T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİ İLE EŞ ZAMANLI KARBON AZOT VE FOSFOR GİDERİMİ

Dilek ERKAN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİ İLE EŞ ZAMANLI KARBON AZOT VE FOSFOR GİDERİMİ

Dilek ERKAN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

Doç. Dr. Deniz UÇAR danışmanlığında, Dilek ERKAN'ın hazırladığı **"Mikrobiyal Yakıt Hücreleri ile Eş Zamanlı Karbon, Azot ve Fosfor Giderimi"** konulu bu çalışma 09/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Doç. Dr. Deniz UÇAR .....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hülya DURMAZ BEKMEZCİ .....

Üye : Doç. Dr. A. Dilek ATASOY .....

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

Doç. Dr. İsmail HİLALI
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, 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 ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1.GİRİŞ 1
1.1. Anot ve Katot Hücrelerinin Ayrım Yöntemleri 2
1.1.1. Tuz köprüleri 3
1.2.1. Membran uygulamaları 3
1.2.2. Membransız sistemler 8
1.2. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Substratlar 9
1.3. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerindeki Son Elektron Alıcılar 11
1.4. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinin Kullanım Amaçları 12
1.4.1. Biyosensör uygulamaları 12
1.4.2. Atıksu arıtımı 12
1.4.3. Elektrik üretimi 13
1.4.4.Fitoplanktonlar 14
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 16
3.MATERYAL ve YÖNTEM 22
3.1. Biyoreaktör Sistemi 22
3.2. Reaktörlerin Kurulumu ve İşletimi 23
3.3. Analitik Yöntemler 24
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 26
4.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi 26
4.2. Güç Yoğunluğu 28
4.3. Fitoplankton Hasatı 29
4.4.Azot ve Fosfor Giderimi 30
4.5.Çözünmüş Oksijen 31
4.6. Bulanıklık 33
4.7. Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli (ORP) 34
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 36
KAYNAKLAR 38
ÖZGEÇMİŞ 42

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİ İLE EŞ ZAMANLI KARBON AZOT VE FOSFOR GİDERİMİ

Dilek ERKAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Deniz UÇAR
Yıl:2019, Sayfa:42

Mikrobiyal yakıt hücresi (MYH), substratların anaerobik oksidasyonundan elde edilen elektronların kullanılmasıyla elektrik üretebilen bir biyoelektrokimyasal cihazdır. Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) organik maddelerin yapısındaki kimyasal bağ enerjisi ile bir elektrik akımı oluşturan reaktörlerdir. Mikrobiyal yakıt hücreleri her ne kadar elektrik üretimi için umut vaad etseler de ürettikleri elektrik oksijenle çalışan MYH'ler için oksijeni ortama sağlayan hava motorlarının harcadıkları elektrikten oldukça düşüktür. Bu nedenle oksijen kullanan MYH'leri net bir elektrik üreticisi gibi değerlendirilmez. Bu sistemler daha ziyade atıksu arıtımında kullanılan reaktörler ya da biyosensörler olarak değerlendirilirler. Bu çalışmada evsel atıksu ile beslenen iki bölmeli bir MYH kullanılarak eş zamanlı karbon, azot ve fosfor giderimi iki periyot halinde 132 gün boyunca çalışılmıştır. İlk periyotta KOİ/N/P 300/30/10 iken, ikinci periyotta 600/60/20 olarak sağlanmıştır. Anot bölmesinde karbon giderimi sağlanırken katot bölmesinde yetiştirilen fitoplanktonlar sayesinde ortama oksijen salınmış ve fitoplanktonların büyümesi ile ortamdan azot ve fosforun giderilmesi sağlanmıştır. Bu sayede çalışma boyunca katot bölmesinde 6.24±2.7 mg/L çözünmüş oksijen herhangi bir blower kullanılmadan katot bölmesinde gözlenmiştir. İlk periyotta %90 KOİ, %55 N ve %19.7 P giderimi gözlenirken ikinci periyotta aynı oranlar %90, %23.87 ve %54'tir. Güç yoğunluğu ise düzenli izlenmiş olup maksimum 40 mW'lık enerji elde edilmiştir. Sonuç olarak foto katota sahip MYH ile eş zamanlı C,N ve P giderimi ve enerji üretimi ortama havalandırıcı çalıştırılmadan sağlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Mikribiyal yakıt hücreleri, elektrik üretimi, nutrient giderimi, foto-katot

ABSTRACT

MSc Thesis

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİ İLE EŞ ZAMANLI KARBON AZOT VE FOSFOR GİDERİMİ

Dilek ERKAN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Deniz UÇAR
Year: 2019, Page:42

Microbial fuel cell (MFC) is a bioelectrochemical device that can generate electricity by the presence of electrons obtained from anaerobic oxidation of substrates. Microbial air fuels (MFC). Even though microbial fuel prices are promising for electricity generation, the electricity produced by them is much lower than the electricity consumed by air engines that go to the atmosphere for oxygen-driven MFCs. MFCs are not considered a net electricity producer. This production is mostly considered as reactors or biosensors used in wastewater treatment. The hotel in a two-compartment MFC fed by domestic wastewater was studied for 132 days during two periods of simultaneous carbon, nitrogen and phosphorus removal. While COI/N/P was 300/30/10 in the first period, it was provided as 600/60/20 in the second period. While the carbon removal in the anode chamber was adjusted, the phytoplankton grown in the cathode chamber was released into the open environment and the nitrogen and phosphorus were removed from the environment by the growth of phytoplankton. Thus, 6.24 ± 2.7 mg/L in the cathode chamber was observed in the cathode chamber during the study without using any blower. While 90% COD, 55% N and 19.7% P removal were observed in the first period, the same rates were 90%, 23.87% and 54% in the second period. The current was monitored regularly and a maximum energy of 40 mW was obtained. As a result, simultaneous removal of C, N and P and energy generation with photo cathode MFC were achieved without operating the air guide.

KEY WORDS: Microbial fuel cells, electricity generation, nutrient removal, photocathode

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen, tez çalışmam boyunca yol gösteren danışmanım Doç. Dr. Deniz UÇAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam için MYH düzeneği gönderen Doç. Dr. Ergin TAŞKAN'a çok teşekkür ederim.

Tez sürecim boyunca yardımlarından dolayı başta lisans öğrencisi Yakup ÇAKMAK olmak üzere GAPYENEV Biyokütle Laboratuvarı çalışma ekibine teşekkür ederim.

Yine tez sürecim boyunca hassasiyetlerinden dolayı Şanlıurfa Büyükşehir Belediyesi, Çevre Koruma ve Kontrol Şube Müdürlüğü'ne, çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yanımda olan ve beni dinleyen abim M. Emin ERKAN ve kardeşim Yıldız ERKAN'a çok teşekkür ederim.

Manevi desteğiyle yanımda olan nişanlım Kubilay UNKUR'a teşekkür ederim.

Son olarak beni bu aşamaya getiren biricik annem Emine ERKAN ve aramızdan sadece dört yıl önce ayrılan canım babam Yusuf ERKAN'a sonsuz minnetimle.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. İki bölmeli mikrobiyal yakıt hücresi 1
Şekil 1.2. Membransız mikrobiyal yakıt hücresi 8
Şekil 2.1. İki bölmeli hava-katot küp MYH reaktörü 16
Şekil 2.2. Sekiz grafit anot ve eşmerkezli bir katot tüpüyle tek bölmeli hava-katot MYH 17
Şekil 2.3. Atıksu ve hava akışına izin veren düz levha MYH reaktörü 18
Şekil 2.4. Fe^{+3} grafit katotu (sağda) ve gözenekli seramik bir disk (solda) içeren tek bölmeli reaktör .. 18
Şekil 2.5. Daha büyük ölçekli reaktörler 19
Şekil 2.6. Katotta elektron alıcısı olarak permanganat kullanılan H-tip MYH 19
Şekil 2.7. İki Bölmeli Tek Tip MYH reaktörü 20
Şekil 3.1. MHY'ye ait fotoğrafik görüntü 22
Şekil 3.2. İşletilen rektöre ait fotoğrafik görüntü 25
Şekil 4.1. Çalışma boyunca giriş anot çıkış ve katot çıkışa ait KOİ değerleri 27
Şekil 4.2. Çalışma boyunca elde edilen güç yoğunluğu değerleri 28
Şekil 4.3. Çalışma boyunca ölçülen çözünmüş oksijen değerleri 32
Şekil 4.4. Zamana bağlı olarak bulanıklık değerleri 34

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. MHY'lerde Kullanılan Farklı Substratlar Ve Üretilen Maksimum Akım 10
Çizelge 3.1.Çalışmadaki İşletme Koşulları 23
Çizelge 3.2. Numuneler Üzerinde Yapılan Analizlerde Kullanılan Yöntemler 24
Çizelge 4.1. Her İki Periyot İçin Ölçülen Azot Ve Fosfor Değerleri 31
Çizelge 4.2. ORP'ye Bağlı Olarak Gerçekleşen Biyokimyasal Reaksiyonlar..... 34

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	Askıda Katı Madde
AEM	Anyon Değişim Membranı
ASP	Aktif Çamur Sistemleri
BOİ	Biyokimyasal oksijen İhtiyacı
HRT	Hidrolik Bekletme Süresi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MHY	Mikrobiyal Yakıt Hücresi
MFC	Microbial Fuel Cell
mV	Milivolt
ORP	Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde

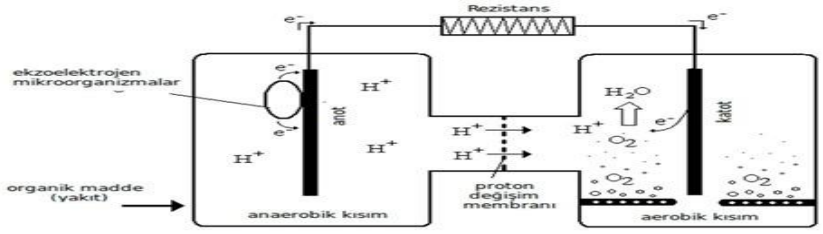
1. GİRİŞ

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MHY'ler); substratın mikroorganizmalar tarafından kullanılması sonucu elde edilen elektronların elektrik enerjisine dönüştürüldüğü biyoelektrokimyasal sistemlerdir (Ucar ve ark., 2017).

Mikrobiyal yakıt hücreleri, mikroorganizmaların katalitik faaliyetleriyle kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe dönüştürmeleriyle dikkat çekmektedir (Zuo ve ark., 2007).

Mikrobiyal yakıt hücreleri anot, katot ve membran olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır. Anot ve katot bölmelerini birbirinden ayırmak için genellikle proton değişim membranı kullanılmaktadır. Anot bölmesinde glikoz, laktat, asetat, etanol gibi organik maddelerin oksidasyonu gerçekleşirken elektronlar, protonlar ve bir miktar karbon dioksit exoelektrojen mikroorganizmalar tarafından su ortamına salınırlar (Pant ve ark., 2010). Daha sonra ortama salınan protonlar, proton değişim membranı yoluyla ve elektronlar ise harici bir bağlantı ile (genellikle bakır tel) katot bölmesine transfer olurlar (Logan ve ark., 2006).

Mikrobiyal Yakıt Hücresinin yapı taşı olan elektrik bu elektron akımı sırasında üretilir ve katot bölmesine ulaşan elektronlar sıklıkla oksijenin kullanıldığı bir son elektron alıcı ile buluşurlar (Pant ve ark., 2010). Tipik bir mikrobiyal yakıt pili şematik gösterimi Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. İki bölmeli mikrobiyal yakıt hücresi

1.1. Anot ve Katot Hücrelerinin Ayrım Yöntemleri

Mikrobiyal yakıt hücrelerinde son elektron alıcı olarak oksijen kullanıldığında oksijenin katot bölmesinde kalması ve anaerobik bakterilerin çalıştığı anot bölmesine ulaşmaması gerekir. Bu durumda iki bölmeyi birbirinden ayırmak için proton değişim membranları kullanılarak sadece protonların geçişi sağlanmaktadır (Logan, 2008). Başka elektron alıcılarının kullanıldığı durumlarda da daha etkin bir indirgeme yapılabilmesi için yine bir ayrım yapılarak bu elektron alıcıların katot bölmesine yakın durmaları sağlanmalıdır (Kim ve ark., 2007; Strycharz ve ark., 2010). Anot ve katot bölmelerini birbirinden ayırmak bu nedenle gereklidir (Kim ve ark., 2007).

Bazı durumlarda katot bölmesindeki indirgeme reaksiyonlarının devamlılığının sağlanması için özel şartlara ihtiyaç duyulmaktadır (pH gibi). Bu sebeple istenen çevresel şartlara ulaşabilmek için bazen proton transferinin yanı sıra diğer katyon ya da anyonlarında katot bölmesine geçişinin sağlanması gerekmektedir (Heijne ve ark., 2006). Bipolar membranlar bu durum için bir örnek teşkil etmektedir.

Anot ve katotu birbirinden ayırmak için kullanılan bir diğer ayırım aracı ise katyon değişim membranlarıdır. Katyon değişim membranları (cation exchange membrane) proton değişim membranları gibi çalışırlar ancak genellikle daha sağlam yapılı ve düşük maliyetlidirler(Rabeay ve ark., 2005; He ve ark., 2005; Kim ve ark., 2007).

Diğer Membran uygulamalarından farklı olarak kullanılan bir diğer ayrım metodu da tuz köprüleridir. Tuz köprülerini avantajlı kılan durum düşük maliyetli olmalarıdır. Anot ve katot bölmelerini agar tuz köprüleri ile ayırmak mümkündür ve bu kısımlardaki tuz konsantrasyonları da mikrobiyal yakıt hücrelerinin verimliliğini etkileyen önemli bir diğer faktördür (Sevda ve Sreekrishnan, 2012).

Mikrobiyal yakıt pillerinde anot ve katot bölmelerini ayırmak için uygulanan çeşitli yöntemler vardır.

1.1.1. Tuz köprüleri

Tuz köprüleri protonların geçişinin sağlanması için tasarlanmış agar ve sodyum klorür tuzlarıdır (Sevda ve Sreekrishnan, 2012). En önemli avantajı düşük maliyetli olması iken yüksek iç direnç en büyük dezavantajlarıdır. Güç çıkışları membran teknojilerine kıyasla oldukça düşüktür.Yapılan bir çalışmada proton değişim membranı ile *Geobacter metallireducens* ve karma kültür kullanılarak mikrobiyal yakıt hücreleri işletilmiş vesırasıyla 40±1 ve 38±1 mW/m güç yoğunluğu elde edilmiştir. Aynı çalışma kapsamında tuz köprüleri ile *G. metallireducens* bakterilerinin kullanılmasıyla kurulan yakıt hücresinde ise 2.2 mW/m güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu durum tuz köprülerinin neden olduğu yüksek iç direncin etkisi olarak açıklanmaktadır (Min ve ark., 2005).

Tuz köprülü yakıt hücrelerinden elde edilen güç yoğunluğu agar tuz köprüsünde bulunan tuz konsantrasyonu ile orantılıdır. Güç yoğunluğu artan tuz konsantrasyonları ile artmaktadır. Yapılan bir çalışmada tuz köprüsündeki tuz konsantrasyonu%1'den %10'a yükseltildiğinde volumetrik güç yoğunluğununda 1.71 'den 84.99 mW/m değerine ulaştığı bildirilmiştir (Sevda ve Sreekrishnan, 2012).

Sevda ve Sreekrishnan'ın yapmış olduğu çalışmada (2012) maksimum güç yoğunluğu %5'lik tuz ile % 10'luk agar çözeltisi ile elde edilmiştir. Bu koşullardaki KOİ giderim ve maksimum güç yoğunluğu ise sırasıyla %88.41 ve %84.99 mW/m^3 olarak bildirilmiştir. Tuz köprüleri kullanılarak 100 mW/m mertebelerinde güç yoğunlukları bazı azo boyalarınında giderildiği çalışmalarda ölçülmüştür (Khan ve ark., 2012).

1.2.1. Membran uygulamaları

İki bölmeli MYH'lerde anot ile katot bölmelerini birbirinden ayırmayı sağlayan ve anottan katoda proton transferini sağlayan malzemeye membran denir. Membranın en önemli özelliği katottan anoda oksijen difuzyonunu ve katot çözeltisindeki diğer katyonların anoda geçişini engellemesidir. Ayırıcının olmaması

durumunda oksijen ve substrat difuzyonu artmakta ve böylece kolombik verim ve anot mikroorganizmalarının biyoelektrokatalitik etkinlikleri düşmektedir (Parameswaran ve ark., 2011). Membranları dezavantajları yapan durum yüksek maliyetli olmaları (Nafion 117 1400 $/m^2$, CMI-7000 80$/m^2$; Membranes International, Inc.) ve sistem performansını düşürmeleridir (Logan ve ark., 2006). Yüksek maliyetli olmaları büyük ölçekli uygulamalar için malzemenin kullanımını sınırlandırır. Substrat difüzyonunun artması membran yüzeyinde tıkanmalara ve işletim zorluklarına sebep olur.Anot ve katot bölmelerini ayırmak için kullanılan çeşitli tip ve özelliklerde membranlar kullanılmaktadır.

1.2.1.1. Proton değişim membranı

Proton değişim membranları anot ve katot bölmelerini birbirinden ayırmak için kullanılan en yaygın malzemedir. Anottan katot bölmesine oksijenin difüzyonu sınırlanırken proton değişim membranı kullanılarak sadece proton geçişine izin verilir. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasından dolayı (10^{-2} Scm^{-1}) nafion kullanılan membranlar içinde en yaygın kullanılan membrandır (Min ve ark., 2005). Doğru membran seçimi ile katot bölmesinden anot bölmesine oksijen geçişi tamamen önlenebilir. Bu seçim aynı zamanda katot bölmesindeki substrat kaybını da önlemektedir.

Liu ve ark., (2004) yaptığı çalışmada tek hücreli bir mikrobiyal yakıt pilinde membranın çıkartılması halinde oksijen difüzyonunun arttığını ve kolombik verimin (coulombic efficiency) % 44-55'ten % 9-12'ye düştüğünü bildirmişlerdir. Ancak yine de membranı çıkartılan yakıt hücresinde güç yoğunluğu düşen iç dirençle birlikte artmıştır. Nafion'un en büyük dezavantajı yüksek maliyetli (1400 $/m^2$) olmasıdır (Logan, 2008). Nafion 117 (117, membranın kalınlığını ifade eden kod), MYH'lerde en çok tercih edilen membrandır (Logan, 2008). Nafion membran perflorasulfonatlı polimerik membrandır. Eksi yüklü sülfonat gruplarının varlığı çeşitli katyonlara yüksek iletkenlik göstermesine sebep olur.

Nafion membranları, anottan katota H^+ iyonlarının geçişlerinin yanında Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi pozitif yüklü diğer bazı katyonlarıda geçirebilir. Rozendal ve ark., (2006), bu katyonların sudaki konsantrasyonları, protonların konsantrasyonundan 105 kat kadar fazla olabildiğini bildirmişlerdir.. Bu durum pH'nın anot kısmında düşerken katot kısmında ise yükselmesi ve anot kısmından katot kısmına proton geçişinin olumsuz etkilenmesi ile sonuçlanabilir. Anot kısmındaki pH düşüşü bakteriyel faaliyeti ve akımın üretilmesini etkilemektedir. Bu nedenle nafion kullanılan sistemlerde alkalinitenin özenle takip edilmesi gerekmektedir (Logan, 2008).

1.2.1.2. Katyon değişim membranı

Katyon değişim membranları düşük maliyetleri (80 $\$/m^2$) ve sağlam yapıları nedeni ile zaman zaman proton değişim membranlarına tercih edilirler (Rabaey ve ark., 2005; He ve ark., 2005; Kim ve ark., 2007). Ultrex CMI 7000, Hyflon ve Zirfon literatür araştırması yaptığımızda karşımıza çıkan bazı katyon değişim membranlarıdır (Harnisch ve ark., 2008; Ieropoulos ve ark., 2009; Pant ve ark., 2010).

Karbon Değişim Membranları literatürde birçok çalışmada hem enerji üretimi hem de bazı spesifik kirleticilerin giderimi için yapılan çalışmalarda kullanılmıştır. Virdis ve ark., (2008) eş zamanlı karbon ve azot giderimi için yaptıkları çalışmada organik madde ve amonyum içeren atıksuyu ilk önce anot bölmesine pompalamışlardır. Böylece organik maddelerin oksidasyonu sağlanmıştır (Virdis et al., 2008). Sonrasında anot yapısının çıkış suyu harici bir havalandırma tankına alınarak burada amonyumun oksidasyonu gerçekleşmiştir. Son olarak sadece nitrat taşıyan atıksu katot bölmesine gönderilmiş ve burada nitrat indirgemesi anot bölmesinden gelen elektronlarla sağlanmıştır. Katyon değişim membranı kullanılan bu çalışmada katot bölmesine giriş yapan amonyum konsantrasyonu çıkış konsantrasyonundan daha düşük çıkmıştır. Yazarların yaptığı bu çalışma; anot bölmesindeki amonyumun bir gurup diğer katyon ile birlikte membran üzerinden katot bölmesine geçişi ile açıklanmaktadır.

Bazı durumlarda katyon değişim membranları, protonlar dışında başka katyonları da katot bölmesine geçirdiğinden dolayı uygun ayırım araçları olarak görülmez (Rozendal ve ark., 2006). Katot bölmesinde özel koşulların gerekli olduğu durumlarda farklı membran tipleri (bipolar membranlar) kullanılmaktadır.

1.2.1.3. Anyon değişim membranı

Katyon değişim membranları düşük konsantrasyonları nedeniyle proton transferinde verimsiz olduklarından bazı araştırmacılar anyon değişim membranlarını tercih etmeye başlamışlar. Anyon değişim membranın kullanıldığı mikrobiyal yakıt hücrelerinde proton transferini kolaylaştırmak için fosfat ya da karbonat kullanılır. Bu maddeler mikrobiyal yakıt hücresinde proton taşıyıcı ya da pH tamponu işlevi görürler (Torres et al., 2008; Harnisch ve Schröder, 2009). Aynı zamanda yakıt hücrelerinde pH'nın dengelenmesine fosfat anyonlarının tamponlama etkisi yardımcı olur (Zuo ve ark., 2008).

Sonuçolarak anyon değişim membranlarında (örnek olarak AMI-7001) proton transferi diğer membranlara göre büyük oranda artar. Anyon değişim membranın kullanıldığı bir yakıt hücresinde membran hidroksit anyonlarının (ya da karbonat) transferini sağlar. Bu durum kullanılan malzemeye sistem içinde bazı avantajlar sunmaktadır:

-Oksijen indirgenmesi reaksiyonları alkali ortamlarda asidik ortamlara kıyasla daha kolay olur.

- Alkali ortamlarda Elektro oksidasyon kinetikleri birçok çeşit substrat için artış gösterir.

- İyon transferi ile ilişkili elektro osmotik direnç sıvı yakıtın karşılıklı geçişini engeller. Bu durum da daha yoğun sıvı yakıtın kullanılmasını sağlar.

Tüm bu avantajlar anyon değişim membranlarını diğer kullanılan membranlara kıyasla daha cazip hale getirirler. Anyon değişim membranları daha çok tercih

edilmesiyle konvansiyonel proton/katyon değişim membranlarına nazaran daha yüksek performans elde edilebilir. Yaptılan bazı çalışmalarda katyon de anyon değişim membranları kullanarak yakıt hücreleri işletmişler ve anyon değişim membranı kullanıldığı durumda daha stabil membran direnci ve katolit direnci ile daha stabil güç yoğunlukları gözlemlemişlerdir (Zuo ve ark., 2008; Mo ve ark., 2009).

1.2.1.4. Bipolar membran

Bipolar membranlar iki adet monopolar membranın birlikte montajından elde edilmektedir. Bipolar membranları Monopolar membranlardan farklı kılan özellik seçici geçirgen olması ve sadece pozitif ya da negatif yüklü iyonların bir taraftan diğer tarafa geçişine izin vermesidir (Harnisch ve Schröder, 2009). Katot bölmesinde bazı özel koşullar (sabit bir pH değeri gibi) gerektiğinde istenmeyen anyon ve katyonların katot bölmesine geçmeleri arzu edilmez. Heijne ve ark. (2006) yılında konuyla ilgili yaptıkları çalışmadaki düşük pH değeri bu durum için bir örnektir. Heijne ve ark. (2006) yaptığı Fe^{3+} indirgemesi çalışmasında 0.86 W/m^2 güç yoğunluğu 4.5 A/m^2 akım yoğunluğu ile başarılmıştır. Fe^{3+} indirgenebilmesi için çözelti içinde çözünebilir kalması gereklidir ve bu durum içinde pH değerinin düşük olmasına ihtiyaç vardır.

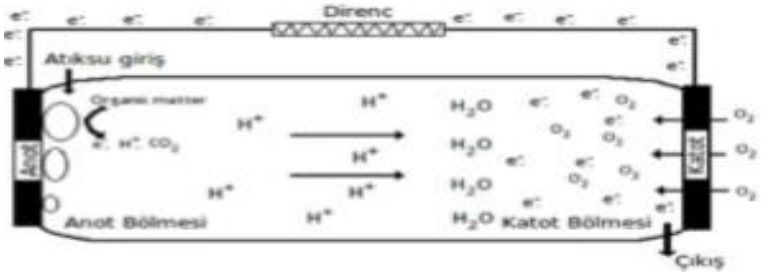
pH değerinin yükselmesi durumunda, membran üzerine demir çökeleklerinin oluşmasına sebep olup membranın zarar görmesi ile sonuçlanmaktadır. Bu durumdan dolayı pH yükselmesine sebep olabilecek istenmeyen anyon ve katyonların katot bölmesine geçişinin engellenmesi için bipolar membran kullanılmıştır. Biopolar membranlar hem katyon hem de anyon değişim kısımlarını seriler halinde içermesinden dolayı (Simons ve ark.,1978; Hurvitz ve ark., 2001) harici asit dozajı yapmadan katot bölmesinin pH'sının 2.5'in altında kalması bipolar membranların kullanılması ile sağlanabilmiştir (Heijne ve ark., 2006).

Yukarıda sayılan membran tipleri ve performanslarına ek olarak, Kim ve ark. (2007), proton, katyon, anyon ve ultrafiltrasyon membranları kullanarak mikrobiyal

yakıt hücrelerinde deneme çalışmaları yaparak performans kıyaslaması yapmıştır. Sonuçlar anyon değişim membranı kullanan yakıt hücresi 4 cm'lik elektrot aralığı ile en iyi güç yoğunluğuna ulaştığını göstermiştir (%72'lik kolombik verimle 610 mW/m^2 olarak). Bu durum genel olarak protonların, negatif yüklü fosfat anyonları ile birlikte transferinden kaynaklanmaktadır. Fosfat anyonlarının tamponlama tesirinden dolayı güç yoğunluğu artmaktadır. Diğer bir neden ise anyon değişim memranının iç direnci çok fazla arttırmamasıdır. Ancak elektrot aralığı arttırıldığında (4 cm'den 12 cm'ye) güç yoğunlukları birbirine yakın değerler olarak ölçülmüştür (yaklaşık 33-38 mW/m^2). Farklı güç yoğunlukları ancak elektrotlar birbirlerine yakın konumlandırıldıklarında elde edilmiştir (Kim ve ark., 2007).

1.2.2. Membransız sistemler

Önceki bölümlerde belirtildiği üzere, membranlar, anot ve katot bölmelerinin birbirinden ayrılması için kullanılmaktadır. Ancak, herhangi bir membran kullanmadan da anot ve katot bölmelerini birbirinden ayırmak mümkündür. Bu sistem konfigürasyonlarında katot bölmesine verilen oksijen anot bölmesinden gelen protonlar ve elektronlar ile birleşerek su molekülünü oluşturur. Substratın oksidasyonu sebebiyle ortaya çıkabilecek elektron ve proton miktarı hesap edilebileceğinden dolayı katot bölmesinden hücre içine sadece gerekli oksijen miktarının girmesi ile mikrobiyal yakıt hücresinin sadece katot tarafının oksijenli olması sağlanabilir. Bu sayede sisteme sağlanan oksijen anot bölmesine gitmeden elektron ve protonlarla buluşarak su molekülünü oluşturur (Şekil.1.2).



Şekil 1.2. Membransız mikrobiyal yakıt hücresi

Literatürde çeşitli avantajlarının olmasından dolayı birçok çalışmada tek bölümlü (membransız) yakıt hücreleri kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada evsel atıksu arıtma tesisi ön çökeltim sonrasında alınan bir gerçek atıksu tek bölümlü (membransız) bir yakıt hücresine verilmiş ve 210 – 220 mg/L'lik giriş KOI değeri % 80'lik bir giderime uğrayarak 26 mW/m^2'lik bir güç üretmiştir (Liu ve ark.,2004). Yazarların belirttiği üzere membran kullanılmayan sistemlerde doğru ayırımı sağlayabilmek için reaktör içine sağlanan hava (oksijen) akışı özenle ayarlanmalıdır. Bu nedenle Liu ve ark. (2007) yaptıkları çalışmalarında aktif havalandırma yerine pasif havalandırma yöntemlerini kullanmayı tercih etmişlerdir (4.5–5.5 L/min).

Son yıllarda çok sayıda farklı ön-muamele teknolojisi öne sürülmüştür. Ön işlem sürecinde uygulanan prosesler genellikle biyolojik, fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal ön-işlemler olarak sınıflandırılabilirler. Bazı çalışmalarda bu yöntemlerin kombinasyonu da incelenmiştir (Alvira ve ark., 2010). Kuru hammaddenin parçalanmasından sonra, hidroliz, yüksek basınçlı sıcak su, seyreltik asit, soğuk konsantre asit, asit katalizörlü buhar hidrolizi, buhar patlaması, amonyak lifi patlaması, alkali ön işlemler ve iyonik olmayan yüzey aktif cisimlerinin kullanımı gibi birkaç farklı işlem mümkündür (Wheals ve ark., 1999).

1.2. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Substratlar

MYH'lerde, substrat elektrik üretimini etkileyen en önemli biyolojik faktörlerden biri olarak kabul edilmektedir (Liu ve ark., 2009). Şimdiye kadar, çeşitli arıtma işlemlerinin tek amacı, atıksuların çevreye güvenli bir şekilde deşarj edilmeden önce kirleticilerin arıtma ile uzaklaştırılmasıdır. Örneğin günümüzde geleneksel bir atıksu arıtma yöntemi olan aktif çamur işlemi (ASP), atık su arıtımının dayanağı olmuştur. Bununla birlikte ASP'ler, fazla enerji gerektiren yoğun bir süreçtir ve bir tahmine göre, ABD'de ASP'lerde oksijen sağlamak için gereken elektrik miktarı toplam ABD elektrik tüketiminin neredeyse %2'sine eşittir (Guiping ve Shumin, 2002).

Günümüzde atık yönetiminin hedefi bir kirleticiyi giderirken aynı zamanda harcanan enerjinin yeniden kullanımı ve geri kazanılması üzerinedir. MYH'lerde, laboratuar ortamında hazırlanmış kimyasallardan (saf bileşiklerden) atık suda bulunan karmaşık organik madde karışımlarına kadar uzanan elektrik üretimi için çok çeşitli substratlar kullanılabilir. Bunlardan bazıları; asetat, arabitol, glikozlu azo boyası şeklinde olup çizelge 1.1.'de gösterilmiştir (Pant ve ark., 2010).

Çizelge 1.1. MYH' lerde kullanılan farklı substratlar ve üretilen maksimum akım

Substrat	Konsantrasyon	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)
Sodyum fumarat	25 mM	2.05
Sorbitol	1220 mg/L	0.62
Nişasta	10 g/L	1.3
Sakaroz	2674 mg/L	0.19
Ksilitol	1220 mg/L	0.71
Ksiloz	6.7 mM	0.74
Ksiloz ve hümik asit	10 mM	0.06
Glikoz ve glutamat içeren yapay Atık su	300 mg/L	0.02
Bira atıksu	2240 mg/L	0.2
Bira bira atıksu	600 mg/L	0.18
Çikolata endüstrisi atıksu	1459 mg/L KOİ	0.302
Evsel atık su	600 mg/L	0.06
Gıda işleme atıksu	1672 mg/L KOİ	0.05
Et işleyen atık su	1420 mg/L	0.115
Kağıt geri dönüşüm atıksu	2.452 g/L	0.25
Protein açısından zengin atık su	1.75 g/L KOİ	0.008
Gerçek kentsel atık su	330 mg/L	0.018
Nişasta atık su işlemesi	4852 mg/L KOİ	0.09
Domuz atıksu	8320 mg/L KOİ	0.015
Sentetik asit tahliye suyu	0.007 M Fe^{2+}	0.064
Sentetik atık su	12.1 g/L KOİ	0.086
Asetat ile değiştirilen atık su	1600 mg/L	0.08

1.3. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerindeki Son Elektron Alıcılar

MYH sistemlerinde anot bölmesinde Asetat, glikoz, laktat, etanol gibi organik maddelerin anaerobik oksidasyonu sonucu proses protonları, elektronlar ve karbondioksit ortama salınır (Pant ve ark., 2010). Bu durumda, protonlar ve elektronlar, sırasıyla PDM ve bir harici devre yoluyla anot bölmesinden katot bölmesi geçmektedir.

Anottan katoda bu elektron transferi bir elektrik akımı üretilir ve katot bölmesine ulaşan bu elektronlar son elektron alıcı ile burada buluşurlar (Logan ve ark., 2006; (Mohan ve Mouli, 2008; Mao ve Zeng, 2010; Samrot ve ve ark., 2010). MYH'nin güç çıkışı, substrat tipi, exoelektrojenik mikroorganizmalar, devre direnci, elektrot malzemesi, reaktör konfigürasyonu ve elektron alıcıları gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Pant ve ark., 2010). MYH'lerde kullanılan farklı özelliklerde elektron alıcıları kullanılabilir. Farklı elektron alıcıları fiziksel ve kimyasal olarak farklı özelliklere (örneğin oksidasyon potansiyeli) sahiptirler ve bu nedenle elektrik üretiminin verimini etkilerler. Alternatif elektron alıcılarının kullanılması sadece elektrik üretimini arttırmak ve işletme maliyetlerini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda MYH'lerin uygulama alanını arttırır.

Bir MYH sisteminde elektron alıcısı olarak dışarıdan sağladığımız bir madde olabildiği gibi ihtiyaç duyulan elektron alıcısı atıksuyun içindeki bir kirletici de (örneğin: nitrat) olabilmektedir. MYH'lerde kullanılan elektron alıcıları; oksijen, cıva, demir, biyolojik olarak mineralize edilmiş manganez oksitler, permanganat, ferrik fosfat, potasyum persülfat, potasyum ferisiyanür, nitrat, amonyum, nitrat, hidrojen peroksit, karbondioksit vb. şeklindedir.

1.4. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinin Kullanım Amaçları

1.4.1. Biyosensör uygulamaları

MYH sistemlerinin potansiyel uygulamalarından biri sensör uygulamasıdır. Kullanılan biyosensör ile kirleticilerin arıtımı kontrolü ve sistemin çalışma performansının kontrol edilmesi sağlanır (Chang ve ark., 2005). MYH'lerin kolombik verimi ile atık suyun gücü arasındaki orantılı korelasyon, MYH'leri biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) sensörlerini mümkün kılar (Kang ve ark., 2003).

Bir sıvı akımının BOİ değerini ölçmenin doğru bir yöntemi elektrostatik/kolombik verimini hesaplamaktır. Bir dizi çalışma BOİ konsantrasyon aralığında Kolombik verimi ve atık suyun arasında iyi bir doğrusal ilişki olduğunu göstermiştir (Chang ve ark., 2005; Khang ve ark., 2003). Bununla birlikte, yüksek bir BOİ konsantrasyonu uzun bir tepki süresi gerektirir, çünkü kolombik verimi, bir dilüsyon (seyreltme) mekanizması mevcut değilse, yalnızca BOİ tükendikten sonra hesaplanabilir. Sensör olarak kullanılan MYH'lerde dinamik tepkilerin iyileştirilmesi için çaba gösterilmiştir (Moon ve ark., 2004).

1.4.2. Atıksu arıtımı

MYH'ler ilk kez 1991 yılında atık su arıtımı için kullanılmıştır. (Habermann ve Pommer, 1991). Evsel atık sular, MYH'lerde kullanılabilecek çok sayıda organik bileşik içerir. Geleneksel aktif çamur ünitelerinde artımım sırasında enerji harcanırken MYH'lerin atıksu arıtma işleminde ürettiği elektrik gücü ile dikkat çekmektedir. MYH'ler %50-90 oranında arıtım sağlarlar (Holzman, 2005). Ayrıca, asetat, propiyonat, bütirat gibi organik molekülleri indirgenme sonucu CO_2 ve H_20'ye tamamen ayrılabilir. MYH'ler karışık atıksular için özellikle uygundur. MYH sistemlerinde bazı mikrooganizmalar atık su arıtımında sülfürleri uzaklaştırmak için kullanılabilir (Rabaey ve ark., 2006).

1.4.3. Elektrik üretimi

MYH'ler, biyokütlede bulunan kimyasal bileşiklerde depolanan kimyasal enerjiyi mikroorganizmaların yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürebilirler.

Yakıt moleküllerinin oksitlenmesinden elde edilen kimyasal enerjinin ısı yerine doğrudan elektriğe dönüştürülmesi nedeniyle, sınırlı bir termal verimle Carnot döngüsünden kaçınılmakta ve teorik olarak konvansiyonel kimyasal yakıt hücreleri gibi çok daha yüksek bir dönüşüm verimi elde edilebilmektedir (% N70).

Bond ve ark. (2003), R.ferrireducens'in elektron verimi ile %80'e kadar elektrik üretebileceğini göstermiştir. Yine elektriğin %89'a kadar daha yüksek elektron geri kazanımı olduğu da bildirilmiştir (Rabaey ve ark., 2003).

MYH'ler, özellikle uzak yerlerdeki alıcılara sıcaklık gibi sinyalleri iletmek için yalnızca düşük güç gereksinimi olan küçük telemetri sistemlerine ve kablosuz sensörlere güç vermek için uygundur (Ieropoulos ve ark., 2005; Shantaram ve ark., 2005).

MYH'lerin kendileri, özellikle dünyanın az gelişmiş bölgelerinde, yerel kullanımlar için dağıtılmış güç sistemleri olarak hizmet verebilir. MYH'ler bazı araştırmacılar tarafından Gastrobots için kendileri tarafından toplanan biyokütlenin kendi kendini beslemesiyle mükemmel bir enerji kaynağı adayı olarak görülüyor (Wilkinson, 2000).

MYH'lerin bir uzay gemisindeki uygulamaları, gemide üretilen atıkları azaltırken elektrik tedarik edebildiklerinden de mümkündür. Bazı bilim adamları gelecekte bir insan vücuduna bir implantable medikal güç sağlamak için minyatür bir MYH'nin yerleştirilebileceğini düşünüyorlar. MYH teknolojisi özellikle sürdürülebilir uzun vadeli güç uygulamaları için tercih edilmektedir. Ancak, sadece MYH'deki mikroorganizmaların getirdiği potansiyel sağlık ve güvenlik sorunları iyice çözüldükten sonra, bu amaç için uygulanabilir.

1.4.4.Fitoplanktonlar

Fitoplanktonlar (siyanobakteriler), renkleri dolayısıyla mavi-yeşil fitoplankton olarak, ilk kez Sachs tarafından, 1874 yılında isimlendirilmiştir. 16S rRNA ve klorofil-a içeren, karbondioksit ve atmosferik azotu kullanarak, fotosentez yapıp organik karbon ve oksijen üretebilen tek prokaryot organizmalardır (Batu, 2017). Tek hücreli olarak yaşadıkları gibi koloni halinde, ipliksi yapıda ya da yalancı dallanma gösteren formlarda bulunabilirler.

Çevresel şartlar mavi-yeşil fitoplanktonların üremelerini sınırlamaktadır. Bu şartların uygun hale geldiği dönemlerde özellikle yaz ve erken sonbahar mevsimlerinde, canlıların üreme faaliyetlerinde artış gözlenmektedir. Sucul sistemlerde, fiziksel ve kimyasal koşulların uygun olduğu durumlarda sudaki besleyici elementlerin miktarı, belli bir yoğunluğun üzerine çıktığında ötrofikasyon görülebilir. Aşırı fitoplankton çoğalmasıyla (algea bloom) meydana gelen ötrofikasyon; suyun renginin, kokusunun ve ekolojik dengesinin bozulmasına sebep olur. Ötrofik bir suda bulanıklık artar, fitoplanktonlar su yüzeyini bir film gibi kaplar ve ihtiyaç duyulan ışığın alt kısımlara geçmesi zorlaşır. Böylece dip kısımlarda azalan oksijen, o bölgede yaşayan canlı yaşamını olumsuz yönde etkiler (Guzevich, 1993). Bazı fitoplankton türlerinin çeşitli toksinler üreterek canlı yaşamını etkiledikleri bilinmektedir (Codd ve ark., 1989). Bu toksinler, insan ve hayvan hayatını tehlikeye sokan, hastalık ve ölüm riski taşıyan, çevreye zarar veren toksinlerdir (Codd ve ark., 1999). Bu toksinlerin, fitoplankton miktarının belli bir yoğunluğun üzerine çıktığında etkili olduğu bilinmektedir.

1.4.4.1. Fitoplankton toksissitesi

Ötrofikasyon, suda fosfor ve azot gibi elementlerin miktarındaki artış nedeniyle özellikle fitoplanktonların ve su içinde yaşayan diğer bitkilerin aşırı çoğalmasına bağlı olarak organik madde üretimindeki aşırı artış olarak tanımlanmaktadır. Aşırı artan fitoplanktonlar, suyun üzerini kapatarak ışığın su yüzeyinden daha aşağı

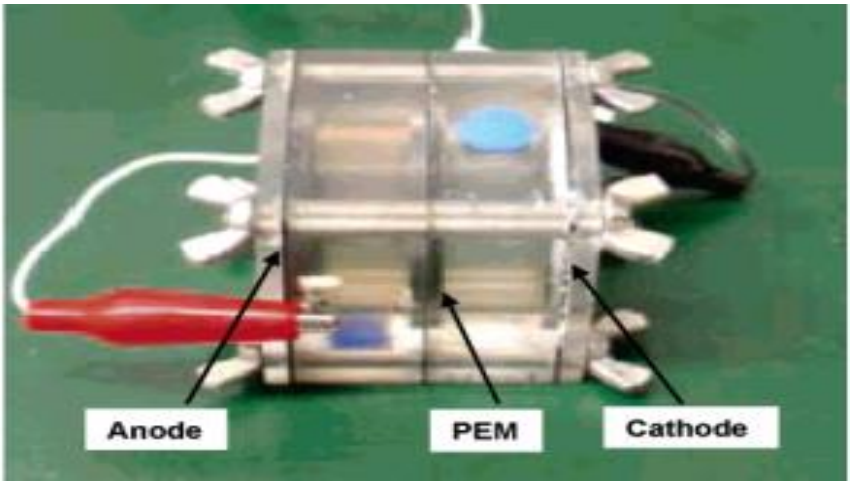
kısımlara geçmesini engeller. Bu da su içi bitkilerinin fotosentez yapamaması ve suyun oksijence yetersiz kalması anlamına gelir kalır. Diğer taraftan aşırı miktarda çoğalmaya devam eden fitoplanktonlar, yaz ve sonbahar aylarında canlılıklarını kaybederek suyun dibine doğru çöker ve ayrışırlar. Bu durumun sonucunda sudaki oksijen miktarı azalır ve suda hidrojen sülfür (H_2S), metan gazı, amonyak (NH_3) gibi bileşikler oluşur. Bu durum sudaki diğer canlıları olumsuz etkilenmesine sebep olur (Guzevich, 1993).

1.4.4.2. Fitoplanktonlarin kullanım alanları

Fitoplanktonlar, birçok alanda kullanılabilmesine rağmen ülkemizde bu canlıların kullanım alanları ile ilgili yeteri kadar çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle de ülkemizde çok sayıda fitoplankton türü bilinmesine rağmen bu canlılardan ekonomik anlamda yeteri kadar fayda sağlanamamaktadır. Mavi-yeşil fitoplanktonlar, tekstil atık sularının, organik kirleticilerin ve ağır metallerin arıtılmasında kullanılmaktadır. Bunun yanında dünyanın çeşitli alanlarında besin olarak da tüketilmektedir. Fitoplanktonlar özellikle akuakültür ve insan sağlığında besin desteği olarak, çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA), karotenler, mineraller ve vitaminler gibi değerli metabolitleri yüksek miktarda biriktirme potansiyeline sahip olmaları bu canlıları önemli organizma haline getirmektedir (Batu, 2017).

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

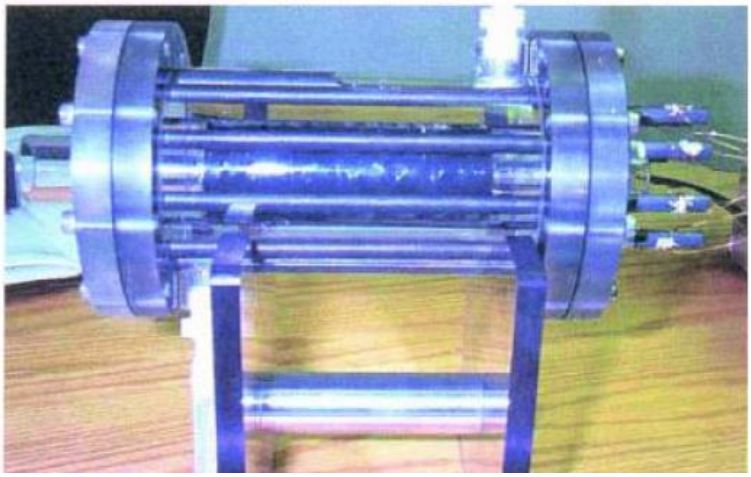
Kim ve ark. (2007), Şekil 2.1'de görülen iki bölmeli hava-katot MYH'lerinde farklı membran türlerinin etkisini araştırmıştır. Membran reaktörün ortasına eşit iki bölme oluşturacak şekilde yerleştirilmiş, birinci bölmeye substrat ve mikroorganizma topluluğu, ikinci bölmeye sadece tampon çözelti konmuştur. Farklı membran türlerinin denendiği reaktörede anyon değişim membranı (AEM) ile en yüksek güç üretimi gerçekleşmiştir (610 mW/m², CE= % 72). Nafion membran ile ise 514 mW/m²' lik güç üretilmiştir. Kolombik etkinliğin %40 olduğu durumda gözenekli karbon kağıt ile 50 saat içerisinde 8 mW/m² güç üretilmiştir. Demir oksit kaplı elektrot kullanıldığı durumda güç ve kolombik etkinlik 30 mW/m² ve % 80 olarak gerçekleşmiştir. Elektrot üzerine elektrik üreten biyofilm aşılaması yapılmıştır ve 40 mW/m²'lik maksimum güç üretilmiştir.



Şekil 2.1. İki bölmeli hava-katot küp MYH reaktörü (Kim ve ark., 2007)

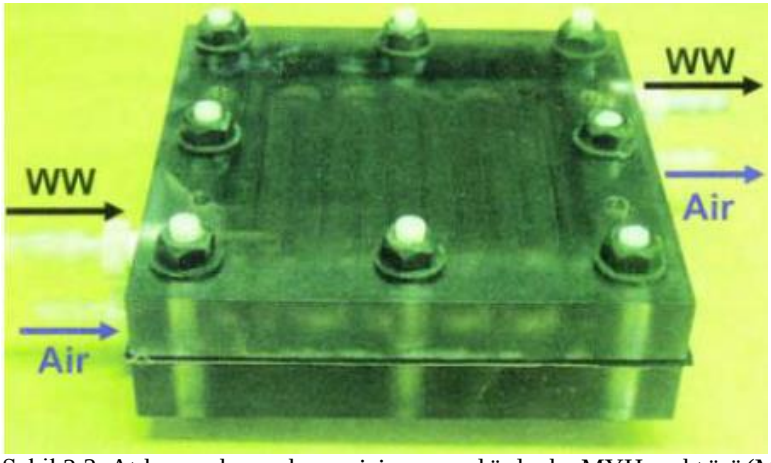
Liu ve ark. (2004), Şekil 2.2'de görülen boru tipli tek bölmeli hava-katot MYH'yi geliştirmişlerdir. Bu reaktörde, katot bölme bir akrilik tüpün merkezine yerleştirilmiş ve katotun etrafı eşit aralıklı sekiz grafit çubuk ile düzenlenmiştir. Katot bölmede Nafion ısıtılarak karbon kumaşa bastırılmıştır. Sekiz grafit çubuk tek bir tel ile katota bağlanmıştır. Reaktörde %80 lik KOI giderimi ve 26 mW/m²

(CE< %12)'lik güç üretimi sağlanmıştır. Güç miktarı hidrolik alıkonma süresi (HRT) ile orantılı olarak üçer saat aralıklarla incelenmiş, besleme miktarı 50 mg/L'den 220 mg/L'ye kadar düzenli periyotlarla artırılıp küp reaktör ile maksimum güce (28 mW/m²) ulaşılmıştır.



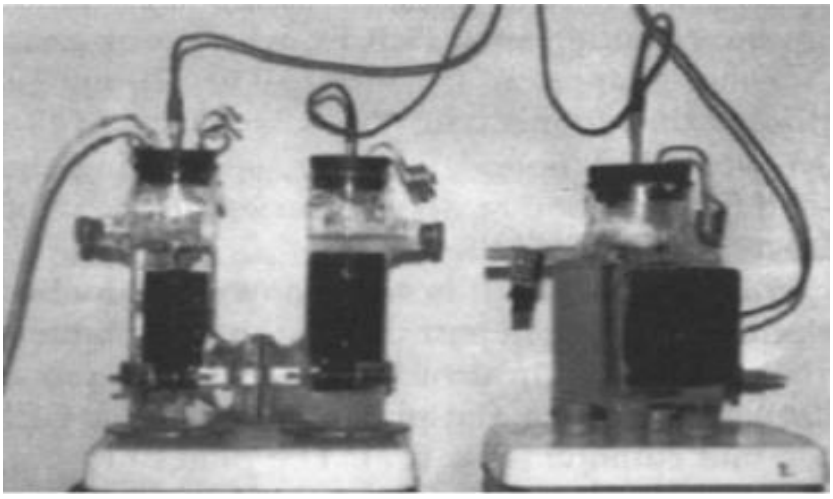
Şekil 2.2.Sekiz grafit anot ve eşmerkezli bir katot tüpüyle tek bölmeli hava-katot MYH(Liu ve ark., 2004).

Min ve Logan (2004), Şekil 2.3'te görülen MYH'den daha fazla güç üretebilmek için anot ve katot arasına katyon seçici membran (Nafion) sıkıştırılmış düz levha bir reaktör dizayn etmişlerdir. 0.7 cm genişlik, 0.4 cm derinlik, 55 cm² toplam yüzey alanı ve 22 ml hacime sahip bu reaktörde KOİ'si 246 mg/l'lik evsel atıksu kullanılarak 63 mW/m² maksimum güç üretilmiştir. Yapılan bu çalışmada asetattan 286 mW/m², nişastadan 242 mW/m² ve bütirattan 220 mW/m² seviyelerinde maksimum güç elde edilmiştir. Glikoz ve nişastanın kolombik etkinliği (% 14 ve % 21) ise asetattan daha düşük olmuştur (% 65).



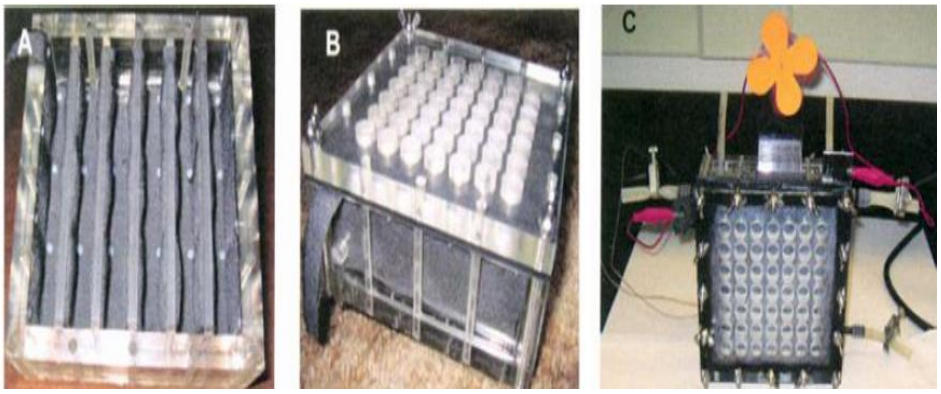
Şekil 2.3. Atıksu ve hava akışına izin veren düz levha MYH reaktörü (Min ve Logan., 2004).

Park ve Zeikuz (2003), Şekil 2.4'te görülen Fe^{+3} tek bölmeli reaktörde grafit katot kullanarak güç üretimini incelemişlerdir. Mn^{+4} grafiti ve bir arabulucu (nötral kırmızı) kullanarak en yüksek güç üretimi gerçekleşmiştir (788 mW/m², 34 W/m³).



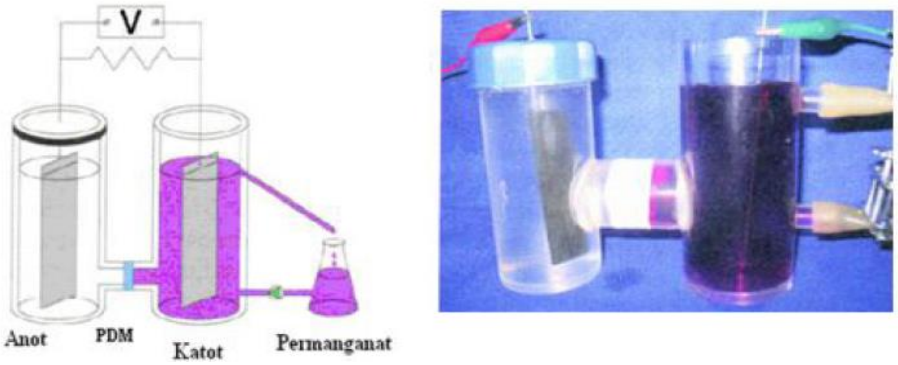
Şekil 2.4. Fe^{+3} grafit katotu (sağda) ve membran yerine gözenekli seramik bir disk (solda) içeren tek bölmeli MYH reaktörü (Park ve Zeikuz., 2003).

Liu ve ark. (2007), Şekil 2.5.'te görülen diğerlerine oranla daha büyük olan (520 ml) hava-katot MYH'lerde güç üretimini denemişlerdir. Bu çalışmada Pt katalizörü ve asetat kullanılarak en yüksek güç üretimi 695 mW/m² (22 mW/m³) olarak bulmuşlardır.



Şekil 2.5.Daha büyük ölçekli reaktörler (Liu ve ark., 2007)

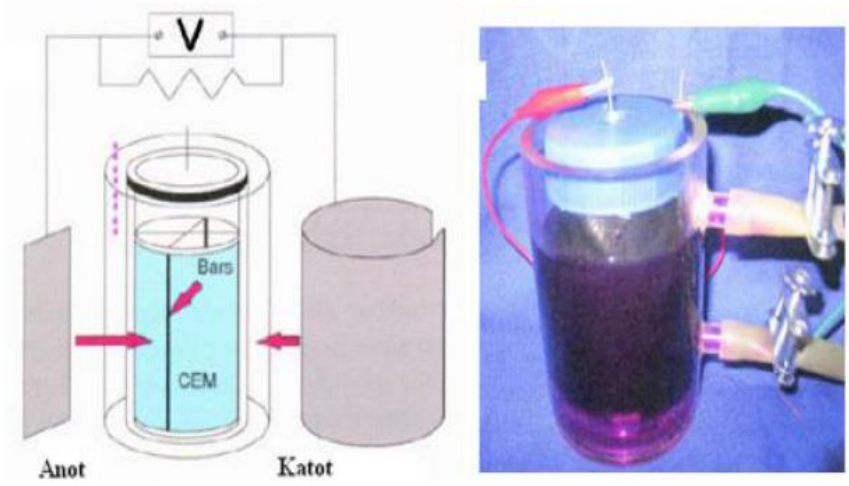
You ve ark. (2006), Şekil 2.6'da görülen iki plastik şişe ile küçük H-tipi reaktör dizayn etmişlerdir. Elektron alıcısı olarak permanganatın kullanıldığı bu reaktörde, anot bölmesinde karbon kağıt, katot bölmesinde karbon kumaş kullanılmıştır. Bu sistem ile 116 mW/m²'lik güç üretimi yapılmıştır. Bu değer ferrisiyanit ve çözünmüş oksijenin kullanıldığı sistemlerden daha yüksektir. Permanganatın 1.70 V'lik standart potansiyeli 0.361 V'lik ferrisiyanit ile kıyaslanmış ve permanganat kullanılan sistemlerdeki yüksek güç çıkışlarının yüksek katot potansiyelinin bir sonucu olduğu kanaatine varılmıştır.



Şekil 2.6. Katotta elektron alıcısı olarak permanganat kullanılan H-tip MYH (You ve ark., 2006)

You ve ark. (2006), diğer bir reaktör sisteminde de permanganatı denemişlerdir. (Şekil 2.7). Plastik şişeden oluşan bu reaktör 3.5 cm çapında ve 10 cm yüksekliğinde katyon seçici membran, çubuklar üzerine sıcak bir şekilde bastırılmış ve katot bölme

silindirik şekilde şişenin iç tarafına yerleştirilmiştir. Anot bölmesinde karbon kağıt kullanılmıştır. Bu reaktörde permanganat kullanımı ile 3990 mW/m², ferrisiyanit kullanımı ile 1230 mW/m²'lik güç üretilmiştir. Ayrıca iç direnç ferrisiyanide göre (73 Ω) daha az olmuştur (51Ω). Bu çalışmada çözünmüş oksijen kullanılmamıştır ve bu çalışma sonucunda permanganat, ferrisiyanit ve diğer kimyasal katolitlerin MYH'lerde güç üretimini arttırmak için kullanılabilir olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 2.7.İki Bölmeli Tek Tip MYH reaktörü (You ve ark., 2006).

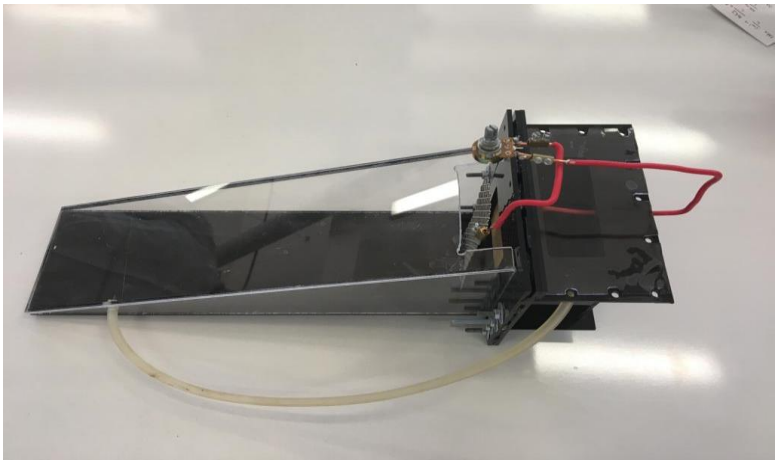
Özpek (2012), "Atıksu Kullanılarak Mikrobiyal Yakıt Hücresi ile Elektrik Üretimi" çalışmasında; 5, 10, 25 ve 50 mM'lık beslemelerle 12, 24, ve 36 saat işletilmiş ve şu sonuçları elde etmiştir: 5 mM'lık glikoz beslemesi ile 36 saatlik işletme sonrasında maksimum güç üretimi 21.96 mW/m^2, maksimum akım 0.065 mA ve akım yoğunluğu 32.81 mA/m^2, 10 mM'lık glikoz beslemesi ile 36 saatlik işletme sonrasında maksimum güç üretimi 29.51 mW/m^2, maksimum akım 0.076 mA ve 38.03 mA/m^2, 25 mM'lık glikoz beslemesindemaksimum güç üretimi 21.96 mW/m^2, maksimum akım 0.065 ve akım yoğunluğu 32.81 mA/m^2 olmuştur. Son seride 50 mM konsantrasyonuna sahip karbon kaynağı (glikoz), 30 mL besleme suyu ile beraber oksijeni giderildikten sonra reaktöre (anot kısma) enjekte edilmiş ve güç artışı incelenmiştir.

Alışma evresinden sonra 27.79 mW/m^2'lık maksimum güç üretimi gerçekleşmiştir ve 0.073 mA maksimum akım ve maksimum akım yoğunluğu 36.90 mA/m^2 olarak elde edilmiştir. Kesikli glikoz ile beslenen mikrobiyal yakıt hücresinde mikroorganizmaların ortama adapte olması ile akım değerinin giderek arttığı tespit edilmiştir. 10 mM'lık besleme ile üretilen maksimum güç 5, 25 ve 50 mM'lık beslemelerle yapılan çalışmalar sonunda elde edilen maksimum değerlerden daha yüksektir. Besleme miktarına paralel olarak üretilen güç yoğunluklarında da artış olduğu hesaplanmıştır.

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Biyoreaktör Sistemi

Reaktör iki bölmeli olup anot için kullanılan bölme dikdörtgen prizma şeklinde taban kesiti 5 cm x 10 cm ve yüksekliği 10 cm olmak üzere 0.5 L toplam hacme sahiptir. Anot bölmesinde kullanılan grafit malzemenin yüzey alanı 0.00375 m^2'dir. Katot için kullanılan bölme ise gün ışığını maksimize etmek için üçgen prizma şeklinde saydam malzemeden tasarlanmıştır. Taban kesiti 30 cm x 10 cm ve yüksekliği10cm olarak üçgen prizma şeklinde tasarlanmış olup 1.5 L toplam hacme sahiptir. Anot ve katot olarak iki bölmeden oluşan bu reaktör Proton Değişim Membranı ile birbirinden ayrılmış şekildedir. Reaktör Toplam hacim 2 litre ve aktif hacim ise 1.7 litre olacak şekildedir. Anaerobik koşulların sağlanması için anot bölmesi siyah renkte, katot bölmesinde fitoplanktonların fotosentez yapabilmesi için şeffaf renkte malzeme kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. MHY'ye ait fotoğrafik görüntü

Çalışma konsantrasyon değerine göre iki periyot halinde işletilmiştir. Reaktörde pH, ORP, ÇO, Akım, Bulanıklık ve Sıcaklık düzenli olarak izlenerek gerektiğinde müdahale edilmiştir. Reaktörlerdeki UAKM ise 4000 mg UAKM/L civarında tutulup çamur bekletme süresi sınırsız tutulmuştur.

3.2. Reaktörlerin Kurulumu ve İşletimi

Reaktörün anot bölmesi için GAP YENEV Biyokütle laboratuvarında işletilmekte olan aktif çamur ünitesinden alınan çamur ile yapılmış olup reaktörler sabit sıcaklıkta (yaklaşık 28-30 ºC), tutulan bir odada işletilmiştir. Reaktörün katot bölmesinin aşılanması Harran Üniversitesi Tıp Fakültesinin kanalizasyon sularının bekletildiği atıksu arıtma tesisi pompa istasyonundaki güneş gören havuzdan sağlanmıştır. Kanalizasyondan sağlanan bu aşının içerisindeki makro canlılardan ayrılması için santrifüj işleminden geçirilmiştir.

Çalışma musluk suyuna belirli glikoz, azot ve fosfor türevlerinin eklenmesi ile oluşturulan sentetik atıksu ile yapılmıştır. Çalışma iki ayrı periyotta gerçekleştirilmiştir. Bu periyotlardan ilkinde KOİ 300 mg/L seviyesinde iken ikinci periyotta 500 mg/L seviyesine çıkarılmıştır. Her iki periyot için hazırlanan atıksuya ait değerler aşağıda Çizelge 3.1'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1 Çalışmadaki işletme koşulları

	1. Periyot	2. Periyot
Günler	0-90	91-132
Glikoz (mg/L)	283.01	566.02
NH_4Cl (mg/L)	114.7	229.4
K_2HPO_4 (mg/L)	56	112
C Vitamini (mg/L)	10	20
Et Ekstratı (mg/L)	20	40
KOİ (mg/L)	300	600

Çalışma süresince reaktör girişinden, anot çıkışından ve katot çıkışından KOI, toplam azot, toplam fosfor, alkalinite, pH analizleri icra edilmiştir. Ayrıca anot ve katot çıkışından çözünmüş oksijen ve ORP ölçülerek oksidatif koşullar izlenmiştir. Katot çıkışında fitoplankton aktivitesinin belirlenmesi için AKM–UAKM ve bulanıklık tayini yapılmış olup reaktördeki oluşan güç yoğunluğu günlük izlenmiştir.

3.3. Analitik Yöntemler

Numuneler üzerinde yapılacak analizlerde kullanılacak yöntemler Çizelge 3.2'de özetlenmiştir. KOI, toplam azot, toplam fosfor analizlerinden önce numuneler 0.45 µm filtreden geçirilmiştir.

Çizelge 3.2. Numuneler üzerinde yapılan analizlerde kullanılan yöntemler

Reaktör					Parametre	Ölçüm Sıklığı	Ölçüm Yöntemi
Giriş	Anot İçi	Katot İçi	Anot Çıkış	Katot Çıkış			
X				X	pH	2 gün/hafta	pH metre ve prob ile (Hanna Instruments)
X			X	X	Alkalinite	2 gün/hafta	Standart Metotlar Metot No:2320-B'ye göre
		X			ÇO	Her gün	Multimetre ile prob kullanılarak (WTW Multimetre)
	X	X			ORP	Her gün	
	X	X			Sıcaklık	Her gün	
X			X	X	KOI	2-3 gün/hafta	Standart Metotlar Metot No:5220-A'ye göre
				X	Toplam Azot/Toplam Fosfor		Kit ile (Merck – toplam azot ve toplam fosfor kitleri).
		X		X	Bulanıklık	1 gün/hafta	Bulanıklık ölçer ile (Jenwey turbidity meter)
		X		X	AKM/UAKM		Standart metotlara göre

Çalışma boyunca MYH reaktörü sıcaklığı sabit tutulan (28-30 ^{o}C) odada işletilmiş olup MYH reaktörüne ait fotoğrafik görünüm Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. İşletilen rektöre ait fotoğrafik görüntü

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Materyal ve yöntemde belirtilen tüm çalışmaların sonuçları bu kısımda ayrı başlıklar altında belirtilmiştir.

4.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi

Bütün aerobik arıtma prosesleri temelde organik atıkların a) sentez ve b) oksidasyon yolu ile yok olmasına dayanmaktadır. Diğer bir deyimle organik maddelerin bir kısmı yeni hücrelere dönüşürken (sentez) geri kalan kısım gerekli enerjiyi üretmek amacı ile oksidasyona tabi tutulurlar. CH_2O atıksudaki organik maddeyi temsil eden bir bileşik olarak kabul edilirse oksijenli bir reaktörde arıtım stokiyometrisi aşağıdaki reaksiyonda sunulmuştur.

$$8CH_2O + 3O_2 + NH_3 \rightarrow C_5H_7O_2N + 3CO_2 + 6H_2O$$

Aerobik proseslerde ortamda yaklaşık 2 mg/L çözünmüş oksijen, uygun sıcaklık ve yeterli mikroorganizma ile etkin verimde gerçekleştirilebilmektedir (Orhon, 1997). Ancak aynı sürecin MYH'lerde anot bölmesinde uygulanması organik maddeden oksijene elektron transferinin verimi ile orantılıdır. Bu durumda MYH'nin iç ve dış direnci anot bölmesinde klasik aerobik proseslere göre daha düşük KOİ giderimi ile sonuçlanır.

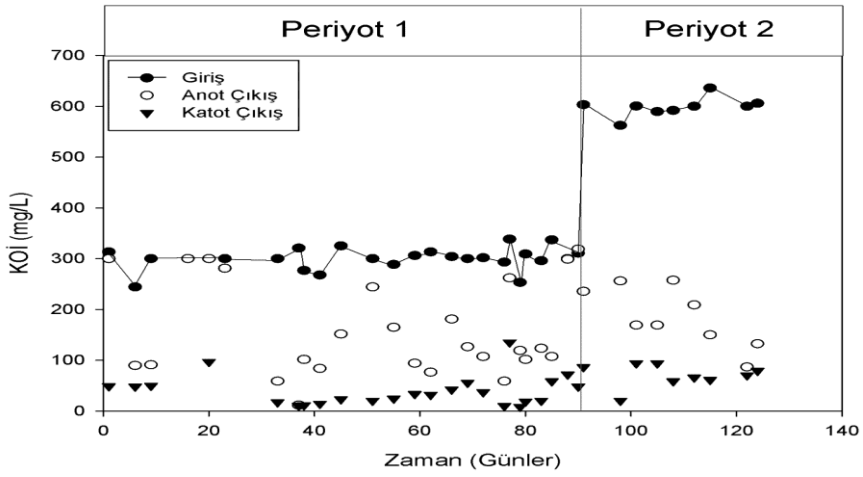
Çalışmada MYH 132 gün boyunca işletilmiş ve KOİ düzenli olarak analiz edilmiştir. Tüm işletim sürecine ait KOİ değişimleri Şekil 4.1.'de sunulmuştur. İşletimin ilk 90 günlük sürecinde giriş KOİ 300 mg/L iken 91-132 günlük ikinci aşamada KOİ 600 mg/L seviyesine yükseltilmiştir.

KOI reaktörde ilk olarak anot kısmında exoelektrojen mikroorganizmalar tarafından okside edilmektedir. Birinci periyot boyunca ortalama anot çıkış KOİ

değeri 159.8±94.1 olup 300±21 mg/L'lik giriş KOİ değeri baz alındığında yaklaşık %50'lik bir KOİ giderimine işaret etmektedir. Takip eden katot bölmesinde ise birinci periyot için ortalama çıkış KOİ 39.3±30 olup tüm reaktör için %90'lık bir KOİ giderimine ulaşılmıştır.

İkinci periyotta ise (91–124. günler) KOİ 600 mg/L seviyesine çıkarılmış olup bu periyotta ortalama anot ve katot çıkış KOİ'leri sırasıyla 185.1±58.7 ve 70.3±22.8 mg/L'dir. Sistemin toplam KOİ giderim verimi bu periyotda da %90 seviyesindedir. Anotta ise KOİ bu periyotta %70 mertebesindedir.

Şekilden görüldüğü üzere KOİ giderimi anot bölmesinde başlamakta ancak katot bölmesinde yüksek seviyelere ulaşmaktadır. Bu durum katot bölmesindeki yüksek fitoplankton konsantrasyonu, bu bölmede oksijenli solunum varlığı ve uzun bekleme süresi ile açıklanabilir. Anot bölmesinde ise anaerobik koşullarda grafit elektrot üzerindeki az miktardaki mikroorganizmanın sınırlı arıtım yapması beklenmiştir.



Şekil 4.1. Çalışma boyunca giriş anot çıkış ve katot çıkışa ait KOİ değerleri

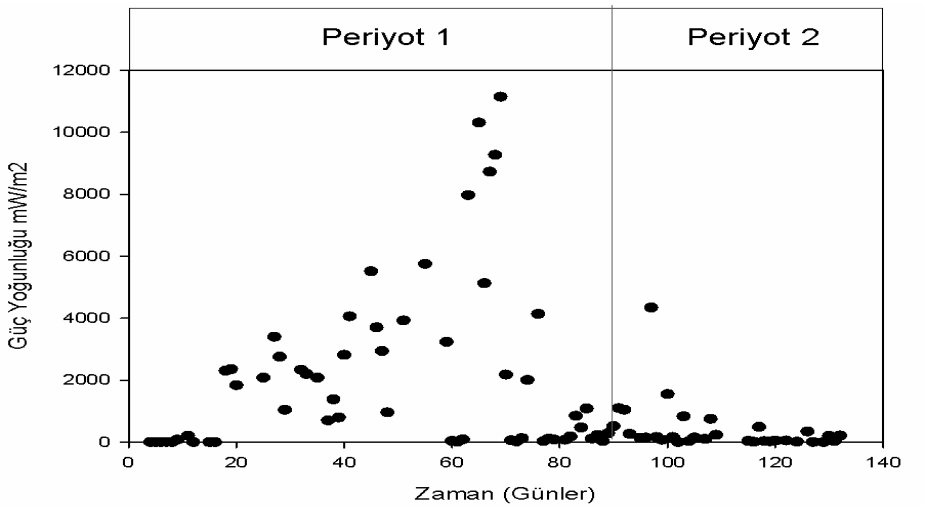
Her ne kadar katot bölmesi fitoplankton ile aşılanmış olsa da, atıksudaki kalıntı organik karbon, azot ve fosfor bu bölmede heterotrofik bakterilerin büyümesini teşvik etmektedir. Fitoplanktonların ürettikleri oksijenin her ne kadar harici bağlantı ile katot bölmesine ulaşan elektronlar ile indirgenmesi hedeflense de bu bölmede oksijenli solunum yapan bakteriler oluşmaktadır. Kısacası katot bölmesinin

fitoplankton dominant bir yapıda kalması mevcut konfigürasyon ile mümkün değildir. Bu durum katot bölmesinde KOİ gideriminin artmasına sebep olurken, katot bölmesindeki oksijen konsantrasyonunun düşmesine sebep olmuştur. Bu düşüklük ileriki bölümlerde anlatılacağı üzerine güç yoğunluğu eldesine etki etmiştir.

4.2. Güç Yoğunluğu

Çalışma boyunca ölçülen güç yoğunluğu değerleri Şekil 4.2'de sunulmuştur. Fitoplankton aşılaması ve reaktörün kurulumunun ardından ilk 70 gün boyunca güç yoğunluğu düzenli olarak artmış ve 200 mV değerine yükselmiştir. Ancak takip eden günlerde güç yoğunluğu dramatik olarak düşmüş ve birinci periyodun son günlerinde 26.9±11.8 mg/L seviyesine gerilemiştir.

İkinci periyotta (91-132. günler) her ne kadar ilk günlerde 124.2 mV değerleri gözlense de bu periyot boyunca güç yoğunluğu düşüş trendi göstermiş ve periyot sonunda 15.8±12 mV seviylerine kadar düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.2)



Şekil 4.2. Çalışma boyunca elde edilen güç yoğunluğu değerleri

İkinci periyottaki güç yoğunluğunun düşmesi katot bölmesinde oksijenli solunum yapan bakterilerin varlığı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Güç yoğunluğunun düşmesindeki muhtemel sebep oksijenli solunum ile su ortamındaki

çözünmüş oksijen miktarı azalması ve bu nedenle elektron transferinin yavaşlamasıdır. Bu durumun iyileştirilmesi için çözünmüş oksijenin 2 mg/L değerinin altına düştüğü durumlarda (güç yoğunluğuda bu değere paralel olarak azaldığı için) katot bölmesinde karışık halde yaşayan mikroorganizma kültürü bir mezürde çökeltim sürecine tabi tutulmuş ve bakterilerin fitoplanktonlardan daha önce çökelmesi sayesinde bakteriler ortamdan düzenli uzaklaştırılmıştır. Ancak buna rağmen güç yoğunluğu değerinde önemli bir artış gözlenmemiştir. İkinci periyot boyunca üretilen ortalama güç yoğunluğu 28.2±26 mV'dir.

Güç yoğunluğu değerlerinin düşmesinin temel sebebi katot bölmesinde oluşan aerobik heterotrofik mikroorganizmaların olduğu düşünülmektedir. Katot bölmesinde heterotrofik mikroorganizmaların oluşabilmesi için bu bölmeye organik karbon, azot ve fosforun birlikte girişi gerekmektedir. KOI değişimleri incelendiğinde 40-60. günler arasında 147±64 mg/L'lik KOİ'nin katot bölmesine girdiği görülebilir. Çözünmüş ve biyolojik olarak parçalanabilir bu KOİ'nin katot bölmesinde bakteriyolojik büyümeyi desteklemiş olması muhtemeldir. Güç yoğunluğu değerleri izlendiğinde de 60. günden itibaren güç yoğunluğu değerlerinde keskin düşüşler gözlenebilir. Bakterilerin su ortamından uzaklaştırıldığı bazı günlerde (70,74 ve76. günler) güç yoğunluğu geçici olarak yükselmiş ancak takip eden günlerde yine düşüşe geçmiştir.

Bu durumun gözlenmemesi için, anot bölmesinden katot bölmesine KOİ geçişinin engellenmesi gerekir. Bu da (1) anot bölmesinde daha yüksek HRT, (2) anot bölmesinde geri devir ya da (3) düşük KOİ yüklemeleri ile mümkün olabilir.

4.3. Fitoplankton Hasatı

Fitoplanktonlar, dış görünümleri bakımından tek hücreli ve ipliksi mikroskobik formlardan birkaç metre boyunda bitkilere kadar değişik morfolojide gözlenebilen, genellikle sucul ve yarı sucul habitatlarda çok geniş bir yayılma alanına sahip (okyanuslar, nehirler, tatlı su gölleri, çaylar, dereler, kutup gölleri, su birikintileri

vb.), selülöz çeperi bulunan, ototrof, basit yapılı, fotosentetik çoğunlukla ökaryotik canlılardır (Kaya ve Picard, 1996). Fitoplanktonlar, suda yaşayan canlıların hayatta kalmalarını sağlayan gıda zincirlerinin en önemli parçalarıdır (Pereira ve Neto, 2014).

Deniz yosunları olarak da bilinen bu canlılar kahverengi algler (Phaeophyta), kırmızı algler (Rhodophyta), yeşil algler (Chlorophyta) ve mavi-yeşil algler (Cyanophyta) olmak üzere sınıflandırmada dört farklı gruba ayrılabilir. Fitoplanktonlar, hayvan yemi, gübre, doğal gıda boyası, gıda katkı maddesi, atık su arıtma, kozmetik sanayii gibi farklı alanlarda kullanılabildikleri bazı ülkelerde uzun yıllardır geleneksel gıdaların bir parçasını oluşturmaktadır. Çoğunluğu Phaeophyceae ve Phodophycea olan çok sayıda fitoplankton türü dünyanın çeşitli yerlerinde besin kaynağı olarak kullanılırlar (Craggs ve ark., 1997).

Katot bölmesindeki fitoplankton konsantrasyonu bu bölmede bulanıklık ve UAKM ölçümleri ile takip edilmiştir. Bulanıklık değerleri sabit tutularak belirli aralıklarla reaktörden fitoplankton çekilmiş (tam karışım sıvısının alınması ile), ve miktar – protein yapısı incelenmiştir. Buna göre bir haftalık üretilen fitoplankton miktarı 181 mg ve protein miktarı ise 90±15 mg olarak bulunmuştur.

4.4.Azot ve Fosfor Giderimi

Fitoplanktonlar, son yıllarda atık su arıtımında birçok uygulama ile biyolojik atık su arıtımı için alternatif bir sistem olarak dikkat çekmektedir (Y. Su ve ark., 2011). Fitoplanktonlar, tek hücreli veya basit çok hücreli yapıları nedeniyle hızla büyüyebilen ve zorlu koşullarda yaşayabilen fotosentetik mikroorganizmalardır (Mata ve ark., 2010).

Anaerobik sindirim yoluyla yüksek değerli kimyasalların (fitoplankton metabolitleri) ve / veya biyogazın üretiminde kullanılabilen biyokütleyi üretirken, atıksudan kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında (azot, fosfor ve karbon) da kullanılabilirler (Muñoz ve ark., 2006).

Ek olarak, mikro fitoplanktonlar, atık su atıklarının zararlı etkilerini yok edip ve su ortamlarında ötrofikasyonu azaltabilir (Raouf ve ark., 2012). Yaptıkları çalışmada evsel atıksuların arıtımında Chlorella sp. Türünde fitoplanktonlar kullanarak azotta (NH_4^+ olarak% 83 N) ve fosforda (PO_4^{3-}'de% 90 P) azalma olduğunu bildirmişlerdir. (Wang, ve ark., 2010).

Başka bir çalışmada, yapay bir tatlı su birikintisi olan Desmodesmus communis'ten izole edilmiş bir fitoplankton suşu kullanarak , atıksu arıtımı sağlamışlardır (Samori ve ark., 2013).

Yapılan çalışmalar fitoplanktonların atıksudaki kirleticileri giderebildiğini göstermekte olup kurulan MYH ile nutrient giderimi amaçlanmıştır. Tez çalışmasında ise birinci periyotta fosfor 10 mg PO_4 PO_4^{3-}/L ve azot ise 30 mg N/L olup ikinci periyotta sırası ile 20 ve 60 mg/L seviyelerine çıkarılmıştır. Belirli periyotlarla da katot çıkışından alınan numunelerde PO_4-P ve toplam azot ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerin sonuçları ise Çizelge 4.1'te sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Her iki periyot için ölçülen azot ve fosfor değerleri

	Periyot 1		Periyot 2	
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
N (mg/L)	30	16.48±2.64	60	14.32±10.90
P(mg/L)	10	1.97±2.78	20	10.8±1.8

Buna göre periyot 1 için %54.93 azot ve %19.7 fosfor giderimi gözlenirken, periyot 2'de aynı değerler sırası ile %23.87 ve %54 olarak belirlenmiştir.

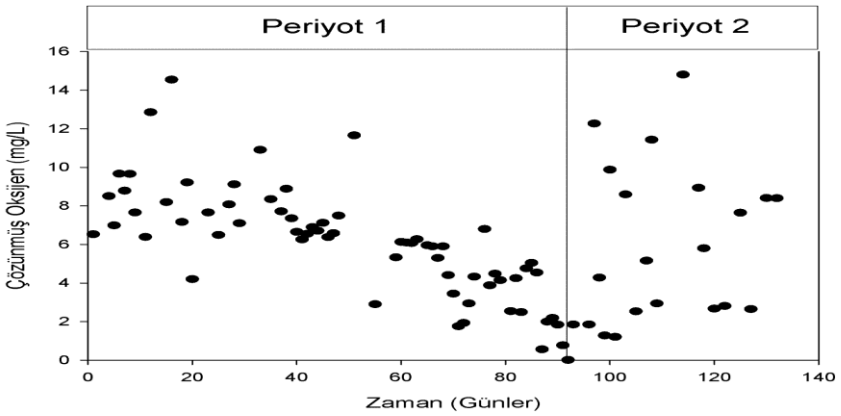
4.5.Çözünmüş Oksijen

Anot bölmesinde asetat, glikoz, laktat, etanol gibi organik maddelerin oksidasyonu gerçekleşirken protonlar, elektronlar ve bir miktar karbondioksit exoelektrojen mikroorganizmalar tarafından su ortamına salınırlar. Daha sonra

protonlar, proton değişim membranı yoluyla ve elektronlar ise harici bir bağlantı ile (genellikle bakır tel) katot bölmesine transfer olurlar. Bu elektron akımı sırasında elektrik üretilir ve katot bölmesine ulaşan elektronlar sıklıkla oksijenin kullanıldığı bir son elektron alıcı ile buluşurlar. burada aşağıdaki reaksiyona göre su oluşturmak için proton ve oksijen ile birleşirler.

$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O \quad (E^0 = 1.23\ V)$

Bu süreçte elektrik üretimi potansiyelini korumak için sürekli olarak oksijen tüketilir. Katot bölmesinde, suyun havalandırılmasıyla veya bir hava katodu kullanılarak oksijen sağlanabilir. Oksijen, diğer birçok elektron alıcıya göre daha yüksek bir redoks potansiyeline sahiptir ve bu nedenle iyi bir katodik elektron alıcısı olarak kabul edilmektedir (Oh ve ark., 2004).



Şekil 4.3. Çalışma boyunca ölçülen çözünmüş oksijen değerleri

Ancak MYH'lerde elektrik enerjisi üretimi mümkün olabilirken, sisteme aktif olarak bir hava motoru ile oksijen sağlamak yine enerji gerektiren bir süreçtir. MYH'lerde üretilen enerjiden çok daha fazlası sisteme oksijen sağlamak için kullanılır.

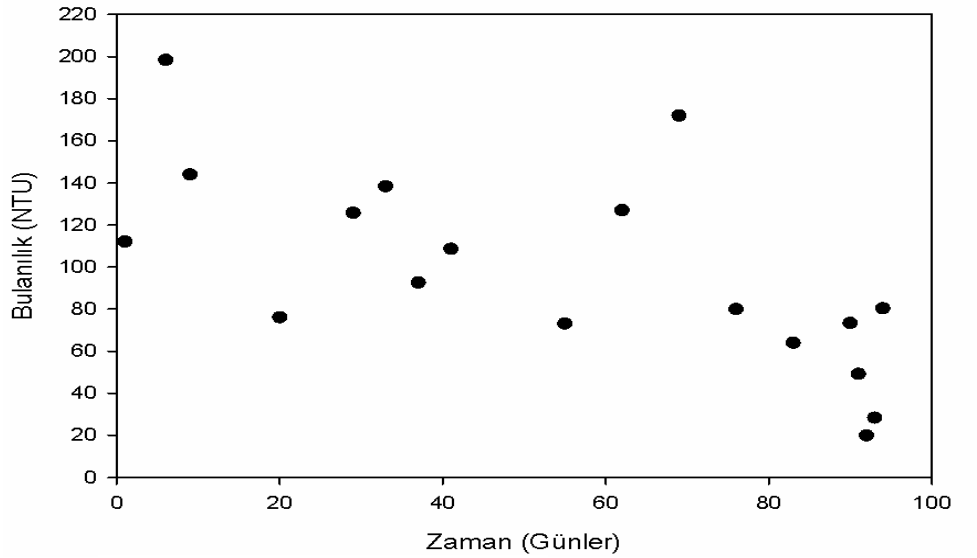
Tez çalışmasında MYH'nin net bir enerji üretimi için oksijen üretimi için fitoplanktonlar kullanılmıştır. Çalışmada çözünmüş oksijen günlük olarak ölçülmüş olup 1.periyot için çözünmüş oksijen değerleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Ortalama çözünmüş oksijen 6.24±2.7 mg/L şeklinde ölçülmüştür.

4.6. Bulanıklık

Kurulan MYH'de anot kısmında, karbon azot ve fosfor mikrobiyal asimilasyon ve anaerobik amonyum oksidasyonu gibi süreçler ile sınırlı bir miktar giderilebilir. Azot, fosfor ve anot kısmında hidroliz olmayan karbon katot bölmesinde fitoplanktonlar tarafından giderilir. Bu durum fitoplankton ve bakteri sayısının artışı ile sonuçlanır ve kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Katot bölmesine sürekli besin girdisiyle birlikte çoğalan fitoplanktonlar bir süre sonra sistemin yeteri kadar ışık almasını engelleyerek sistemde işletim problemlerine sebep olurlar. Aşırı fitoplankton çoğalması sistemde ihtiyaç duyulan fitoplanktonlarında fotosentez yapmasını engeller. Bu durum ise oksijen üretimini yavaşlatır ve önceki bölümde anlatıldığı gibi üretilen güç yoğunluğu miktarını azaltır.

Aşırı fitoplankton üremesinin önüne geçip sistemi kararlı hal durumunda işletmek için fitoplanktonlar belirli aralıklarla hasat edilir. Amaç fitoplanktonların miktarının sabit tutulmasıdır. Bu amaçla sistemde bulanıklık düzenli olarak izlenmiş ve haftalık artış döngüleri baz alınarak tam karışımdan fitoplankton çekilmiştir. Zamana bağlı olarak bulanıklık değerleri Şekil 4.4'te sunulmuştur.



Şekil 4.4. Zamana bağlı olarak bulanıklık değerleri

Bulanıklık ilk periyot boyunca ortalama 97±47 NTU civarında tutulmuş ve 100 NTU'nun üzerine çıktığı günlerde hasat edilerek ortalama 100 NTU civarında tutulması sağlanmıştır. 100 NTU'luk değer ortamdaki çözünmüş oksijen konsantrasyonuna göre belirlenmiştir.

4.7. Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli (ORP)

Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli (yükseltgenme / indirgenme potansiyeli) kimyasal bir bileşiğin bir elektrottan elektron alma ya da bu elektroda elektron verme eğiliminin bir ölçüsüdür. Sucul ortamlarda ORP'ye bağlı olarak gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonların listesi Çizelge 4.2.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. ORP'ye bağlı olarak gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar

Biyolojik Proses	mV	Elektron Alıcı
BOİ Oksidasyonu	(+50) – (+200)	O_2
Poly-P Üretimi	(+40) – (+150)	O_2
Nitrifikasyon	(+150) – (+350)	O_2
Denitrifikasyon	(-50) – (+50)	NO^{3-}
Poly-P Breakdown	(-40) – (-175)	NO^{3-},SO^{4-}
Sülfit Oluşumu	(-100) – (-250)	SO^{4-}
Asidojenez	(-40) – (-200)	Organik
Methanogenesis	(-200) – (-350)	Organik

Çalışmada anot bölmesinde fermentatif koşulların, katot bölmesinde ise oksidatif koşulların kontrolü için düzenli olarak ORP ölçülmüştür (Çizelge 4.2).

Anaerobik ortamda yapılan ölçümlerde ORP -300 seviyesinde tutulmuş olup herhangi bir denitrifikasyon ya da sülfat indirgeme koşullarının oluşmasının önüne geçilmiştir. Katot kısmında ise ORP çalışma boyunca ortalama 113±74 mV olarak ölçülmüştür. Bu sayede oksidatif koşullar sağlanmıştır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında 132 gün boyunca laboratuar ortamında Mikrobiyal Yakıt Hücreleri İle Eş Zamanlı Karbon Azot Ve Fosfor Giderimi incelenmiştir. Çalışma 2 periyot halinde gerçekleştirilmiştir.

Birinci periyot boyunca ortalama anot çıkış KOİ değeri 159.8±94.1 olup 300±21 mg/L'lik giriş KOİ değeri baz alındığında yaklaşık %50'lik bir KOİ giderimine işaret etmektedir. Takip eden katot bölmesinde ise birinci periyot için ortalama çıkış KOİ 39.3±30 olup tüm reaktör için %90'lık bir KOİ giderimine ulaşılmıştır.

İkinci periyotta ise (91–124. günler) KOİ 600 mg/L seviyesine çıkarılmış olup bu periyotta ortalama anot ve katot çıkış KOİ'leri sırasıyla 185.1±58.7 ve 70.3±22.8 mg/L'dir. Sistemin toplam KOİ giderim verimi bu periyotda da %90 seviyesindedir. Anotta ise KOİ bu periyotta %70 mertebesindedir.

Çalışma boyunca ölçülen güç yoğunluğu değerlerine bakıldığında 70 gün boyunca güç yoğunluğu düzenli olarak artmış ve 200 mV değerine yükselmiştir. Ancak takip eden günlerde güç yoğunluğu dramatik olarak düşmüş ve birinci periyodun son günlerinde 26.9±11.8 mg/L seviyesine gerilemiştir. İkinci periyotta (91-132. günler) her ne kadar ilk günlerde 124.2 mV değerleri gözlense de bu periyot boyunca güç yoğunluğu düşüş trendi göstermiş ve periyot sonunda 15.8±12 mV seviylerine kadar düşüş gözlenmiştir.

Yapılan tez çalışmasında fitoplanktonların azot ve fosfor tüketimleri incelenmiştir. Birinci periyotta fosfor 10 mg PO_4 PO_4^{3-}/L ve azot ise 30 mg N/L olup ikinci periyotta sırası ile 20 ve 60 mg/L seviyelerine çıkarılmıştır. Belirli periyotlarla da katot çıkışından alınan numunelerde PO4-p ve toplam azot ölçülmüştür. Yapılan

ölçümlerin sonuçları sırası ile birinci periyot için 16.48 ±2.64 mg/L ve 1.97 ±2.78 mg/L, İkinci periyot için sırası ile 14.32 ±10.90 mg/L ve 10.8 ±1.8 mg/L şeklindedir.

KAYNAKLAR

ABDEL-RAOUF, N., AL-HOMAİDAN, A. A., and IBRAHEEM, I. B. M. 2012. Microalgae and wastewater treatment. Saudi journal of biological sciences, 19(3), 257-275.

ALVİRA, P., TOMÁS-PEJÓ, E., BALLESTEROS, M., and NEGRO, M. J. 2010. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. Bioresource technology, 101(13), 4851-4861.

BATU, A. 2017. Mogan Gölü, Beytepe Göleti Ve Delice Nehri (Kızılırmak) Mavi-yeşil Algleri Üzerine İncelemeler (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).

BOND, D. R., HOLMES, D. E., TENDER, L. M., and LOVLEY, D. R. 2002. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. Science, 295(5554), 483-485.

CHANG, I. S., MOON, H., JANG, J. K., and KİM, B. H. 2005. Improvement of a microbial fuel cell performance as a BOD sensor using respiratory inhibitors. Biosensors and Bioelectronics, 20(9), 1856-1859.

CRAGGS, R. J., MCAULEY, P. J., and SMİTH, V. J. 1997. Wastewater nutrient removal by marine microalgae grown on a corrugated raceway. Water Research, 31(7), 1701-1707.

CODD, G. A., BELL, S. G., and BROOKS, W. P. 1989. Cyanobacterial toxins in water. Water Science and Technology, 21(3), 1-13.

CODD, G. A., BELL, S. G., KAYA, K., WARD, C. J., BEATTIE, K. A., and METCALF, J. S. 1999. Cyanobacterial toxins, exposure routes and human health. European Journal of Phycology, 34(4), 405-415.

GUİPİNG, Z., and SHUMİN, W. (2002). A survey on power quality control technology [J]. Automation of electric power systems, 19.

GUZEVİCH, J. W. 1993. The relationship of physical habitat to the distribution of northern pike and walleye in two Montana prairie streams (Doctoral dissertation, Montana State University-Bozeman, College of Letters and Science).

HABERMANN, W., and POMMER, E. H. 1991. Biological fuel cells with sulphide storage capacity. Applied microbiology and biotechnology, 35(1), 128-133.

HARNİSCH, F., SCH HARNİSCH, F., SCHRÖDER, U., SCHOLZ, F., 2008. The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells. Environmental Science and Technology, 42, 1740-1746.

HARNİSCH, F., SCHRÖDER, U., 2009. Selectivity versus mobility: separation of anode and cathode in microbial bioelectrochemical systems. ChemSusChem. 2, 921–926.

HE, Z., MİNTEER, S. D. VE ANGENENT, L.T., 2005. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. Environmental Science and Technology, 39, 5262-5267.

HEİJNE, A.T., HAMELERS, H.M., DE WİLDE, V., ROZENDAL, R. VE BUİSMAN, C. N., 2006. A Bipolar Membrane Combined with Ferric Iron Reduction as an Efficient Cathode System in Microbial Fuel Cells. Environmental Science and Technology, 40, 5200-5205.

HOLZMAN D.C., 2005 Microbe power! Environ Health Perspect 113(11):A754–A757

HURWİTZ, H.D. VE DİBİANİ, R., 2001. Investigation of electrical properties of bipolar membranes at steady state and with transient methods. Electrochimica Acta, 47, 759-773.

IEROPOULOS, I. A., GREENMAN, J., MELHUİSH, C., and HART, J. 2005. Comparative study of three types of microbial fuel cell. Enzyme and microbial technology, 37(2), 238-245.

IEROPOULOS, I., GREENMAN, J., MELHUİSH, C., 2009. Improved energy output levels from small-scale Microbial Fuel Cells. Bioelectrochemistry, 78, 44-50.

KANG, K. H., JANG, J. K., MOON, H., CHANG, I. S., and KİM, B. H. 2003. A microbial fuel cell with improved cathode reaction as a low biochemical oxygen demand sensor. Biotechnology Letters, 25(16), 1357-1361.

KAYA, V. M., and PİCARD, G. 1996. Stability of chitosan gel as entrapment matrix of viable Scenedesmus bicellularis cells immobilized on screens for tertiary treatment of wastewater. Bioresource Technology, 56(2-3), 147-155.

KİM, B. H., CHANG, I. S., and GADD, G. M. 2007. Challenges in microbial fuel cell development and operation. Applied microbiology and biotechnology, 76(3), 485.

KHAN, M.R., BHATTACHARJEE, R. VE AMİN, M.S.A., 2012. Performance of the Salt Bridge Based Microbial Fuel Cell. International Journal of Engineering and Technology, 2, 115-123 .

LİU, Z., Lİ, X., JİA, B., ZHENG, Y., FANG, L., YANG, Q., ... and ZENG, G. 2009. Production of electricity from surplus sludge using a single chamber floating-cathode microbial fuel cell. Water Science and Technology, 60(9), 2399-2404.

LOGAN, B. E. (2008). Microbial fuel cells. John Wiley and Sons.

LOGAN, B. E., HAMELERS, B., ROZENDAL, R., SCHRÖDER, U., KELLER, J., FREGUİA, S., ... and RABAEY, K. (2006). Microbial fuel cells: methodology and technology. Environmental science and technology, 40(17), 5181-5192.

MAO, R., and ZENG, D. H. 2010. Changes in soil particulate organic matter, microbial biomass, and activity following afforestation of marginal agricultural lands in a semi-arid area of Northeast China. Environmental Management, 46(1), 110-116.

MATA, T. M., MARTİNS, A. A., and CAETANO, N. S. 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. Renewable and sustainable energy reviews, 14(1), 217-232.

MİN, B., CHENG, S. VE LOGAN, B.E., 2005. Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. Water Research, 39, 1675–1686 .

MİN, B., and LOGAN, B. E. 2004. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. Environmental science and technology, 38(21), 5809-5814.

MO, Y., LİANG, P., HUANG, X., WANG, H., CAO, X., 2009. Enhancing the stability of power generation of single-chamber microbial fuel cells using an anion exchange membrane. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 84, 1767–1772.

MOHAN, S. V., and MOULİ, P. C. 2008. Assessment of aerosol (PM10) and trace elemental interactions by Taguchi experimental design approach. Ecotoxicology and environmental safety, 69(3), 562-567.

MOON, H., CHANG, I. S., KANG, K. H., JANG, J. K., and KİM, B. H. 2004.

Improving the dynamic response of a mediator-less microbial fuel cell as a biochemical oxygen demand (BOD) sensor. Biotechnology letters, 26(22), 1717-1721.

MUÑOZ, R., ALVAREZ, M. T., MUÑOZ, A., TERRAZAS, E., GUİEYSSE, B., and MATTİASSON, B. 2006. Sequential removal of heavy metals ions and organic pollutants using an algal-bacterial consortium. Chemosphere, 63(6), 903-911.

OH, S., MİN, B., and LOGAN, B. E. 2004. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. Environmental science and technology, 38(18), 4900-4904.

ÖZPEK, Ö. 2012. Atıksu kullanılarak mikrobiyal yakıt hücresi ile elektrik üretimi/Microbial fuel cell.

PANT, D., VAN BOGAERT, G., DİELS, L., and VANBROEKHOVEN, K. 2010. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. Bioresource technology, 101(6), 1533-1543.

PARAMESWARAN, P., LİU, Y., ROSKİN, K. M., JACKSON, K. K., DİXİT, V. P., LEE, J. Y., ... and HANCZARUK, B. 2013. Convergent antibody signatures in human dengue. Cell host and microbe, 13(6), 691-700.

PARK, D.H. AND ZEİKUS, J.G. 2003 Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. Biotechnol. Bioengin. 8 1 (3), 348-355.

PEREİRA, L., and NETO, J. M. (EDS.). 2014. Marine algae: biodiversity, taxonomy, environmental assessment, and biotechnology. CRC Press.

RABAEY, K., CLAUWAERT, P., AELTERMAN, P. VE VERSTRAETE, W., 2005. Tubular Microbial fuel cells for efficient electricity generation. Environmental Science and Technology, 39, 8077-8082.

RABAEY, K., VAN DE SOMPEL, K., MAİGNİEN, L., BOON, N., AELTERMAN, P., CLAUWAERT, P., ... and LENS, P. 2006. Microbial fuel cells for sulfide removal. Environmental science and technology, 40(17), 5218-5224.

RABAEY, K., LİSSENS, G., SİCİLİANO, S. D., and VERSTRAETE, W. 2003. A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. Biotechnology letters, 25(18), 1531-1535.

ROZENDAL R.A., HAMELERS, H.V.M. VE BUİSMAN., C.J.N., 2006. Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance, Environmental Science and Technology, 40, 5206-5211.

SAMORİ, G., SAMORİ, C., GUERRİNİ, F., and PİSTOCCHİ, R. 2013. Growth and nitrogen removal capacity of Desmodesmus communis and of a natural microalgae consortium in a batch culture system in view of urban wastewater treatment: part I. Water research, 47(2), 791-801.

SAMROT, A.V.,SENTHİLKUMAR,P., PAVANKUMAR, K., AKİLANDESWARİ, G. C., RAJALAKSHMİ, N., and DHATHATHREYAN, K. S. 2010. RETRACTED: Electricity generation by Enterobacter cloacae SU-1 in mediator less microbial fuel cell.

SEVDA, S. VE SREEKRİSHNAN, T.R., 2012. Effect of salt concentration and mediators in salt bridge microbial fuel cell for electricity generation from synthetic wastewater. Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 47, 878-886.

SİMONS, R. VE KHANARİAN, G., 1978. Water dissociation in bipolar membranes:

experiments and theory. Journal of Membrane Biology, 38,11- 30.
SHANTARAM, A., BEYENAL, H., VELUCHAMY, R. R. A., and LEWANDOWSKİ, Z. 2005. Wireless sensors powered by microbial fuel cells. Environmental science and technology, 39(13), 5037-5042.
STRYCHARZ, S.M., GANNON, S.M., BOLES, A.R., FRANKS, A. E., NEVİN, K.P., LOVLEY, D.R., 2010. Reductive dechlorination of 2-chlorophenol by Anaeromyxobacter dehalogenans with an electrode serving as the electron donor. Environmental Microbiology Reports, 2, 289–294.
TORRES, C.I., MARCUS, A.K., RİTTMANN, B.E., 2008. Proton transport inside the biofilm limits electrical current generation by anode-respiring bacteria. Biotechnology and Bioengineering, 100, 872–881.
UCAR, D., ZHANG, Y., and ANGELİDAKİ, I. 2017. An overview of electron acceptors in microbial fuel cells. Frontiers in microbiology, 8, 643.Ã, A.D., 2007. Progress and recent trends in biofuels. Prog. Energy Combust. Sci. 33, 1–18.
VİRDİS, B., RABAEY, K., YUAN, Z., and KELLER, J. 2008. Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal. Water research, 42(12), 3013-3024.
WANG, L., MİN, M., Lİ, Y., CHEN, P., CHEN, Y., LİU, Y., ... and RUAN, R. 2010. Cultivation of green algae Chlorella sp. in different wastewaters from municipal wastewater treatment plant. Applied biochemistry and biotechnology, 162(4), 1174-1186.
WHEALS, A. E., BASSO, L. C., ALVES, D. M., and AMORİM, H. V. 1999. Fuel ethanol after 25 years. Trends in biotechnology, 17(12), 482-487.
WİLKİNSON, S. 2000. "Gastrobots"—benefits and challenges of microbial fuel cells in foodpowered robot applications. Autonomous Robots, 9(2), 99-111.
YOU, S., ZHAO, Q., ZHANG, J., JİANG, J. AND ZHAO, S. 2006 A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron acceptor. J. Power Sour. 162, 1409-1415.
ZUO, Y., CHENG, S., CALL, D., and LOGAN, B. E. 2007. Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells. Environmental science and technology, 41(9), 3347-3353.
ZUO, Y., CHENG, S., LOGAN B.E., 2008. Ion exchange membrane cathodes for scalable microbial fuel cells. Environmental Science and Technology, 42, 6967–6972.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Dilek ERKAN

Uyruğu : T.C.

DoğumYeri veTarihi : Şanlıurfa, 15.07.1995

Telefon : 0531 930 2665

Fax : ---

e-mail : dillekerkan@gmail.com

EĞİTİM

Derece, Adı, İlçe, İl		BitirmeYılı
Lise	: Hadi Kutlu Kız Teknik ve Meslek Lisesi	2013
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Mühendislik Fak., Çevre Mühendisliği, Şanlıurfa	2017
Yüksek Lisans:	Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Çevre Müh. Anabilim Dalı, Şanlıurfa	2019

YABANCI DİL

İngilizce