanıldığı ve optimum hidrojen üretiminin belirlenmesinin amaçlandığı araştırmada, farklı pH ve organik yükleme oranlarında çalışılmıştır. Optimum hidrojen üretiminin, organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu/L ve pH 5.0'da işletilmiş r1-3 (C) reaktöründe olduğu belirlenmiştir. Biyohidrojen üretim araştırmalarında, ön işlem uygulanmamış atıkların kullanıldığı

çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bu araştırmalardan biri, Ntaikou ve ark. (2009) tarafından yapılmıştır. Çalışmada, beş farklı tipte atık kağıt kullanılarak hidrojen üretim potansiyeli incelenmiştir. Bu çalışmada, *R. Albus* türünün baskın olduğu karışık bakteri kültürü ile herhangi bir ön işlem uygulanmamış beş farklı tipte atık kağıt kullanılarak hidrojen üretim verimliliği kesikli reaktörlerde araştırılmıştır. Yüksek selüloz ve daha az katkı maddesine sahip, toplam yüzde karbonhidrat miktarına göre toplam karbonhidratın tamamının tüketildiği iki atık kağıt türünde, yüksek hidrojen verimliliği 282.76 ve 242.83 $L.H_2$/kg.kağıt olarak belirlenmiştir. Katkı maddesi ve lignin içeriği fazla olan üç kağıt türünde ise % 66, 88, 18 toplam karbonhidrat tüketimine göre, hidrojen üretimi sırası ile 94.22, 137.78 ve 42.81 $L.H_2$/kg.kağıt olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, her iki tip atık kağıt türlerinde genel hidrojen veriminin oldukça iyi olduğu belirlenmiştir.

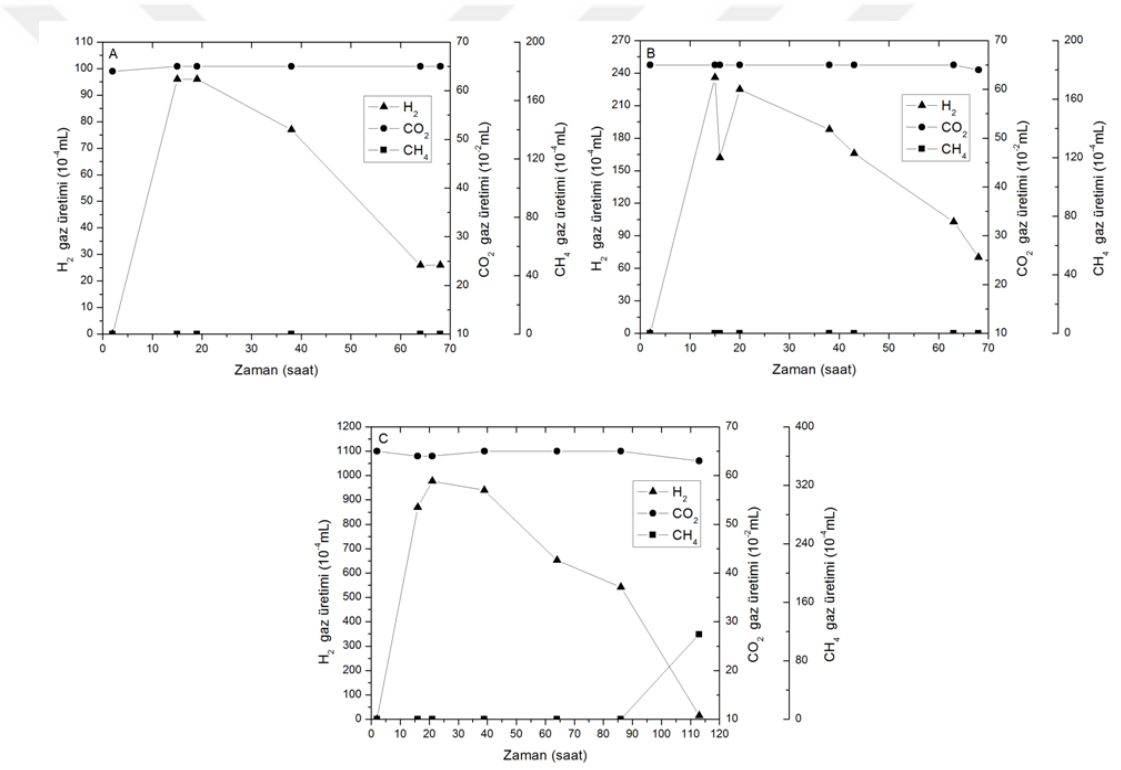
r2-1 (A), r2-2 (B), r2-3 (C) reaktörlerinde sırası ile, atık çörek otuna ön işlem uygulanarak elde edilmiş ekstrakt sıvısı 2.22 gr.çörek otu ekstraktı/L, 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L, 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L organik yükleme oranlarında kullanılarak 5.0 pH'da çalışılmış ve farklı organik yükleme oranlarında atık çörek otunun hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. r2-1 (A) reaktöründe, 21. ve 43. saatler arasında maksimum hidrojen üretimi 11.10^{-4} mL olarak tespit edilmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 67. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r2-2 (B) reaktöründe ise, 19. saatte maksimum hidrojen üretimi 210.10^{-4} mL olarak belirlenmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 43. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r2-3 (C) reaktöründe ise, 15. ve 21. saatler arasında maksimum hidrojen üretimi 37.10^{-4} mL olarak tespit edilmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 86. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Ön işlem uygulanmış atık çörek otundan (ekstrakt sıvısının kullanıldığı) r2-1 (A), r2-2 (B), r2-3 (C) reaktörlerinde pH 5.0 ve farklı organik yükleme oranlarında biyohidrojen üretimi

r5-1 (A), r5-2 (B), r5-3 (C) reaktörlerinde sırası ile, atık çörek otuna ön işlem uygulanarak elde edilmiş ekstrakt sıvısı 2.22 gr.çörek otu ekstraktı/L, 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L, 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L organik yükleme oranlarında kullanılarak 4.0 pH'da çalışılmış ve farklı organik yükleme oranlarında atık çörek otunun hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. r5-1 (A) reaktöründe, 15. ve 19. saatler arasında maksimum hidrojen üretimi 96.10^{-4} mL olarak belirlenmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 68. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r5-2 (B) reaktöründe ise, maksimum hidrojen üretimi 15. saatte 236.10^{-4} mL olarak tespit edilmiştir. Bu saatten sonra, 16. saatte keskin düşüş ile 162.10^{-4} mL hidrojen üretimi olduğu belirlenmiştir. 20. saatte ise, hidrojen üretiminde 225.10^{-4} mL olarak tekrardan artış olmuştur. Hidrojen üretimi azalmasından sonra tekrardan artış olmasının nedeni, pH değişiminin baskın türlerin aktivitesini etkilemesi olabilir. pH, karışık bir kültürdeki baskın türlerin aktivitesini

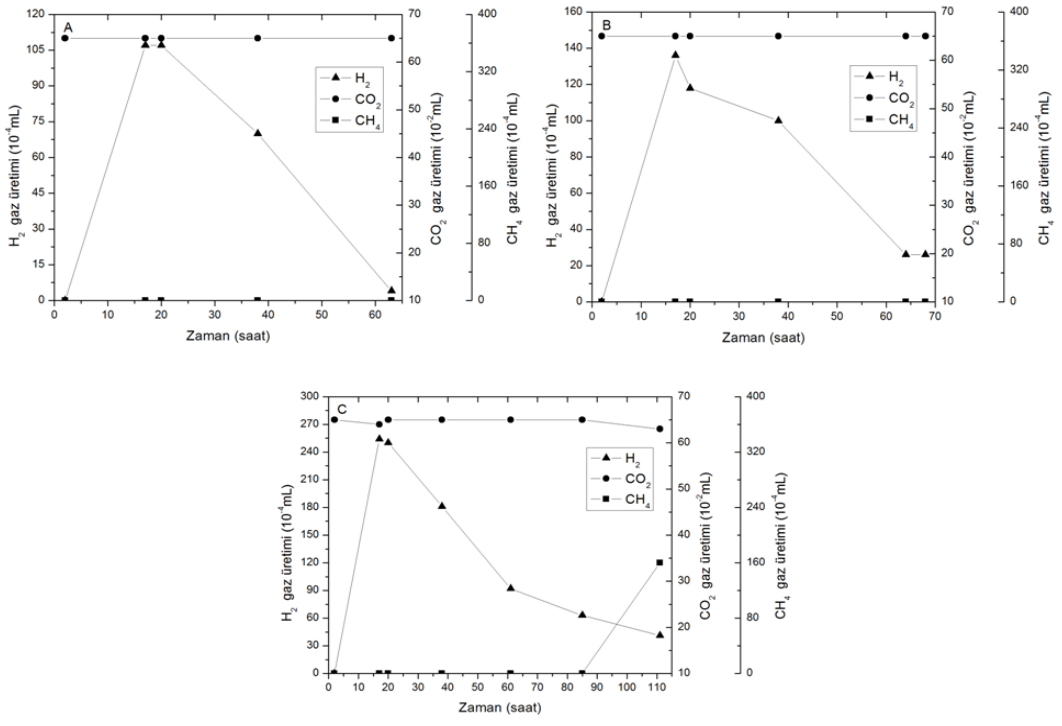
önemli ölçüde etkilediği için H_2 fermantasyonunun sonucunu etkileyen önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir (Sivagurunathan ve ark., 2016). 20. saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 68. saatten sonra ise, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r5-3 (C) reaktöründe ise, 21. saatte maksimum hidrojen üretimi 977.10^{-4} mL olarak tespit edilmiştir. Bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 86. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Ön işlem uygulanmış atık çörek otundan (ekstrakt sıvısının kullanıldığı) r5-1 (A), r5-2 (B), r5-3 (C) reaktörlerinde pH 4.0 ve farklı organik yükleme oranlarında biyohidrojen üretimi

r6-1 (A), r6-2 (B), r6-3 (C) reaktörlerinde sırası ile, atık çörek otuna ön işlem uygulanarak elde edilmiş ekstrakt sıvısı 2.22 gr.çörek otu ekstraktı/L, 4.44 gr.çörek otu ekstraktı/L, 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L organik yükleme oranlarında kullanılarak 6.0 pH'da çalışılmış ve farklı organik yükleme oranlarında atık çörek otunun hidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. r6-1 (A) reaktöründe, 17. ve 20.

saatler arasında maksimum hidrojen üretimi 107.10^{-4} mL olarak belirlenmiş ve bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 63. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r6-2 (B) reaktöründe ise, 17. saatte maksimum hidrojen üretimi 136.10^{-4} mL olarak tespit edilmiş ve bu saatten sonra, organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 68. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır. r6-3 (C) reaktöründe ise, 17. ve 20. saatler arasında maksimum hidrojen üretimi 250.10^{-4} mL civarında belirlenmiş olup, bu saatten sonra organik madde miktarında azalma ve pH değişimine bağlı olarak hidrojen üretimi azalmıştır. 85. saatten sonra, pH'da değişiklik olduğu düşünülmüş ve bu duruma bağlı olarak metanojen bakterilerin (inhibe edilmiş) aktivitesi ile metan üretimi başlamıştır (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Ön işlem uygulanmış atık çörek otundan (ekstrakt sıvısının kullanıldığı) r6-1 (A), r6-2 (B), r6-3 (C) reaktörlerinde pH 6.0 ve farklı organik yükleme oranlarında biyohidrojen üretimi

Atık çörek otuna ön işlem uygulanarak elde edilmiş ekstrakt sıvısının kullanıldığı, optimum hidrojen üretiminin amaçlandığı araştırmada farklı pH ve organik yükleme oranlarında çalışılmıştır. Optimum hidrojen üretiminin r5-3 (C) reaktöründe, organik yükleme oranı 6.66 gr.çörek otu ekstraktı/L ve pH 4.0 koşullarında olduğu belirlenmiştir. Biyohidrojen üretim araştırmalarında, atıklara kimyasal ön işlemin uygulanmış olduğu çok sayıda araştırma olup, bu çalışmadaki gibi atığa ısıl (ekstraksiyon) ön işlemin uygulandığı sınırlı sayıda araştırma bulunmaktadır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yapılan çalışmada, çörek otu yağı üreticilerinin çörek otu yağını elde ettikten sonra, çöpe atmak üzere oldukları atık çörek otu kullanılarak farklı işletim koşullarında karanlık fermantasyon ile biyohidrojen üretim potansiyeli araştırılmıştır. Optimum pH ve organik yükleme oranları ayrıntılı olarak araştırılarak; tam karıştırmalı tank reaktör, akışkan yataklı kolon reaktör ve kesikli reaktör tiplerinde biyolojik hidrojen üretimi kapsamlı olarak irdelenmiştir. Yapılan araştırma ile aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

1. Biyohidrojen araştırmalarında daha önce denenmemiş olan atık çörek otu, biyohidrojen üretimi için başarı ile kullanılabilir.
2. Bakterilerin ortama alışması evresi yaklaşık 35 gün sürmüş ve bu evrede ilk 15-20 gün gaz üretimi olmamıştır.
3. Denenmiş tüm pH koşullarında, organik yükleme oranına bağlı olarak biyohidrojen üretimi gerçekleşmiştir.
4. Ön işlem uygulanmamış atığın kullanıldığı tam karıştırmalı tank reaktör 1 (TKTR-1) ve akışkan yataklı kolon reaktör 1 (AYR-1)'de; optimum pH 5.0'da, maksimum hidrojen sırasıyla 25,3 ve 11,1 mL/gün olarak tespit edilmiştir.
5. Atığa dekoksiyon ekstraksiyon ön işleminin uygulanarak, atık ekstraktının kullanıldığı tam karıştırmalı tank reaktör 2 (TKTR-2) ve akışkan yataklı kolon reaktör 2 (AYR-2)'de; optimum pH 4.0'da, maksimum hidrojen sırasıyla 20,8 ve 7,6 mL/gün olarak belirlenmiştir.
6. Reaktörler işletim bakımından kıyaslandığında, ön işlem uygulanmamış atığın kullanıldığı reaktörlerde, atık çörek otu pompaların verimli çalışmasını engelleyebilir.
7. Yüksek veya düşük organik yükleme oranları ve propiyonik asit üretimi hidrojen üretimini sınırlamaktadır.
8. Çörek otu atığına dekoksiyon ekstraksiyon ön işleminin uygulanarak ekstrakt sıvısının kullanıldığı reaktörlerde işletim problemleri olmamakta

fakat, hidrojen üretim performansına göre irdelendiğinde çörek otu atığının çok iyi parçalanamadığı düşünülmektedir.

9. Organik madde kaynağı olarak kullanılmış çörek otu atığı, iyi parçalanamaması nedeniyle yüksek organik yükleme oranlarında proses verimini sınırlamaktadır.
10. Kesikli reaktörlerde denenmiş optimum pH ve organik yükleme oranlarının, sürekli kesikli beslemeli reaktörlerde elde edilen veriler ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.
11. Biyolojik olarak üretilen gaz, hidrojen ve karbondioksit olup çalışma boyunca metan gazı üretimi olmamıştır. Bu durum, metanojenleri etkisiz hale getirmek üzere çamura (aşı) uygulanan ısıl ön işlemin etkinliğini desteklemektedir.

5.2. Öneriler

Yapılan çalışmada, atık çörek otundan karanlık fermantasyon yöntemi ile biyolojik hidrojen üretiminin başarı ile elde edilebileceği kanısına varılmıştır. Araştırma sonuçlarına göre, bu konudaki açığı kapatmak amacıyla yapılabilecek çalışmalara ait bazı öneriler ise aşağıda verilmiştir;

1. Pilot ölçekli araştırma alanları belirlenerek, çörek otu atığı elde edilen tesislerde prosesler test edilebilir.
2. Bu prosesler ile, organik içerikli atıklar veya atıksular hem değerlendirilerek hem de biyoyakıt eldesi amacıyla test edilerek mevcut teknoloji prosesleri ile kıyaslanabilir.
3. Atık çörek otundan biyohidrojen üretimi ilk defa denenmiş biyokütle olup, diğer biyoyakıt üretimleri için de denenebilir.
4. Ayrıca bu araştırma, karışık kültür ve mezofilik sıcaklığın kullanılmasından dolayı kolay kullanımı ile enerji verimliliği avantajına sahiptir, ki bu da ticarileşmeye doğru ölçeklenebilir bir fizibilite sağlayabilir.
5. Araştırma mezofilik (35-37 ^{o}C) koşullarda yapılmış olup, daha düşük veya daha yüksek sıcaklık aralıklarında proses performansı irdelenebilir.
6. Atık çörek otu ile biyolojik olarak hidrojen gazı üretimi, karışık kültür haricinde spesifik bakterilerle de denenebilir.

7. Atık çörek otunun hidrojen üretim miktarını arttırmak, çörek otu atığının parçalanmamış olabilecek kısmının parçalanması ile mümkündür. Bu nedenle, hidrolizi arttırmak için kimyasal ön-işlem, fizikokimyasal ya da biyolojik olarak (enzim ilavesi gibi) çörek otu atığını önceden işlemek daha uygun olabilir.

KAYNAKLAR

ADESSI, A., PHILIPPIS, R.D., 2014. Photobioreactor Design and Illumination Systems for H_2 Production with Anoxygenic Photosynthetic Bacteria: A Review. International Journal of Hydrogen Energy, 39: 3127-3141.

ALİ, M.A., SAYEED, M.A., ALAM, M.S., YEASMIN, M.S., KHAN, A.M., MUHAMAD, I.I., 2012. Characteristics of Oils and Nutrient Contents of *Nigella Sativa* Lınn. and *Trigonella Foenum-Graecum* Seeds. Chemical Society of Ethiopia, 26(1): 55-64.

AMORIM, N.C.S., ALVES, I., MARTINS, J.S., AMORIM, E.L.C., 2014. Biohydrogen Production from Cassava Wastewater in an Anaerobic Fluidized Bed Reactor. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31(03): 603-612.

ANTONOPOULOU, G., GAVALA, H.N., SKIADAS, I.V., LYBERATOS, G., 2010. Influence of pH on Fermentative Hydrogen Production from Sweet Sorghum Extract. International Journal of Hydrogen Energy, 35: 1921-1928.

ANTONOPOULOU, G., GAVALA, H.N., SKIADAS, I.V., LYBERATOS, G., 2011. Effect of Substrate Concentration on Fermentative Hydrogen Production from Sweet Sorghum Extract. International Journal of Hydrogen Energy, 36: 4843-4851.

ARGUN, H., KARGI, F., KAPDAN, I.K., 2009. Microbial Culture Selection for Bio-hydrogen Production from Waste Ground Wheat by Dark Fermentation. International Journal of Hydrogen Energy, 34: 2195–2200.

AZBAR, N., CETINKAYA DOKGOZ, F.T., KESKIN, T., KORKMAZ, K.S., SYED, H.M., 2009. Continuous Fermentative Hydrogen Production from Cheese Whey Wastewater under Thermophilic Anaerobic Conditions. International Journal of Hydrogen Energy, 34: 7441–7447.

AZBAR, N., DİZGE, N., KARAALP, D., CALISKAN, G., TUTUK, F., 2013. Kapalı Döngü Membran Destekli Biyogaz Prosesi ile Tavuk Atıklarından Temiz Enerji Üretimi, Tübitak Sonuç Raporu, İzmir.

BICA´KOVA´, O., STRAKA, P., 2012. Production of Hydrogen from Renewable Resources and its Effectiveness. International Journal of Hydrogen Energy, 37: 11563-11578.

CAVALCANTE DE AMORIM, E.L., BARROS, A.R., ZAMARIOLLI DAMIANOVIC, M.H.R., SILVA, E.L., 2009. Anaerobic Fluidized Bed Reactor with Expanded Clay as Support for Hydrogen Production through Dark Fermentation of Glucose. International Journal of Hydrogen Energy, 34: 783-790.

CAVALCANTE DE AMORIM, E.L., SADER, L.T., SILVA, E.L., 2012. Effect of Substrate Concentration on Dark Fermentation Hydrogen Production using an Anaerobic Fluidized Bed Reactor. Applied Biochemistry and Biotechnology, 166: 1248-1263.

CHA, G.C., NOIKE, T., 1997. Effect of Rapid Temperature Change and HRT on Anaerobic Acidogenesis. Water Science and Technology, 36(6–7): 247–253.

CHAIRATTANAMANOKORN, P., PENTHAMKEERATI, P., REUNGSANG, A., LO, Y.C., LU, W.B., CHANG, J.S., 2009. Production of Biohydrogen from

Hydrolyzed Bagasse with Thermally Preheated Sludge. International Journal of Hydrogen Energy, 34: 7612–7617.

CHEN, W.H., CHEN, S.Y., KHANAL, S.K., SUNG, S., 2006. Kinetic Study of Biological Hydrogen Production by Anaerobic Fermentation. International Journal of Hydrogen Energy, 31: 2170–2178.

CHEN, C.C., LIN, C.Y., 2003. Using Sucrose as a Substrate in an Anaerobic Hydrogen-producing Reactor. Advances in Environmental Research, 7(3): 695–699.

CHRISTINE SANTOS, S., FERREIRA ROSA, P.R., SAKAMOTO, I.K., AMANCIO VARESCHE, M.B., SILVA, E.L., 2014a. Continuous Thermophilic Hydrogen Production and Microbial Community Analysis from Anaerobic Digestion of Diluted Sugar Cane Stillage. International Journal of Hydrogen Energy, 39: 9000-9011.

CHRISTINE SANTOS, S., FERREIRA ROSA, P.R., SAKAMOTO, I.K., AMANCIO VARESCHE, M.B., SILVA, E.L., 2014b. Hydrogen Production from Diluted and Raw Sugarcane Vinasse under Thermophilic Anaerobic Conditions. International Journal of Hydrogen Energy, 39: 9599-9610.

CHU, C.F., LI, Y.Y., XU, K.Q., EBIE, Y., INAMORI, Y., KONG, H.N., 2008. A pH-and Temperature-phased Two-stage Process for Hydrogen and Methane Production from Food Waste. International Journal of Hydrogen Energy, 33: 4739–4746.

DAREIOTI, M.A., KORNAROS, M., 2015. Anaerobic Mesophilic Co-digestion of Ensiled Sorghum, Cheese Whey and Liquid Cow Manure in a Two-stage CSTR System: Effect of Hydraulic Retention Time. Bioresource Technology, 175: 553-562.

DAS, D., VEZIROGLU, T.N., 2001. Hydrogen Production by Biological Processes: A Survey of Literature. International Journal of Hydrogen Energy, 26: 13-28.

DATAR, R., HUANG, J., MANESS, P.C., MOHAGHEGHI, A., CZERNIK, S., CHORNET, E., 2007. Hydrogen Production from the Fermentation of Corn Stover Biomass Pretreated with a Steam-explosion Process. International Journal of Hydrogen Energy, 32: 932-939.

DAVILA-VAZQUEZ, G., COTA-NAVARRO, C.B., ROSALES-COLUNGA, L.M., LEO´N-RODRI´GUEZ, A.D., RAZO-FLORES, E., 2009. Continuous Biohydrogen Production Using Cheese Whey: Improving the Hydrogen Production Rate. International Journal of Hydrogen Energy, 34: 4296–4304.

DHAR, B.R., ELBESHBISHY, E., HAFEZ, H., LEE, H-S., 2015. Hydrogen Production from Sugar Beet Juice Using an İntegrated Biohydrogen Process of Dark Fermentation and Microbial Electrolysis Cell. Bioresource Technology, 198: 223-230.

DIAS, T., FRAGOSO, R., DUARTE, E., 2014. Anaerobic Co-digestion of Dairy Cattle Manure and Pear Waste. Bioresource Technology, 164: 420-423.

DINOPOULOU, G., RUDD, T., LESTER, N.J., 1988. Anaerobic Acidogenesis of a Complex Wastewater: I. The Influence of Operational Parameters on Reactor Performance. Biotechnology and Bioengineering, 31(9): 958–968.

EL-BERY, H., TAWFIK, A., BUX, S.K&F., 2013. Effect of Thermal Pre-treatment on İnoculum Sludge to Enhance Bio-hydrogen Production from Alkali Hydrolysed Rice Straw in a Mesophilic Anaerobic Baffled Reactor. Environmental Technology, 34: 1965-1972.

ERDENER, H., ERKAN, S., EROĞLU, E., GÜR, N., ŞENGÜL, E., BAÇ, N., 2013. Sürdürülebilir Enerji ve Hidrojen. ODTU, Ankara, 26s.

FANG, H.H.P., LI, C., ZHANG, T., 2006. Acidophilic Biohydrogen Production from Rice Slurry. International Journal of Hydrogen Energy, 31: 683–692.

FONTES LIMA, D.M., MOREIRA, W.K., ZAIAT, M., 2013. Comparison of the Use of Sucrose and Glucose as a Substrate for Hydrogen Production in an Upflow Anaerobic Fixed-bed Reactor. International Journal of Hydrogen Energy, 38: 15074-15083.

GADOW, S.I., JIANG, H., HOJO, T., LI, Y.Y., 2013. Cellulosic Hydrogen Production and Microbial Community Characterization in Hyper-thermophilic Continuous Bioreactor. International Journal of Hydrogen Energy, 38: 7259-7267.

GHIMIRE, A., FRUNZO, L., PIROZZI, F., TRABLY, E., ESCUDIE, R., LENS, P.N.L., ESPOSITO, G., 2015. A Review on Dark Fermentative Biohydrogen Production from Organic Biomass: Process Parameters and Use of by-products. Applied Energy, 144: 73-95.

GOMEZ, X., MORAN, A., CUETOS, M.J., SANCHEZ, M.E., 2006. The Production of Hydrogen by Dark Fermentation of Municipal Solid Wastes and Slaughterhouse Waste: A Two-phase Process. Journal of Power Sources, 157: 727–732.

GULER, T., DALKILIC, B., ERTAS, O.N., CIFTCI, M., 2006. The Effect of Dietary Black Cumin Seeds (Nigella Sativa L.) on the Performance of Broilers. Asian-Australasian Journal of Animal Science, 19(3): 425-430.

GUO, W.Q., REN, N.Q., CHEN, Z.B., LIU, B.F., WANG, X.J., XIANG, W.S., DING, J., 2008. Simultaneous Biohydrogen Production and Starch Wastewater Treatment in an Acidogenic Expanded Granular Sludge Bed Reactor by Mixed Culture for Long-term Operation. International Journal of Hydrogen Energy, 33: 7397–7404.

GUO, L., LI, X.M., ZENG, G.M., ZHOU, Y., 2010. Effective Hydrogen Production Using Waste Sludge and its Filtrate. Energy, 35: 3557-3562.

GUWY, A.J., HAWKES, F.R., HAWKES, D.L., ROZZI, A.G., 1997. Hydrogen Production in a High Rate Fluidised Bed Anaerobic Digester. Water Resource, 31(6): 1291-1298.

HANDA, S.S., SINGH KHANUJA, S.P., LONGO, G., RAKESH, D.D., 2008. Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants. United Nations Industrial Development Organization and the International Centre for Science and High Technology, 22-23.

HOSSEINI, S.E., WAHID, M.A., 2016. Hydrogen Production from Renewable and Sustainable Energy Resources: Promising Green Energy Carrier for Clean Development. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57: 850-866.

HUSSY, I., HAWKES, F.R., DINSDALE, R., HAWKES, D.L., 2003. Continuous Fermentative Hydrogen Production from a Wheat Starch Co-product by Mixed Microflora. Biotechnology and Bioengineering, 84(6): 619–626.

JANAJREH, I., ALSHEHI, A., ELAGROUDY, S., 2018. Anaerobic Co-digestion of Petroleum Hydrocarbon Waste and Wastewater Treatment Sludge. International Journal of Hydrogen Energy, 1–12.

JAVED, S., SHAHID, A.A., HAIDER, M.S., UMEERA, A., AHMAD, R., MUSHTAQ, S., 2012. Nutritional, Phytochemical Potential and

Pharmacological Evaluation of *Nigella Sativa* (Kalonji) and *Trachyspermum Ammi* (Ajwain). Journal of Medicinal Plants Research, 6(5): 768-775.

JAYALAKSHMI, S., SUKUMARAN, V., JOSEPH, K., 2009. Enhancement of Hydrogen Production from Kitchen Waste Using Heat Treated Anaerobic Biogas Plant Slurry with pH Control. Int. J. Environmental and Sustainable Development, 8(1): 23–35.

KESKIN, T., HALLENBECK, P.C., 2012. Hydrogen Production from Sugar Industry Wastes Using Single-stage Photofermentation. Bioresource Technology, 112: 131-136.

KHAN, M.A., NGO, H.H., GUO, W., LIU, Y., ZHANG, X., GUO, J., CHANG, S.W., NGUYEN, D.D., WANG, J., 2018. Biohydrogen Production from Anaerobic Digestion and its Potential as Renewable Energy. Renewable Energy, 129: 754-768.

KHANNA, N. and DAS, D., 2013. Biohydrogen Production by Dark Fermentation. Advanced Review, 2: 401-421.

KHODDAMI, A., GHAZALI, H.M., YASSORALIPOUR, A., RAMAKRISHNAN, Y., GANJLOO, A., 2011. Physicochemical Characteristics of Nigella Seed (Nigella Sativa L.) Oil as Affected by Different Extraction Methods. Journal of the American Oil Chemists Society, 88: 533–540.

KIM, S.H., HAN, S.K., SHIN, H.S., 2004. Feasibility of Biohydrogen Production by Anaerobic Co-digestion of Food Waste and Sewage Sludge. International Journal of Hydrogen Energy, 29: 1607–1616.

KOTHARI, R., SINGH, D.P., TYAGI, V.V., TYAGI, S.K., 2012. Fermentative Hydrogen Production - An Alternative Clean Energy Source. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16: 2337-2346.

KOUTROULI, ELENI.C., GAVALA, HARIKLIA.N., SKIADAS, IOANNIS.V. and LYBERATOS, G., 2006. Mesophilic Biohydrogen Production from Olive Pulp. Process Safety and Environmental Protection, 84(B4): 285–289.

KUMAR, G., SEN, B., SIVAGURUNATHAN, P., LIN, C-Y., 2016. High Rate Hydrogen Fermentation of Cello-lignin Fraction in De-oiled Jatropha Waste Using Hybrid İmmobilized Cell System. Fuel, 182: 131-140.

LAM, M.K., LEE, K.T., 2011. Renewable and Sustainable Bioenergies Production from Palm Oil Mill Effluent (POME): Win–win Strategies Toward Better Environmental Protection. Biotechnology Advances, 29: 124–141.

LAY, J.J., LEE, Y.J., NOIKE, T., 1999. Feasibility of Biological Hydrogen Production from Organic Fraction of Municipal Solid Waste. Water Research, 33(11): 2579-2586.

LAY, C.H., WU, J.H., HSIAO, C.L., CHANG, J.J., CHEN, C.C., LIN, C.Y., 2010. Biohydrogen Production from Soluble Condensed Molasses Fermentation Using Anaerobic Fermentation. International Journal of Hydrogen Energy, 35: 13445–13451.

LAY, C.H., SEN, B., CHEN, C.C., WU, J.H., LEE, S.C., LIN, C.Y., 2013. Co-fermentation of Water Hyacinth and Beverage Wastewater in Powder and Pellet Form for Hydrogen Production. Bioresource Technology, 135: 610-615.

LEE, K.S., TSENG, T.S., LIU, Y.W., HSIAO, Y.D., 2012. Enhancing the Performance of Dark Fermentative Hydrogen Production Using a Reduced Pressure Fermentation Strategy. International Journal of Hydrogen Energy, 37: 15556-15562.

LIN, C.N., WU, S.Y., CHANG, J.S., 2006. Fermentative Hydrogen Production with a Draft Tube Fluidized Bed Reactor Containing Silicone-gel-immobilized Anaerobic Sludge. International Journal of Hydrogen Energy, 31: 2200-2210.

LIN, C.Y., CHANG, C.C., HUNG, C.H., 2008. Fermentative Hydrogen Production from Starch Using Natural Mixed Cultures. International Journal of Hydrogen Energy, 33: 2445–2453.

LONG, H., LI, X., WANG, H., JIA, J., 2013. Biomass Resources and their Bioenergy Potential Estimation: A Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 26: 344– 352.

MAGNUSSON, L., ISLAM, R., SPARLING, R., LEVIN, D., CICEK, N., 2008. Direct Hydrogen Production from Cellulosic Waste Materials with a Single-step Dark Fermentation Process. International Journal of Hydrogen Energy, 33: 5398-5403.

MARS, A.E., VEUSKENS, T., BUDDE, M.A.W., VAN DOEVEREN, P.F.N.M., LIPS, S.J., BAKKER, R.R., VRIJE, T.D., CLAASSEN, P.A.M., 2010. Biohydrogen Production from Untreated and Hydrolyzed Potato Steam Peels by the Extreme Thermophiles Caldicellulosiruptor Saccharolyticus and Thermotoga Neapolitana. International Journal of Hydrogen Energy, 35: 7730-7737.

MOHAN, S.V., BABU, V.L., SARMA, P.N., 2008. Effect of Various Pretreatment Methods on Anaerobic Mixed Microflora to Enhance Biohydrogen Production Utilizing Dairy Wastewater as Substrate. Bioresource Technology, 99: 59–67.

MOTA, V. T., FERRAZ JÚNIOR, A. D. N., TRABLY, E., ZAIAT, M., 2018. Biohydrogen Production at pH below 3.0: Is it Possible?. Water Research, 128: 350-361.

MUNOZ-PAEZ, K.M., RUIZ-ORDAZ, N., GARCIA-MENA, J., PONCE-NOYOLA, M.T., RAMOS-VALDIVIA, A.C., ROBLES-GONZALEZ, I.V., VILLA-TANACA, L., BARRERA-CORTES, J., RINDERKNECHT-SEIJAS, N., POGGI-VARALDO, H.M., 2013. Comparison of Biohydrogen Production in Fluidized Bed Bioreactors at Room Temperature and 35 ^{0}C. International Journal of Hydrogen Energy, 38: 12570-12579.

NTAIKOU, I., KOUTROS, E., KORNAROS, M., 2009. Valorisation of Wastepaper Using the Fibrolytic/hydrogen Producing Bacterium *Ruminococcus Albus*. Bioresource Technology, 100: 5928-5933.

ÖZDEN, S., ERTAN, R., AKI-ŞENER, E., YALÇIN, İ., NEBİOĞLU, D., BÜYÜKBİNGÖL, E., GÖKER, H., YILDIZ, İ., ALTUNTAŞ-DİNLENÇ, T.G., TUNÇBİLEK, M., AYHAN-KILCIGİL, G., ÖLGEN, S., SÜZEN, S., TEMİZ-ARPACI, Ö., KUŞ, C., BOZDAĞ-DÜNDAR, O., TEKİNER-GÜLBAŞ, B., ATEŞ-ALAGÖZ, Z., 2004. Farmasötik Kimya Pratikleri 1-2. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Ankara, 21-22s.

ÖZTÜRK, H.H., 2008. Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Kullanımı. Teknik Yayınevi, Mühendislik Mimarlık Yayınları, Ankara.

PALOMO-BRIONES, R., RAZO-FLORES, E., BERNET, N., TRABLY, E., 2017. Dark-fermentative Biohydrogen Pathways and Microbial Networks in Continuous Stirred Tank Reactors: Novel İnsights on their Control. Applied Energy, 198: 77-87.

PATTRA, S., SANGYOKA, S., BOONMEE, M., REUNGSANG, A., 2008. Bio-hydrogen Production from the Fermentation of Sugarcane Bagasse Hydrolysate

by Clostridium Butyricum. International Journal of Hydrogen Energy, 33: 5256–5265.

RAHMAN, S.N.A., MASDAR, M.S., ROSLI, M.I., MAJLAN, E.H., HUSAINI, T., KAMARUDIN, S.K., DAUD, W.R.W., 2016. Overview Biohydrogen Technologies and Application in Fuel Cell Technology. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 66: 137-162.

RASHID, N., REHMAN, M.S.U., MEMON, S., RAHMAN, Z.U., LEE, K., HAN, J.I., 2013. Current Status, Barriers and Developments in Biohydrogen Production by Microalgae. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 22: 571-579.

REN, N., LI, J., LI, B., WANG, Y., LIU, S., 2006. Biohydrogen Production from Molasses by Anaerobic Fermentation with a Pilot-scale Bioreactor System. International Journal of Hydrogen Energy, 31: 2147–2157.

SARAPHIROM, P., REUNGSANG, A., 2010. Optimization of Biohydrogen Production from Sweet Sorghum Syrup Using Statistical Methods. International Journal of Hydrogen Energy, 35: 13435–13444.

SCARLAT, N., DALLEMAND, J-F., SKJELHAUGEN, O.J., ASPLUND, D., NESHEIM, L., 2011. An Overview of the Biomass Resource Potential of Norway for Bioenergy Use. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15: 3388– 3398.

SHI, X., KIM, D.H., SHIN, H.S., JUNG, K.W., 2013. Effect of Temperature on Continuous Fermentative Hydrogen Production from Laminaria Japonica by Anaerobic Mixed Cultures. Bioresource Technology, 144: 225-231.

SIVAGURUNATHAN, P., KUMAR, G., BAKONYI, P., KIM, S-H., KOBAYASHI, T., XU, K.Q., LAKNER, G., TOTH, G., NEMESTOTHY, N., BELAFI-BAKO, K., 2016. A Critical Review on Issues and Overcoming Strategies for the Enhancement of Dark Fermentative Hydrogen Production in Continuous Systems. International Journal of Hydrogen Energy, 41: 3820–3836.

SONG, Z.X., LI, X.H., LI, W.W., BAI, Y.X., FAN, Y.T., HOU, H.W., 2014. Direct Bioconversion of Raw Corn Stalk to Hydrogen by a New Strain Clostridium sp. FS3. Bioresource Technology, 157: 91-97.

SU, H., CHENG, J., ZHOU, J., SONG, W., CEN, K., 2009. Improving Hydrogen Production from Cassava Starch by Combination of Dark and Photo Fermentation. International Journal of Hydrogen Energy, 34: 1780–1786.

TALLURI, S., RAJ, S.M., CHRISTOPHER, L.P., 2013. Consolidated Bioprocessing of Untreated Switchgrass to Hydrogen by the Extreme Thermophile Caldicellulosiruptor Saccharolyticus DSM 8903. Bioresource Technology, 139: 272-279.

TANISHO, S., 1998. Hydrogen Production by Facultative Anaerobe *Enterobacter Aerogenes*. BioHydrogen book chapter, 35: 273-279.

TAWFIK, A., QELISH, M.E., SALEM, A., 2015. Efficient Anaerobic Co-digestion of Municipal Food Waste and Kitchen Wastewater for Bio-hydrogen Production. International Journal of Green Energy, 12: 1301–1308.

UDOMSIRICHAKORN, J., SALAM, P.A., 2014. Review of Hydrogen-enriched Gas Production from Steam Gasification of Biomass: The Prospect of CaO-based Chemical Looping Gasification. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 30: 565-579.

URL-1: https://blog.kinaxis.com/2015/12/is-your-supply-chain-rocket-science/ Erişim Tarihi: 23.04.2018

URL-2: http://www.organicseed.co.za/pure-and-natural/338-nigella-sativa-black-seed.html Erişim Tarihi: 20.07.2018

VAN GINKEL, S.V., OH, S.E., LOGAN, B.E., 2005. Biohydrogen Gas Production from Food Processing and Domestic Wastewaters. International Journal of Hydrogen Energy, 30: 1535–1542.

WANG, C.C., CHANG, C.W., CHU, C.P., LEE, D.J., CHANG, B.V., LIAO, C.S., 2004. Technical Note Efficient Production of Hydrogen from Wastewater Sludge Society of Chemical Industry. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79: 426–427.

WOO, J.H., SONG, Y.C., 2010. Biohydrogen Production from Sewage Sludge Using a Continuous Hydrogen Fermentation System with a Heat Treatment Vessel. KSCE Journal of Civil Engineering, 14(5): 673-679.

XING, Y., LI, Z., FAN, Y., HOU, H., 2010. Biohydrogen Production from Dairy Manures with Acidification Pretreatment by Anaerobic Fermentation. Environmental Science & Pollution Research, 17: 392–399.

YU, H., HU, Z., HONG, T., 2003. Hydrogen Production from Rice Winery Wastewater by Using a Continuously-stirred Reactor. Journal of Chemical Engineering of Japan, 36(10): 1147–1151.

ZENGİN, M., 2007. Çörekotu Yetiştiriciliği. Tarım Kütüphanesi. http://www.tarimkutuphanesi.com/Corekotu_yetistiriciligi_Yrd._Doc._Dr._Mehmet_ZENGIN_S.U._Ziraat_Fak._01591.html Erişim Tarihi: 17 Mart 2016.

ZENGİN, M., 2015. Çörekotu Yetiştiriciliği. http://www.kutahyaazot.com/gubreleme/Corekotu_yetistiriciligi.pdf Erişim Tarihi: 28 Nisan 2018

ZHAO, L., CAO, G.L., WANG, A.J., REN, H.Y., DONG, D., LİU, Z.N., GUAN, X.Y., XU, C.J., REN, N.Q., 2012. Fungal Pretreatment of Cornstalk with Phanerochaete Chrysosporium for Enhancing Enzymatic Saccharification and Hydrogen Production. Bioresource Technology, 114: 365-369.

ZHAO, L., CAO, G.L., WANG, A.J., GUO, W.Q., REN, H.Y., REN, N.Q., 2013. Simultaneous Saccharification and Fermentation of Fungal Pretreated Cornstalk for Hydrogen Production Using Thermoanaerobacterium Thermosaccharolyticum W16. Bioresource Technology, 145: 103-107.

ZHU, H., PARKER, W., BASNAR, R., PRORACKI, A., FALLETTA, P., BELAND, M., SETO, P., 2008. Biohydrogen Production by Anaerobic Co-digestion of Municipal Food Waste and Sewage Sludges. International Journal of Hydrogen Energy, 33: 3651–3659.

ZHU, G-F., WU, P., WEI, Q-S., LIN, J-Y., GAO, Y-L., LIU, H-N., 2010. Biohydrogen Production from Purified Terephthalic Acid (PTA) Processing Wastewater by Anaerobic Fermentation Using Mixed Microbial Communities. International Journal of Hydrogen Energy, 35: 8350–8356.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı **:** Nesrin DURSUN
Uyruğu **:** T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi **:** M a l a t y a / 1 9 8 6
Telefon **:** 0478 211 75 75
Faks **:** 0478 211 75 32
e-mail **:** nesrindursun@ardahan.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Malatya Sümer Lisesi, Merkez, Malatya	2002
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Haliliye, Şanlıurfa	2010
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi, Haliliye, Şanlıurfa	2012
Doktora	: Harran Üniversitesi, Haliliye, Şanlıurfa	2018

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013-2014	Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2013-2014	Ankara Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2014-Devam ediyor	Ardahan Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI

Biyoreaktör, Biyolojik Arıtım, Biyohidrojen, Biyogaz, İçme Suyu, Atık su

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

SAHINKAYA, E., **DURSUN, N.,** KİLİC, A., DEMIREL, S., UYANIK, S., CINAR, O., 2011. Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: Control of sulfate production. Water Research, 45(20), 6661-6667. (Yüksek Lisans tezinden hazırlanmıştır)

SAHINKAYA, E., **DURSUN, N.,** 2012. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: Elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement. Chemosphere, 89(2), 144-149. (Yüksek Lisans tezinden hazırlanmıştır)

CIRIK, K., **DURSUN, N.**, SAHINKAYA, E., CINAR, O., 2013. Effect of electron donor source on the treatment of Cr(VI)-containing textile wastewater using sulfate-reducing fluidized bed reactors (FBRs). Bioresource Technology, 133, 414-420.

SAHINKAYA, E., **DURSUN, N.**, KAKSONEN, A.H., OZKAYA, B., 2013. Use of landfill leachate as a carbon source in a sulfidogenic fluidized-bed reactor for the treatment of synthetic acid mine drainage. Minerals Engineering, 48, 56-60.

SAHINKAYA, E., **DURSUN, N.**, 2015. Use of elemental sulfur and thiosulfate as electron sources for water denitrification. Bioprocess and Biosystems Engineering, 38(3), 531-541.

DURSUN, N., GÜLŞEN, H., 2018. Biyohidrojen üretim yöntemleri ve biyohidrojen üretiminde biyoreaktörlerin kullanımı. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (TR Dizin). (Doktora tezinden hazırlanmıştır ve yayınlanmak üzere kabul edilmiştir)

PROJELER

İçme suyunda nitrat ve nitrit giderimi amaçlı kükürt-bazlı ototrofik denitrifikasyon proses performansının kolon tipi reaktörlerde incelenmesi. Harran Üniversitesi HÜBAK Projesi 1062, 2010–2011. (Araştırmacı)

Elementel kükürt bazlı ototrofik ve miksotrofik denitrifikasyon prosesleriyle içme sularından nitrat gideriminin sabit ve akışkan yataklı reaktörlerde irdelenmesi, Harran Üniversitesi HÜBAK Projesi 1192, 2011-2012. (Araştırmacı)

Yeraltı sularından nitrat giderimi için elementel kükürt bazlı ototrofik ve miksotrofik denitrifikasyonun incelenmesi ve arseniğin proses performansına

etkisinin irdelenmesi. TÜBİTAK Projesi 110Y256, 2011-2012. (Proje Bursiyeri)

GAP illeri jeotermal kaynakları araştırma projesi. Kalkınma Bakanlığı, 2014-2015. (Araştırmacı)

Anaerobik biyoreaktörlerde atık çörek otundan (nigella sativa) biyohidrojen eldesi verimliliğinin araştırılması. Harran Üniversitesi HÜBAK Projesi 17149, 2017-2018. (Araştırmacı)

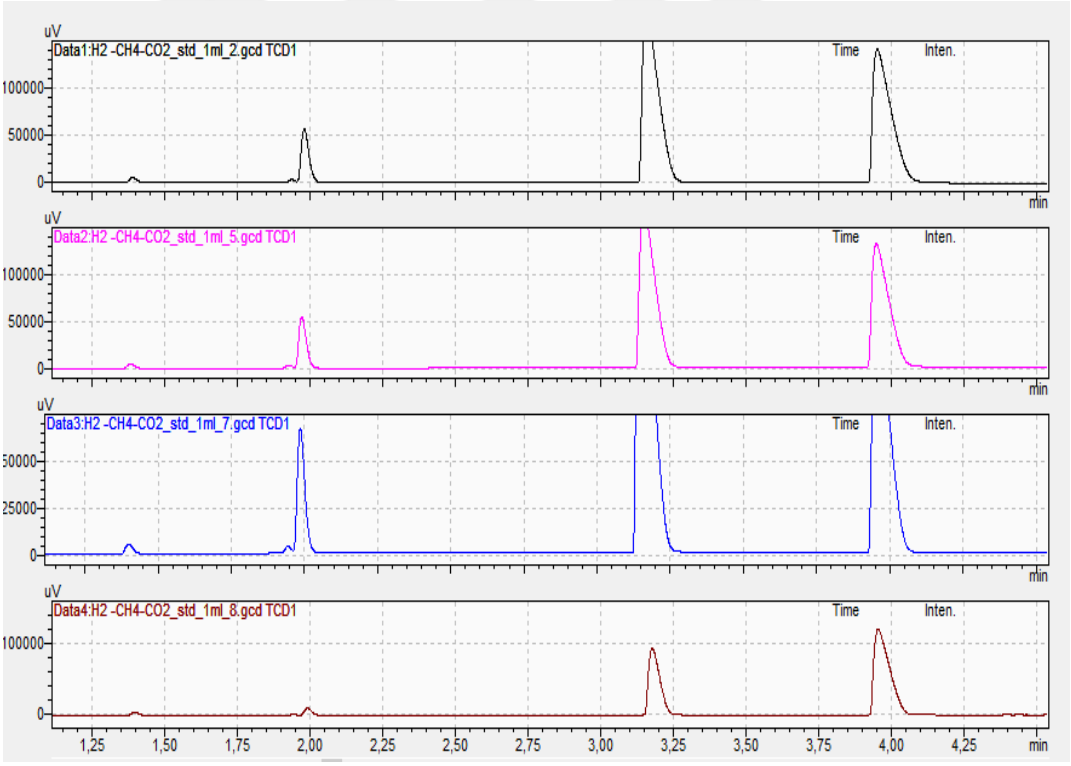
Anaerobik kesikli biyoreaktörlerde atık çörek otundan (nigella sativa) üretilen gaz içeriğinin irdelenmesi. Harran Üniversitesi HÜBAK Projesi 18026, 2018. (Araştırmacı)

Atık çörek otundan biyolojik hidrojen üretiminin biyoreaktörlerde incelenmesi. TÜBİTAK Projesi 116Y502, 2018-2019. (Araştırmacı)

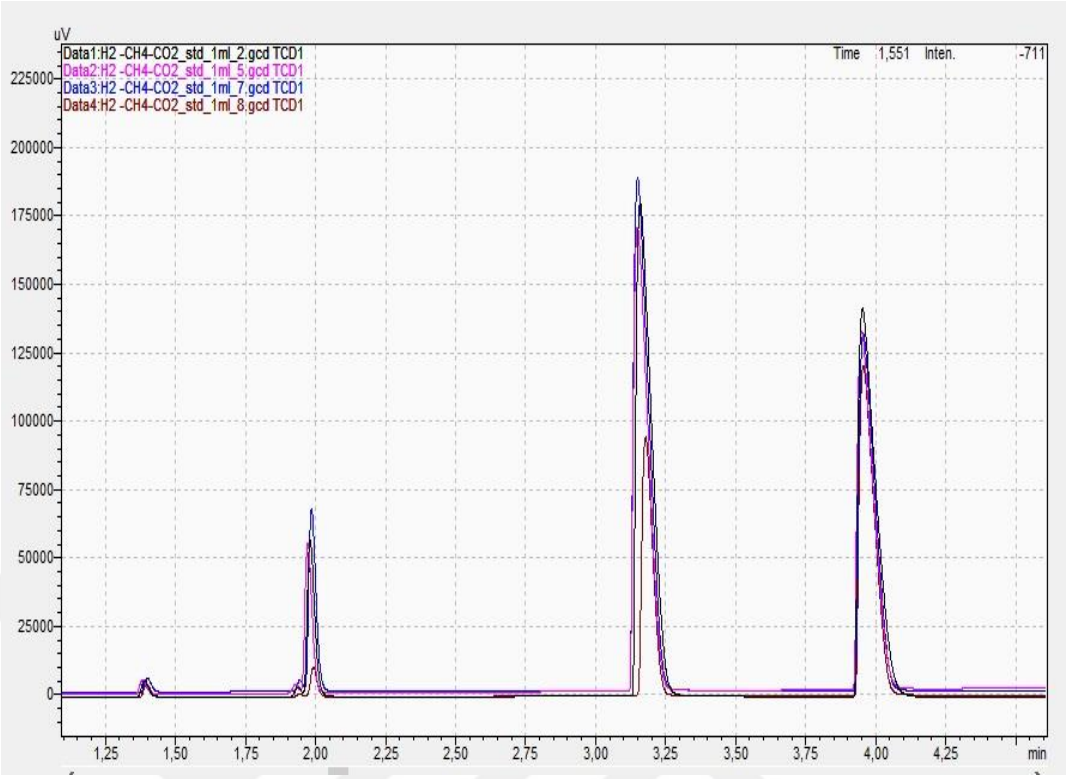
EKLER

EK 1

Gaz analizleri, gaz sızdırmaz musluklu cam şırınga ile numune alınarak Harran Üniversitesi, HÜBTAM bünyesinde bulunan gaz kromatografisinde (Shimadzu marka Nexis GC-2030) yapılmıştır. GC'de termal iletkenlik dedektörü (TCD) ve kapiler kolon RT®-Msieve 5A (0.53 mmID, 50 µm df) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum (8 mL/dak toplam akış debisinde) tercih edilmiştir. Kolon, dedektör ve enjeksiyon sıcaklıkları sırası ile 35 ^{0}C, 230 ^{0}C ve 200 ^{0}C'dir. Yüksek saflıkta hidrojen, karbondioksit ve metan gazları ile kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon grafiği için kalibrasyon örneği numunelerden piklerin geliş zamanlaması birbirine çok yakın olanlar (2,5,7 ve 8 numaralı kalibrasyon gaz örnekleri) belirlenerek Şekil Ek 1.1'de verilmiştir. Şekil Ek 1.2'de ise bu dört kalibrasyon örneği aynı grafikte verilmiş ve gaz ölçümleri bu grafiğe göre yapılmıştır.



Şekil Ek 1.1. Piklerin geliş zamanlaması birbirine çok yakın olan kalibrasyon örneği numuneler



Şekil Ek 1.2. Kalibrasyon grafiği