KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİ İLE ÇÖP SIZINTI SULARI ARITIMININ VE ELEKTRİK ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

ÖMER FARUK COŞKUN

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİ İLE ÇÖP SIZINTI SULARI ARITIMININ VE ELEKTRİK ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

ÖMER FARUK COŞKUN

Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Başar UYAR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 25.12.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisi ve tecrübesi ile bana her konuda destek olan, beni yönlendiren hocam Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY'a,

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesindeki desteği için İZAYDAŞ İZMİT Tesislerine ve laboratuvarlarına,

Tez çalışmalarım kapsamında bana yardımcı olan değerli hocalarım Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünden Arş. Gör. Özgür KAPLAN'a ve Çevre Mühendisliği bölümünden Doç. Dr. İsmail Özbay'a,

Laboratuvarda beraber zaman geçirip birlikte çalıştığım benimle tüm tecrübelerini paylaşan değerli yüksek lisans ve doktora öğrencisi arkadaşlarıma,

Bu süreçte bana her zaman destek ve motivasyon veren, çalışmakta olduğum DEVA HOLDING bünyesinde, başta Kalifikasyon & Validasyon Departman şefi Özkan KUTLULAR'a ve diğer mesai arkadaşlarıma,

Çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan ve her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojileri Bölümü'nden sevgili Özge İNAN'a,

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan, verdiğim her kararda maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili annem, babam ve ağabeylerime çok teşekkür ederim.

Aralık-2019 Ömer Faruk COŞKUN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ÖZET vii
ABSTRACT viii
GİRİŞ 1
1. YAKIT HÜCRESİ VE MYH İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER 4
1.1. Yakıt Hücresinin Tanımı 4
1.2. Yakıt Hücresi Çeşitleri 4
1.3. Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) 6
1.3.1. Mikrobiyal yakıt hücresi tanımı ve çalışma prensibi 6
1.3.1.1. İki odalı mikrobiyal yakıt hücresi 10
1.3.1.2. Tek odalı mikrobiyal yakıt hücresi 11
1.3.2. MYH'lerde elektrot malzemeleri 11
1.3.2.1. MYH'lerde anot malzemeleri 12
1.3.2.2. MYH'lerde katot malzemeleri ve oksijen alıcısı 14
1.3.3. MYH'lerde membran uygulamaları 15
1.3.4. MYH'lerde mikroorganizmalar 17
1.3.5. MYH'lerde mikrobiyal elektron taşınma yöntemleri 17
1.3.6. Mikroorganizma besini: yakıt 18
1.3.7. MYH'leri etkileyen faktörler 19
1.3.7.1. Karıştırma 20
1.3.7.2. Sıcaklık 21
1.3.7.3. Medyatör 21
1.3.7.4. pH etkisi 22
1.3.7.5. Substrat iletkenliği 23
1.3.7.6. İç direnç 23
1.3.8. MYH'lerde atıksu uygulamaları 23
2. MYH'LERDE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER 31
2.1. MYH'lerde Güç Yoğunluğu Hesabı 32
2.2. MYH'lerde Polarizasyon Eğrileri 34
3. MALZEMELER VE YÖNTEM 36
3.1. Malzemeler ve Özellikleri 36
3.1.1. Atıksu seçimi ve özellikleri 36
3.1.2. MYH reaktör tipi ve kurulumu 39
3.1.3. Anot ve katot malzemeleri 41
3.1.4. Membranlar 42
3.1.4.1. Nafyon-212® hazırlanması ve özellikleri 42
3.1.4.2. SPEEK hazırlanması ve karakterizasyonu 43
3.2. Deneysel Yöntem 47

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 51
4.1. Membran Karakterizasyon Sonuçları 51
4.2. Performans Testleri Sonuçları 52
4.3. Atıksu Analizleri 64
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 66
KAYNAKLAR 68
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 77
ÖZGEÇMİŞ 78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. MYH şematik gösterimi 7
Şekil 1.2. Hava-katotlu MYH örneği 10
Şekil 1.3. İki odalı MYH örneği 11
Şekil 2.1. Polarizasyon eğrisi örneği 35
Şekil 3.1. Çöp sızıntı suları 37
Şekil 3.2. İZAYSAŞ Kocaeli Tesisleri MB ve NF prosesi sistemleri 38
Şekil 3.3. Ham çöp suyu, MB ve NF proseslerinden sonra çıkış suları 38
Şekil 3.4. İZAYDAŞ Kocaeli Tesisleri aerobik ve anaerobik havuzlar 39
Şekil 3.5. Deneylerde kullanılan MYH sisteminin önden görünümü 40
Şekil 3.6. Deneylerde kullanılan MYH sistemi üstten görünümü 40
Şekil 3.7. Karbon bez anot elektrodu 41
Şekil 3.8. Nafyon® yapısal formülü 43
Şekil 3.9. Polieter-Eter-Ketonun sülfonasyon süreci 44
Şekil 3.10. “4-probe through-plane” iyonik iletkenlik sistemi 47
Şekil 4.1. MYH-1 polarizayon ve güç eğrisi 53
Şekil 4.2. MYH-1 ADV değerleri 54
Şekil 4.3. MYH-2 polarizasyon ve güç eğrisi 55
Şekil 4.4. MYH-2 ADV değerleri 55
Şekil 4.5. MYH-3 polarizasyon ve güç eğrisi 56
Şekil 4.6. MYH-3 ADV değerleri 57
Şekil 4.7. MYH-4 polarizasyon ve güç eğrisi 57
Şekil 4.8. MYH-4 ADV değerleri 58
Şekil 4.9. MYH-5 polarizasyon ve güç eğrisi 59
Şekil 4.10. MYH-5 ADV değerleri 59
Şekil 4.11. MYH-6 polarizasyon ve güç eğrisi 60
Şekil 4.12. MYH-6 ADV değerleri 61
Şekil 4.13. MYH-7 polarizasyon ve güç eğrisi 62
Şekil 4.14. MYH-7 ADV değerleri 62
Şekil 4.15. MYH-8 polarizasyon ve güç eğrisi 63
Şekil 4.16. MYH-8 ADV değerleri 63

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Yakıt hücresi çeşitleri ve çalışma koşulları 5
Tablo 1.2. Çeşitli MYH atıksu örnekleri ile performansları 27
Tablo 3.1. Malzeme listesi ve özellikleri 36
Tablo 3.2. Numunelerin KOİ ve UYA değerleri..... 39
Tablo 3.3. Nafyon®-212 43
Tablo 4.1. H-NMR Sonuçları..... 51
Tablo 4.2. İyonik iletkenlik sonuçları 51
Tablo 4.3. MYH numaraları ve özellikleri..... 52
Tablo 4.4. MYH performans test sonuçları özeti..... 52
Tablo 4.5. MYH'lerde kullanılan numunlerin giriş ve çıkış KOİ değerleri..... 64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ω	: Ohm
σ	: İletkenlik

Kısaltmalar

A	: Amper
ADV	: Açık Devre Voltajı
AS	: Anaerobik Sindirim
ATP	: Adenozin Trifosfat
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
DMAc	: N-N Dimetilasetamit
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
İDK	: İyon Değişim Kapasitesi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MEH	: Mikrobiyal Elektroliz Hücresi
MB	: Membran Biyoreaktör
MYH	: Mikrobiyal Yakıt Hücresi
NAD	: Nikotinamid Adenin Dinükleotit
NF	: Nanofiltrasyon
PEM	: Proton Elektrolit Membran
SPEEK	: Sülfonlanmış Polietereter Keton
TDS	: Toplam Çözünmüş Katı Madde Miktarı
UF	: Ultrafiltrasyon
UYA	: Uçucu Yağ Asitleri
V	: Volt
W	: Watt

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİ İLE ÇÖP SIZINTI SULARI ARITIMININ VE ELEKTRİK ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) son yıllarda yakıt hücresi tipleri arasında popüler bir araştırma dalı olmuş ve sahip olduğu substrat zenginliği ile çok geniş alanlarda incelenmeye başlanmıştır. MYH'ler elektrolit cinsinden kaynaklı olarak polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH) kategorisinde incelenmektedir. Bu tez çalışması kapsamında MYH'lerin, İzmit İZAYDAŞ tesislerinden alınan çöp sızıntı suları ile sülfonlanmış polieter-eter- keton (SPEEK) membranların ve Nafyon®-212 membranlarının anolit karıştırma yapılarak biyoelektrik üretimi ve atıksu giderimi incelenmiştir. Kesikli modda hava-katot yöntemiyle çalışılan bu MYH reaktörlerinde SPEEK ve ticari Nafyon®-212 arasında bir ilişki kurulmuş farklı sonuçlar ve avantajlar yorumlanmıştır. Sülfonlanma derecesi %82 olan SPEEK membranın sahip olduğu daha yüksek iyonik geçirgenliği sayesinde elde edilen açık devre voltaj (ADV) değerleri ile maksimum güç yoğunluğu değerleri Nafyon®-212 değerlerine göre daha yüksek sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Anot odasında karıştırma yapılan reaktörlerde biyoelektrik üretiminin ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gideriminin arttığı gözlemlenmiştir. Anaerobik havuz sızıntı suyu ile 360 saat boyunca sürekli karıştırma yapılan MYH reaktöründe maksimum güç yoğunluğu 67,92 mW/m^2 olarak elde edilmiştir ve en verimli çalışma olarak kaydedilmiştir. Ayrıca aynı hücrede %91,21 KOİ giderimi ile en yüksek KOİ giderim değerine ulaşılmıştır. Anaerobik havuzdan alınan sızıntı sularının ham çöp sızıntı suyuna göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüş ve ayrıca anolitin 15 mS/cm iyonik iletkenliğe artırıldığında hücre içerisindeki ohmik kayıpları azalttığı ve verimi arttırdığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Mikrobiyal Yakıt Hücresi (MYH), Polarizasyon Eğrileri, Sızıntı Suyu, Sülfonlanmış Polieter-Eter-Keton (SPEEK).

INVESTIGATION OF LEACHATE TREATMENT AND ELECTRICITY GENERATION WITH MICROBIAL FUEL CELLS

ABSTRACT

In recent years, microbial fuel cells (MFC) have become a popular research branch of fuel cell types and have started to be investigated in a wide range of areas with the richness of the substrate. MFC's are examined in the category of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) based on electrolytes. Within the scope of this thesis, waste leachate water from İzmit İZAYDAS facilities of MFC's was used. The bioelectric production and wastewater removal performances of sulphonated polyether-ether-ketone (SPEEK) membranes and Nafyon®-212 membranes were investigated by continuous mixing in the anode chamber. The relationship between SPEEK and commercial Nafyon®-212 was established in these single batch mode air-cathode reactors. It has been observed that the open-circuit voltage (OCV) values obtained by the higher ionic permeability of SPEEK membrane having a degree of sulphonation of 82% and maximum power density values give higher results than Nafyon®-212 values. The maximum power density of 67.92 mW /m2 was obtained in the MFC reactor, which was continuously stirred for 360 hours with the anaerobic pool leachate and recorded as the most efficient operation. In addition, the highest chemical oxygen demand removal value was achieved with the removal of chemical oxygen demand (COD) 91.21% in the same cell. It was seen that the leachate from the anaerobic pool leachate wastewater gave better results than the raw leachate. In addition, it was determined that anolite increased the ionic conductivity to 15 mS / cm, reducing ohmic losses in the cell and increasing the power efficiency.

Keywords: Chemical Oxygen Demand (COD), Microbial Fuel Cell (MFC), Polarization Curve, Leachate Wastewater, Sulphonated Polyether-Ether-Ketone (SPEEK).

GİRİŞ

Dünya çapında artan nüfusun etkisiyle beraber en temel gereksinimlerden olan olan enerjiye duyulan ihtiyaç artmaktadır. Dünyada her yıl yaklaşık olarak 13 Terawatt güç tüketilmektedir [1], ve bunun sadece %20'si yenilenebilir kaynaklardan üretilmektedir. Enerji, yenilenebilir ve yenilenemez olarak iki grupta incelenmektedir. Günümüzde aktif olarak kullanılan enerji kaynakları hızla tükenmektedir ve araştırmacılar rüzgar enerjisi, hidrolik enerji ve güneş enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarına ve enerji dönüşüm teknolojilerine yönelmiştir. Enerji dönüşüm teknolojilerinde ise en önemli alternatiflerden biri yüksek verimli ve çevre dostu bir teknoloji olan yakıt hücreleridir. Yakıt hücreleri basit bir tanımla lityum-iyon pillerdeki gibi kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yüksek verimleri ve düşük emisyonları olan elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazlardır. Ayrıca yakıt hücreleri CO, CO_2 gibi kirletici gaz salınımı yapmazlar veya eser miktarda yaparlar. Geleneksel enerji üretimi sırasında enerji ilk önce yakılarak ısı enerjisine daha sonrasında elektrik motorlarıyla elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Yakıt hücreleri ise var olan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirir. Bu çevrim sırasında geleneksel yollarla karşılaştırıldığında herhangi bir gürültü kirliliği yaratmazlar. Bazı yakıt hücresi ile yapılan araçlarda bu nedenle güvenlik amacıyla yapay ses kullanılmaktadır. Geleneksel enerji üretim proseslerinde verimin ortalama %40 olduğu düşünülürse hidrojen yakıt hücrelerinde teorik olarak %80 pratik olarak yüzde %60-70 civarında olması yakıt hücrelerinin önemini matematiksel olarak da göstermektedir. Yakıt hücrelerinin kullanımı birçok alanla ilintilidir. Yakıt hücreleri arabalar, telefonlar, askeri taşıtlar, uzay taşıtları gibi birçok kullanım alanına sahiptir.

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) organik maddelerin sahip olduğu kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren reaktörlerdir. Diğer yakıt hücresi tiplerinden farklı olarak genellikle katyon değişimli membran yardımıyla ayrılmış anot ve katot olmak üzere iki odadan oluşan MYH'ler anot ve katot iletken elektrotlarıyla harici devre bağlanması yöntemiyle kurulmaktadır.

Mikrobiyal yakıt hücreleri anot yüzeyinde mikrobiyal organizmaları (bakteri, maya vb.) katalizör olarak kullanan yakıt hücresi tipleridir, böylece bu biyo-elektrokimyasal sistemler, substratların kimyasal enerjisini doğrudan biyo-katalitik olarak elektrik enerjisine dönüştürürler. Mikrobiyal yakıt hücreleri bu enerjiyi üretirken atık suyu aynı anda işleyebilen aygıtlardır. MYH'ler, anot odasındaki organik kirletici bileşikleri parçalayarak atık suyu arıtırlar. Aktif çamur prosesi ve anaerobik sindirimle karşılaştırıldığında, MYH'ler ortam sıcaklığında çalışabilir ve daha kısa sürede zararlı kirleticilerin yok olması sağlanabilmektedir. İdeal MYH 'ler, yüksek bir arıtma kapasitesine, düşük üretim ve bakım maliyetine, belli bir atık akışı ile sabit performansa ve uzun bir çalışma ömrüne sahip olmalıdır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde MYH'ler, sürekli veya kesikli olarak çalıştırılan atık suyu veya karışık kültürü kullanan, sıvı hacimleri küçük laboratuvar ölçekli sistemlerdir. Son dönemde kendi atığını bertaraf eden bazı dünya çapındaki firmaların atıksu tesislerine ölçek büyüterek veya yığın halde kullanarak MYH sistemini kullandıkları görülmüştür. Bu sistemle beraber firmalar hem atıklarını yok edip hem de elektrik enerjisi üretmektedir.

Yakıt hücrelerinin performansı incelenirken polarizasyon eğrileri kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerine yakıt beslemesi yapıldıktan sonra ilk çalışmaya başlamasından itibaren harici bir dış direnç kullanılmadığı takdirde ölçülen potansiyel fark açık devre voltajı (ADV) olarak isimlendirilir. ADV'de direnç sonsuzdur ve akım henüz alınamamaktadır. Potansiyelin kademeli olarak düşürülmesi ile akım artmaktadır ve bu potansiyel ve akım arasındaki ilişki ile çizilen eğriler polarizasyon eğrileridir. MYH'ler diğer yakıt hücreleri ile karşılaştırıldığında yapısı mikroorganizmaların aktivitesine bağlı olduğu için net bir teorik ADV değerine sahip değildirler. Bruce Logan [2] MYH'ler için tipik ADV aralığını 0,3-0,7 Volt olarak belirtmiştir. Fakat güncel teknoloji ile yapılan farklı parametrelerdeki iyileştirmelerle bu değerin 0,8-0,9 Volt değerlerine kadar ulaştığı görülmektedir. MYH'lerin geliştirilmesinde birçok parametre etkendir. Fiziksel kimya ve aynı zamanda biyokimya konularında çok fazla spesifik bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır. Mikrobiyal yakıt hücreleri yakıt hücreleri gibi disiplinler arası bir çalışma olarak kabul edilmektedir. Geliştirilmesi sırasında fizik, kimya ve biyoloji gibi temel bilimler ve çeşitli mühendislik bilimleri bir arada çalışmaktadır.

Canlı mikroorganizmalardan biyokimyasal yollarla elektrik enerjisi elde etme fikri ilk olarak kurbağa bacaklarını kullanarak bir potansiyel fark üreten elde eden Galvani L. tarafından ortaya atılmıştır [3]. Elektrik üretebilen bakteriler "ekzoelektrojenler" ilk olarak Potter, M.C tarafından 1911 yılında kullanılmıştır. Potter, yakıt hücresinin bir odasına mikroorganizma ve besleyici çözelti ekleyerek potansiyel fark oluştuğunu gözlemlemiştir. İlk mikrobiyal yakıt hücresi düzeneğini kuran Potter, potansiyel farkın oluşmasıyla akım ve enerji üretebileceğini gözlemlemiştir [4]. Daha sonrasında, Cohen [5] yığılmış bakterileri kullanarak MYH sisteminden 0,2 A elde etmiştir.

1. YAKIT HÜCRESİ VE MYH İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

1.1. Yakıt Hücresinin Tanımı

Yakıt hücreleri iki elektrottan oluşmaktadır, bunlar anot elektrodu ve anot odasından katot odasına iyonları iletecek ancak elektronları iletmeyecek bir elektrolit ile ayrılmış bir katot elektrodudur. PEM yakıt hücreleri (PEMYH) düşünüldüğünde çalışma sistemi basit bir şöyle anlatılabilir; anota hidrojen (metanol, sodyum borhidrür vb.) beslemesi yapılır ve katoda oksijen (hava) verilir. Anotta yer alan bir katalizör yakıt moleküllerinin hidrojen iyonlarına (H+) ve elektronlara (e-) ayrışmasına neden olur. Hidrojen iyonları katyon geçirgen elektrolit (katyon geçirgen membran) içinden geçerek katoda geçer, burada anotta oluşmuş dış devre aracılığıyla katoda taşınmış elektronlarla ve oksijenle reaksiyona girerek redoks tepkimeleri gerçekleşmiş olur. Reaksiyon sonucunda su oluşturur [6]. Elektrotlar bir iletken vasıtasıyla bağlandığı için bu iletken üzerinden harici bir elektrik akımı oluşturur. Bir yakıt hücresi tarafından geliştirilen maksimum doğru akım, yakıtın ve oksidanın termodinamik bir fonksiyonudur [7].

İlk yakıt hücresi çalışmaları 1839 yılında İngiliz bilim adamı olan Sir William Robert Grove tarafından yapılmıştır, bu çalışmalardan sonra bir sonraki yüzyıla kadar pratik bir kullanım bulunamamıştır. General Electric Company (GE) tarafından 1950'li yıllarda yakıt hücreleri tekrardan geliştirilmeye başlanmıştır ve 1962'de Gemini uzay görevi için çalışmalar yapılmıştır [8]. Nafion membranın benimsenmesiyle 1970'lerin başlarından itibaren önemli iyileştirmeler yapılmıştır.

1.2. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt hücreleri sınıflandırılırken kullanılan elektrolite göre isimlendirilmişlerdir. Beş ana kategoride geniş araştırma-geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. PEMYH, katı oksit yakıt hücreleri (KOYH), alkalin yakıt hücreleri (AYH), fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC) ve erimiş karbonat yakıt hücreleri (EKYH'ler) yakıt hücrelerinin temel kategorize edilmiş halidir. Doğrudan metanol, doğrudan etanol, doğrudan

borhidrür ve MYH'ler gibi yakıt hücresi tipleri kullanılan elektrolit PEM olduğu için PEMYH kategorisinin altında incelenmektedir.

Tablo 1.1. Yakıt hücresi çeşitleri ve çalışma koşulları

Parametre	**Alkali Yakıt Hücresi**	**Fosfarik Asit Yakıt Hücresi**	**Katı Oksit Yakıt Hücresi**	**Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi**	**Polimer elektrolit (değişim) Membranlı Yakıt Hücresi**
Çalışma Sıcaklığı (ºC)	80-250	150-220	650-1000	600-700	50-120
Elektrolit	Potasyum Hidroksit Çözeltisi	Sıvı Fosforik asit	Erimiş Alkali Metal Karışımı	Alkali Karbonatlar	Proton Elektrolit Membran
Güç Yoğunluğu (W/Kg)	35-105	120-180	15-20	30-40	350-1500
Verim (%)	60-70	40-60	60-65	60-70	40-60
Yakıt Kaynağı	Hidrojen	Metanol, Doğal Gaz	Doğal Gaz	Doğal Gaz	Metanol, Doğal Gaz, Hidrojen, Sodyum Borhidrür
Platin (Katalizör) Kullanımı	Yok	Var	Yok	Yok	Var

PEMYH proton iletkenliğe sahip PEM (Nafion vb.) ve katalizör olarak Platin (Pt) bazlı malzemeler kullanılarak oluşturulur. Elektrolit olarak proton iletken, su bazlı, asidik bir polimer membran kullanırlar. Doğrudan metanol yakıt hücreleri ve MYH'ler de PEMYH bir alt kategorisidir Dikkate değer özellikleri arasında düşük çalışma sıcaklığı, yüksek güç yoğunluğu ve kolay ölçeklendirme vardır.
PEMYH nakliye, sabit ve taşınabilir uygulamalar için gelecek nesil güç kaynakları olarak ümit verici bir aday haline getirmektedir [9].

Alkali yakıt hücreleri en gelişmiş yakıt hücresi teknolojilerinin başında gelmektedir. Bu yakıt hücresi çeşidinde potasyum hidroksit gibi alkalin elektrolitler kullanırlar ve

70° C'de çalışırlar. Nikel ve gümüş gibi daha metal katalizörler kullanılmaktadır [10].

Fosforik asit yakıt hücreleri elektrolit olarak yüksek yoğunluklu veya saf sıvı fosforik asit kullanırlar. Katalizör olarak genellikle platin kullanılmaktadır. Fosforik asit yakıt hücreleri 150° C ile 220° C arasında çalışmaktadırlar [11].

Yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklık teknolojisinin en önemlilerinden biri erimiş karbonat yakıt hücreleridir. Elektrolit olarak erimiş karbonat tuzu kullanırlar. Çalışma sıcaklıkları ise yaklaşık 650° C'dir. Bu nedenle, platin gibi değerli bir metal kullanmak yerine, katalizör olarak nikel gibi nispeten ucuz bir metal tercih edilir.

Katı oksit yakıt hücreleri, çalışma sıcaklığı 800° C ile 1000° C arasında değişen bir başka yüksek sıcaklık yakıt hücresi türüdür. Elektrolit olarak stabilize edilmiş zirkonyum oksit gibi katı bir seramik kullanırlar ve metal bir katalizöre ihtiyaç duymazlar. Sabit güç üretimi için yaygın olarak kullanılırlar [12].

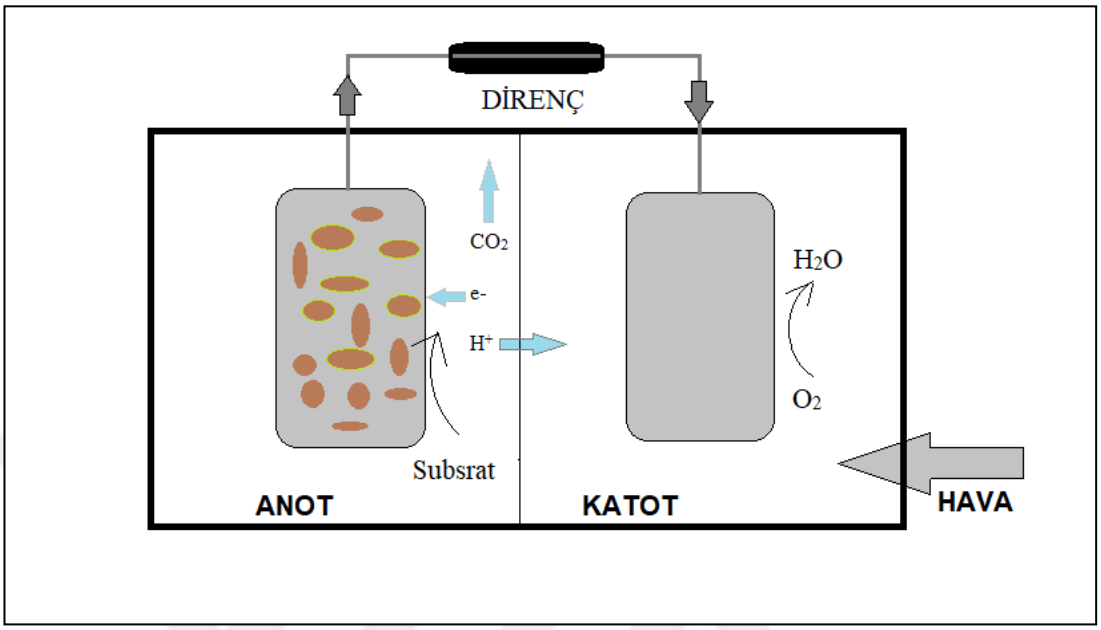
1.3. Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH)

1.3.1. Mikrobiyal yakıt hücresi tanımı ve çalışma prensibi

Mikrobiyal yakıt hücreleri kullanılan malzemeleri ve gerçekleşen redoks tepkimeleri baz alındığında PEMYH tipinin içerisinde incelenebilmektedir. Reaksiyonlar sonucunda anot odasında proton (H^+ iyonu) oluştur ve bu katyonların katot odasına iletimi proton elektrolit membranlarla gerçekleşmektedir. Bu sebeple tipik bir MYH, PEMYH sınıfında incelenir. MYH; anot ve katot olarak iki bölümden ve bu bölümleri birbirinden ayırmaya yarayan bir proton geçirgen zardan meydana gelmektedir. Anot bölümüne entegre edilen mikroorganizmalar bu bölümdeki organik maddeleri indirgeyerek açığa elektron (e^-) ve proton (H^+) çıkışı sağlamaktadırlar. Bu bölümde açığa çıkan elektronlar, sisteme kombine ise, proton dönüştürücü bir zar yardımıyla katot bölümüne geçerek bu bölümde oksijen ya da farklı bir elektron alıcısı ile birleşmekte böylece de açığa su çıkmaktadır.

İyi bir elektron alıcısı olan oksijenin mevcudiyeti ve "+" elektrik yükünü temsil eden hidrojen atomları sayesinde, anot bölümünde bulunan elektronlar katot bölümüne doğru geçmektedirler bu durum sistem devresi üzerinde bir elektrik akımı meydana

getirmektedir [13]. MYH'ler; yeşil, güvenli, temiz ve herhangi kirletici bir organik atığı elektriğe dönüştüren direkt bir kaynak olarak kabul edilmektedirler [14].



Şekil 1.1. MYH şematik gösterimi

MYH'lerin diğer organik maddelerden enerji üretmek için kullanılan teknolojilere göre operasyonel ve işlevsel avantajları bulunmaktadır. İlk olarak, substratın kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine doğrudan dönüştürülmesi, yüksek dönüşüm verimliliği sağlar. MYH'ler diğer biyo-enerji sistemlerine göre ortam sıcaklığında ve daha düşük sıcaklıkta rahatça verimli bir şekilde çalışır. MYH ile elektrik enerjisi üretirken karbon içerikli kirletici gaz salınımı yapmazlar veya eser miktarda yaparlar bu sebeple gaz arıtımı gerektirmez. MYH'ler için katodun pasif olarak havalandırılması şartıyla havalandırma için ilave enerji ihtiyacına her zaman ihtiyaç yoktur. MYH'lerin ayrıca çok fazla yakıt çeşitliliği vardır [14].

MYH'ler anot bölmesinde mikrobiyal bir topluluk içerdiği, elektrik üretimi ve arıtım yapabildiği için biyoreaktör olarak adlandırılabilir. Anot bölmesindeki elektrokimyasal aktivite gösteren bakteriler, organik maddelerin parçalanıp elektronların açığa çıkarılması işleminde biyo-katalizör olarak işlev görürler. Elektron açığa çıkaran elektrokimyasal olarak aktif mikroorganizmalar daha önce Logan tarafından ekzoelektrojenler olarak tanımlanmıştır [15]. Açığa çıkan ve anot elektrodun yüzeyine iletilen elektronlar harici bir devre üzerinden katoda aktarılır. MYH'nin katot elektrodu üzerinde serbest halde elektronların ve membrandan

geçerek anot bölmesinden gelen protonların bulunması ortama elektron alıcı olarak verilen oksijenin indirgenip su oluşmasına sebep olan reaksiyonu başlatır. Bu sayede elektrik akımının gerçekleşmesi için gerekli olan devre tamamlanmış olur Böylece organik maddelerdeki kimyasal enerji bakteriler vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülmüş olur [16]. Elektrot reaksiyonları, örnek bir substrat olarak asetat kullanılarak Denklem (1.1) ve (1.2)'de gösterilmiştir.

Anot reaksiyonu: $CH_2COOH+2H_2O \rightarrow CO_2+7H^+ +8e^-$ (1.1)

Katot reaksiyonu: $O_2+4e^-+4H^+ \rightarrow 2H_2O$ (1.2)

Genel olarak, reaksiyon substratın elektrik üretimi ile karbondioksit ve suya dönüşümüdür [17].

Mikroorganizmaların kendi kendini kopyalayabilmeleri ve organik madde oksidasyonu için biyoenerji üretimi için harika bir yöntemdir. Mikroorganizmalar toleranslarına bağlı olarak oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda reaksiyon gerçekleştirebilirler. Herhangi bir organik madde, uçucu asitler, karbonhidratlar, proteinler, alkoller ve hatta selüloz gibi malzemeler içeren yakıtlar MYH'lerde kullanılabilir [2]. MYH'ler elektrik üretimi ve atık suyu işleyebilme özelliğine sahiptirler ayrıca MYH ile biyo-hidrojen üretimi de yapılabilmektedir. Elektrik üretimi için ve hidrojen üretimi için kullanılan MYH'lerde anodik reaksiyonla serbest bırakılan protonlar katot bölmesine doğru hareket eder. Elektrik üretimi için kullanılan MYH'lerde bu hidrojen iyonlarının katot bölmesinde oksijenle reaksiyonu sonucu su oluşur ve redoks tepkimesi tamamlanır. Hidrojen iyonlarından hidrojen üretimi içinse katot bölmesinde oksijen beslemesi olmaz. MYH'lerdeki mikropların metabolizması tarafından üretilen elektronlar termodinamik olarak elverişli değildir. Katot potansiyelini arttırmak ve termodinamik engeli aşmak için harici bir potansiyel uygulanır. Bu yöntem ile anodik reaksiyonla üretilen protonlar ve elektronlar, hidrojen üretmek için katotta birleştirilir. Bir MYH için temel dış potansiyel teorik olarak 110 mV'dur. Bu değer suyun nötr pH'ta doğrudan elektrolizi için gerekli olan 1230 mV'tan daha azdır. Bu oluşturulan hidrojen molekülleri toplanabilir ve depolanabilir. Bu MYH tiplerine mikrobiyal elektroliz hücreleri (MEH) olarak adlandırılır [18].

Bir MYH’nin yüksek performans gösterebilmesi için tasarımı, kullanılan malzemeleri çok önemlidir. Şekil 1.2.’de anot ve katot odalarının malzemeleri, elektrot malzemeleri ve kullanılan membranlara örnek gösterilmiştir.

MYH’lerde oksijen katot odasında en iyi elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır. Güç çıkışı da elektron alıcılarının konsantrasyonuna bağlıdır. Katot odasında çözünmüş oksijen (ÇO) oksijen doygunluğunu belirten bir parametredir ve ÇO miktarı arttıkça güç çıkışı artırılabilir fakat bu değerin artması her zaman işe yaramayabilir. Oksijen miktarı artsa bile anot odasından katot odasına difüzyonla iletilen H^+ (protonların) iyonlarının hızı da önemlidir. ÇO miktarı difüzyon ile de orantılıdır. Eğer ÇO miktarı anottan katota geçen protonlarla eşdeğer ise optimum koşullara ulaşılmış denilebilmektedir [19].

Mikrobiyal yakıt hücresi tasarımları MYH’lerin performansını artırabilmek için sistem tasarımı oldukça önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir. MYH’lerdeki sınırlamaların ortadan kaldırmasına önemli ölçüde katkıda bulunabilmektedir.

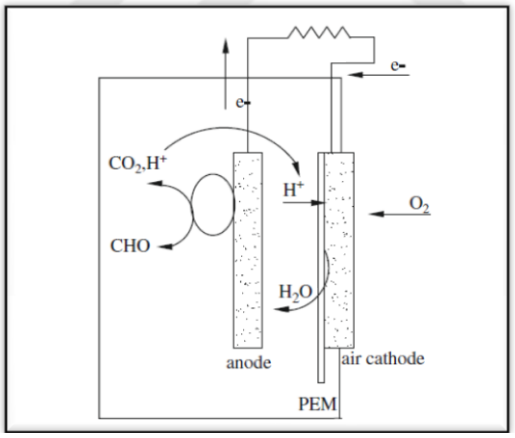
Genel olarak, MYH’ler reaktör bölmelerinin sayısına göre, iki bölmeli, tek bölmeli ve çok bölmeli yani yığın sistemler olarak sınıflandırılabilmektedir.

MYH'ler bir dizi mimari gereksinime göre inşa edilmiştir ve çeşitli MYH türleri genellikle güç çıkışı, kolombik verimliliği, kararlılığı ve uzun ömürlülüğü ile değerlendirilir [20]. Bu iki tasarım dışında MYH tasarımı ve yapısında çeşitli uyarlamalar yapılmaktadır. Farklı tasarım yöntemleri için birçok tek odalı MYH tasarımı mevcuttur. MYH'lerde yüksek güç yoğunluklarını elde etmek için mikroorganizma topluluğunun bileşiminin yanı sıra sistem mimarisidir [15].

Yapılan çalışmalarla dizayn parametre analizleri yapılmaktadır. Optimum koşullardaki ideal MYH tasarımına ulaşılmaya çalışılmaktadır. MYH'ler laboratuvar düzeyinde analiz ve değerlendirme aşamasındadır. MYH'leri diğer atık su arıtma işlemlerine dahil etmek için bazı ustaca tasarımlar geliştirilmiştir. MYH'lerin ticarileştirilmesi uygun bir tasarım, verimli ölçeklendirme, yönetilebilir maliyetler kullanılarak, yüksek performans sağlayarak ve mevcut atık su arıtma tesisleriyle rahatça birleştirilerek elde edilebilir.

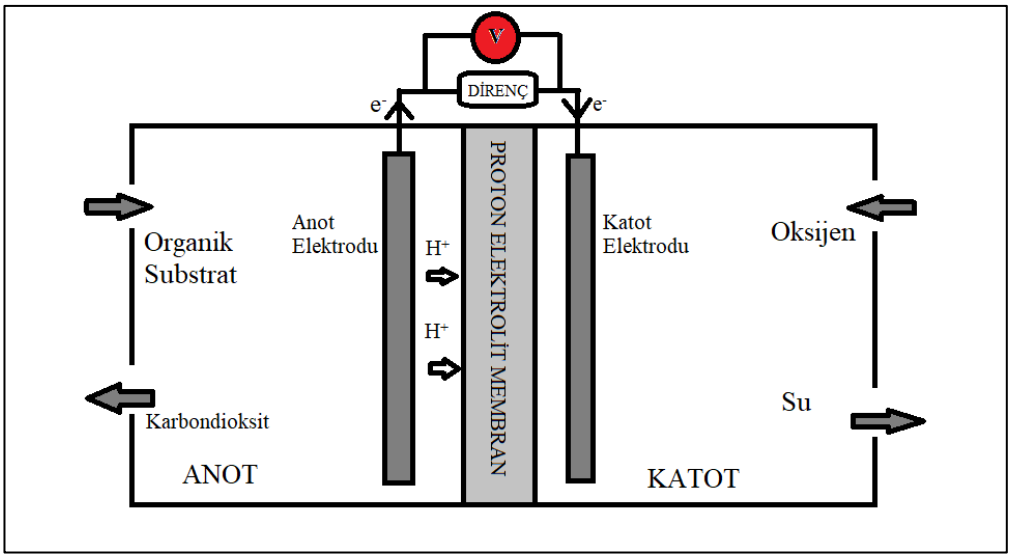
1.3.1.1. İki odalı mikrobiyal yakıt hücresi

MYH'lerde yaygın olarak kullanılan tasarımı ucuz ve kolay kurulabilen "H" tipidir. PEM içeren bir tüp ile bağlanmış iki odadan oluşur. Membran protonların katoda geçmesine izin verirken oksijenin anot bölmesine geçişini engeller. Bölmeler silindirik, dikdörtgen gibi çeşitli pratik şekillerde olabilmektedir. MYH'lerin iki odalı tasarımları (Şekil 1.4.) kesikli besleme modunda veya sürekli besleme modunda çalıştırılabilmektedir [16]. İki bölmeli MYH'ler anot bölmesi ile katot bölmesi birbiriyle kısıtlı şekilde temastadırlar sadece hidrojen iyonlarının katoda geçmesine izin verirken diğer elektron ve anyonların geçişine izin vermemektedir. Aynı zamanda katot bölmesindeki çözünmüş oksijenin de yayılması engellenmektedir. Odalar farklı tipte pratik şekillere sahip olabilmektedir. İki odaya sahip olup katot odasının atmosfere açık olduğu tasarımlar da mevcuttur (Şekil 1.3.). Bu yapılarda herhangi bir katolit söz konusu değildir. PEM'e preslenmiş bir karbon kumaş katodu, anot elektrodu olarak çalışacak bir karbon kağıdı ile birleştirilir. Bu tasarımlara hava-katotlu MYH denilmektedir.



Şekil 1.2. Hava-katotlu MYH örneği

Bu tip MYH'ler enerji üretimi ve atık su arıtımının dışında biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Hücrenin kurulum giderleri ve çalışması için gerekli enerji masrafları fazla olduğundan asıl işlevleri enerji üretimi ve atık su artımıdır [19]. Tek odalı MYH'lere göre ekonomik yükü fazla olması bir dezavantaj olsa da ortaya çıkan güç çıkış değerleri genellikle tek odalı MYH'lere göre yüksektir.



Şekil 1.3. İki odalı MYH örneği

1.3.1.2. Tek odalı mikrobiyal yakıt hücresi

Bu tip MYH tasarımlarında anot ve katot aynı bölmelere yerleştirilmektedir. Her iki elektrot katot odası bulunmadığı için anot bölmesindedir. Tek odalı MYH'ler PEM veya herhangi bir ayırıcı zar içermeyebilirler. Redoks tepkimeleri sonucunda ortaya çıkan elektronlar ve protonlar hücre içerisinde karışık halde bulunur ve ulaşmak istedikleri elektrota ulaşır [21]. Bir diğer tasarım katot odasının duvarının bir tarafında yer alan gözenekli bir katot elektrot, atmosferden gelen oksijen kullanır ve protonların bunlardan geçmesine izin verir. Tek bölmeli MYH'ler daha basit tasarımlar sunar ve daha ucuzdur [22]. İki odalı MYH'ler kesikli veya sürekli modda çalışabilseler bile karmaşık tasarımı nedeniyle ölçeklendirilmelerinde sıkıntılar yaşanmaktadır. Tek odalı MYH'ler daha basit tasarımlara sahiptir ve PEM kullanılmadığı için maliyeti indirgemektedir. Tek odalı MYH'ler katodik odada havalandırma gerekliliği olmadan sadece anodik bir odaya sahiptir [19].

1.3.2. MYH'lerde elektrot malzemeleri

MYH'lerin enerji üretimini optimize etmek için bir alan da elektrot malzemelerinin kendisidir. MYH'lerde elektrot malzemesinin etkili olması için birtakım özelliklere sahip olması gerekir. MYH tasarımında maliyeti düşük tutabilmek için ekonomik olmalı, daha büyük akım alan yoğunluğuna yol açacak şekilde olabildiğince geniş bir

yüzey alanı ile birlikte mekanik olarak kararlı olmalı, elverişli elektron transferi sergilemelidir.

MYH'lerdeki elektrotlar diğer yakıt hücrelerinde olduğu gibi sadece iletken olması yeterli değildir aynı zamanda anot elektrodu bakteriyel biyofilmler için bir destek görevi görür. Bu nedenle mevcut mikroorganizmalarla biyo-uyumlu olması gerekir.

Karbon malzemeler ve aşındırıcı olmayan metaller şu anda MYH konfigürasyonlarında en yaygın kullanılan elektrot malzemeleridir [23]. Karbon bazlı elektrotların kullanımı uzun süredir çalışmalarla kanıtlanmıştır. Karbonun elektron transfer kinetiğindeki yüksek etkinliği nedeniyle analitik ve endüstriyel uygulamalarda kullanımı söz konusudur.

Geniş yüzey alanı güç üretimini olumlu yönde etkilemesinin yanı sıra elektrot malzemelerinin yüzey pürüzlülüğü de güç üretiminde önemli bir rol oynadığı söylenebilir. Walter ve arkadaşları [24] sabit bir hacim odası içinde toplam anot elektrot yüzey alanının arttırılmasının, MYH'nin hacimsel güç yoğunluğunda bir artışa yol açtığını göstermiştir.

Ye ve arkadaşları [25] iki karbon plakanın, 10 nanometre ve 100 nanometre yüzey pürüz büyüklüğünde cilalanıp, 275 saatlik bir deneyden sonra 100 nanometre elektrot yüzeyine sahip hücrenin daha büyük güç yoğunluğuna ulaştığını saptamıştır. Elektrot malzemelerinin yüzey pürüzlülüğünün de MYH'ler için önemli bir parametre olduğu ortaya konmuştur. Anot ve katot elektrotlarının anolit ve katolit üzerindeki elektron ve protonları tutup iletebilmesi çok önemlidir. Medyatör ilave edilmemiş hücreler üzerine maliyeti düşürmek üzere çalışmalar yapılmaktadır. Anot elektrodu üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan protonların PEM'e kadar olan yolculuğu hücrenin verimini etkilemektedir. Bu nedenle kurulan hücrelerde anot elektrodu, membran ve katot elektrodu üçlüsü birbirine en yakın şekilde dizayn edilmektedir.

1.3.2.1. MYH'lerde anot malzemeleri

Anot elektrodu malzemesi MYH'lerin performansını etkileyen önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir. Bir anot malzemesinin gereksinimleri; iyi bir iletken

olması, yüksek elektriksel ve mekanik stabiliteye sahip olması, aşınmayan bir malzeme olması, aktif yüzey alanı büyük olması (hacim başına alan), biyouyumlu olması, mümkünse gözenekli olması, ucuz ve kolay yapımı olması ve ölçeklendirilebilir olmasıdır [27]. Bakteriler tarafından üretilen elektronların, malzemenin yüzeyinden akması gerekmektedir. Küçük bir iç direnç dahi güç çıkışını büyük ölçüde azaltabilir. Bu nedenle, elektriksel olarak iletken olan malzemeler tercih edilmektedir, aynı zamanda birçok metal gibi korozif olmamalıdır. Bakterilerin malzemeye bağlanabilme özelliği ayrı bir parametredir. Bu nedenle, karbon içerikli malzemeler anot elektrodu için birçok gereksinimi karşıladığı halde paslanmaz çelik gibi bazı malzemelerin büyük güç üretimi sağlayamadığı görülmektedir [2]. Elektrot malzemesine eklenen malzemeler, katalizörler veya kaplamalar, bakterilerin elektronları ne kadar tutabildiği ve aktardığı konusunda incelenmektedir [26].

Anot elektrot olarak karbon içerikli malzemeler MYH'lerde güç çıkışının arttığını gösteren uygulanan en iyi malzemelerdir. Karbon kağıdı, karbon bezi, karbon fırçası ve karbon keçesi, karbon fırça gibi geleneksel karbon malzemeler ve karbon nanotüpleri, karbon nano lifleri ve grafen gibi geleneksel olmayan karbon malzemeler MYH'lerde sıkça kullanılmaktadır [27].

Karbon malzemelerin dışında titanyum, altın gibi malzemeler ile çalışmalar yapılmaktadır. Karbon içerikli malzemelerin güç çıkışları diğer metal anot elektrotlarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [28].

Araştırmacılar, kimyasal katalizörleri karbon içerikli elektrotların üzerine kaplama yoluyla anot malzemeleri geliştirmiştir. Park ve Zeikus [29] mangan modifiyeli kaolin elektrotları kullanarak 788 mW/m^2 güç çıkışı gözlemlemiştir. Anot elektrodunun yüzeyinin arttırılması, daha büyük bir akım yoğunluğuna ve daha büyük bir biyofilm yüzeyini oluşmasına sebep olmaktadır. Bu yüzeyin belli bir sınırı olmaktadır, küçük gözenekler ölmüş bakteriler tarafından tıkanabilmektedir. Bu durum elektrodun aktif alanını daraltarak güç çıkışını düşürebilmektedir [14].

Anot elektrodunun geniş yüzeye sahip olması güç çıkışını arttırmaktadır. Ancak geniş yüzey alanına sahip ve iletken bütün malzemeler bakterilerin çoğalması ve yarı tepkimesini gerçekleştirmesi için uygun değildir. Karbon fırçalar geniş yüzey alanı

ve dallanmalarıyla bakterilerin tutunma sayısını artırır ve aktivasyonu artırır. Karbon fırçalar yaygın olarak kullanılan diğer anot elektrot malzemeleridir [30].

1.3.2.2. MYH'lerde katot malzemeleri ve oksijen alıcısı

Katot elektrodu materyali hücrenin verimi açısından önemli bir bileşendir ve üzerinde gerçekleşen yarı tepkimenin potansiyelinin verimliliği çok kritik olarak kabul edilmektedir. Karbon kağıdı, karbon bezi gibi karbon içerikli malzemelere modifiye edilmiş platin (Pt) katalizörü katot elektrodu olarak en yaygın malzemelerin başında gelmektedir. Pt katot elektrodunda oksijenin hidrojen ile tepkimesi sırasında aktivasyon enerjisini düşürüp reaksiyon hızını artırmaktadır. Pt'nin yüksek maliyeti katot elektrotta uygulanamamasının önündeki en büyük engeldir [31]. Bu maliyeti azaltmanın yollarından biri de kaplanan yüzeyin miktarı 0,1 mg/cm'ye kadar düşürülebilir [32].

MYH'lerde katot elektrodu olarak olarak Pt bazlı olmayan başka katalizör çalışmaları da yapılmaktadır. Karbon-azot alaşımların ve metal karbürlerin katot elektrodu olarak kullanıldığı çalışmalar yapılmakta olup olumlu sonuçlar verdiği gözlemlenmektedir [26].

MYH'lerde kullanılan en uygun elektron alıcısı yüksek oksidasyon potansiyeli, erişebilirliği, düşük maliyet ve sürdürülebilirliğinden dolayı oksijendir. Oksijen doğrudan havadan veya sıvı ortamda çözünmüş olarak kullanılır. Ancak katot elektrotta katalizör kullanılmadığı zamanlarda oksijenin elektron alma verimi oldukça düşer. MYH çalışmalarında en fazla kullanılan diğer bir elektron alıcı demir (III) siyanürdür [29]. Demir (III) siyanürün en büyük avantajı katotta elektron alıcı olarak kullanıldığında açık devre potansiyeline (ADV) yakın bir pil voltajı elde edilmesini olanak sağlar. En büyük dezavantajı ise, indirgendiğinde tekrar yükseltgenmesi zor olduğu için devamlı yenilenme gereksinimidir [14].

Katot elektrotunda kullanılan katalizör ve elektron alıcılarının MYH tasarımlarında kullanılması zorunlu değildir. Bu malzemeler tükendikçe yanilenme ihtiyacı duyulmaktadır ve sürekli ihtiyaç duyulması nedeniyle genellikle pahalıdır. Katot odasında katalizörlerin yol açtığı maliyetlerden kaçınmak için katalizörlerin yerine katot odasındaki indirgenme yarı reaksiyonuna yardım edebilecek ve geliştirebilecek

mikroorganizmalar üzerine çalışılmaktadır. Bu sistem biyo-katot olarak bilinmektedir ve aerobik ve anaerobik olmak üzere iki tipte çalışılmaktadır. Burada kullanılan mikroorganizmaların en önemli görevi anottan gelen hidrojen iyonlarının indirgenmesi için ihtiyaç duyulan maddeyi sentezleyebilmeleridir. Normal Pt gibi katalizörlerde kullanılırken katot odasına oksijen beslemesi yapılması gerekmektedir. Biyo-katot hücrelerinde amaç bu oksijen beslemesinin gerektirdiği maliyeti azaltmaktır. *Thiobacillus ferrooxidans* aerobik biyokatot hücrelerde kullanılabilecek bir mikroorganizmadır katot odaında ferrik iyonlarını ürettikleri gözlemlenmiştir. *Geobacter metallireducens* anaerobik biyokatotlarda kullanılabilecek mikroorganizmalara örnektir ve amonyağı okside etme ve nitratı azaltma yeteneği vardır [13].

1.3.3. MYH'lerde membran uygulamaları

MYH'leri oluşturan üç önemli eleman vardır, bunlar anot, katot ve elektrolit kısmıdır, elektrolit MYH'lerde genellikle proton elektroliti membranlardır [30]. Proton iletken membran olarak perflorosülfonatlı polimerler (proton elektrolit membran) kullanılır. MYH'lerde elektrolit diğer yakıt hücrelerinde olduğu gibi çok kritik bir bileşendir.

Tek odalı MHY'lerde membransız çalışabilirken iki odalı MYH'lerde kullanılması kaçınılmazdır. Membran kullanılmasının en büyük avantajlarından biri anot ve katot odasının birbirinden ayrılması ve kullanılan bu seçici geçirgen zarlar, protonlar harici başka maddeleri ve elektronları anot odasından katot odasına salmamasıdır. Bunun dışında substrat akışını anottan katoda düşürmek ve oksijenin anodik odaya geri yayılmasını en aza indirmek için, kolombik verimliliğini arttırmak ve çalışılan süre içerisinde verimli ve sürdürülebilir bir operasyon sağlamak membran kullanılan sistemlerin avantajlarındandır [33].

Membransız MYH'lerde oda içerisindeki sıvı protonları kendi iletmektedir. Membransız çalışılan sistemlerde kolombik verimlilik, membranlı çalışılan sistemlere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Liu ve Logan (2004) tarafından enerji üretimini arttırma ve membran maliyetini kaldırma amaçlı membransız MHY çalışmalar yapıldı. Membransız MYH'ler için %20 kolombik verimlilik ve membranlı MYH için %28 kolombik verimlilik bildirmişlerdir.

En yaygın kullanılan PEM, protonların yüksek derecedeki seçici geçirgenliği nedeniyle Nafyon®'dur. MYH'lerin zorluklarından biri de membranların yüksek maliyetli olmasıdır. Performansı yüksek olan Nafyon membranlara alternatif çalışmalar yapılmaktadır. Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon membranları, sülfonatlanmış polieter eter keton membranı, anyon ve katyon değişim membranları, bipolar membran, ileri osmoz membranı gibi çeşitli polimerik membranlar MYH proseslerinde kullanılmak üzere çalışılmaktadır.

Proton elektrolit membran sistemi MYH tasarımlarının iç direncini ve konsantrasyon polarizasyon kaybını etkiler. Bu durum doğrudan MYH'nin güç çıkışını etkiler. Nafyon® membranlar protonların yüksek derecede seçici geçirgenliği nedeniyle en yaygın olanıdır. MYH'ler temel olarak sadece hidrojen iyonlarına (protona) özel değil diğer katyonlar için de seçici geçirgen özelliği vardır. MYH operasyonları boyunca diğer katyonların hareketlerinin yan etkileri PEM sistemlerinde çok önemlidir. Nafion® membran tarafından hidrojen iyonları haricinde diğer katyon türleri taşınması gerçekleşebilir. Örnek olarak Na^+, K^+, NH_3^+, Ca^+ ve Mg^+ konsantrasyonlarının anolit ve katolit içerisindeki miktarı bu durumu önemli derecede etkilemektedir [19].

PEM yüzey alanının hücrenin hacmine oranı MYH verimi için önemlidir. Güç çıkışı kritik bir eşiğin altındaysa, PEM yüzey alanı yüksek güç çıkışı üzerinde bir etkiye sahiptir. MYH'nin iç direnci PEM yüzey alanının artmasıyla azalır [34].

Min ve diğ. (2005) anota *Geobacter metallireducens* ile aşılanmış bir MYH'de bir PEM ve tuz köprüsünün performansını inceledi. Tuz köprüsünün kullanıldığı MYH'de Nafyon kullanılan MHY'ye göre daha düşük güç yoğunluğu elde edilmiştir ve değer 2 mW/m^2 olarak kaydedilmiştir.

Grzebyk ve Pozniak (2005) 1,2-dikloreoetan ile klorosülfonik asit çözeltisi içinde sülfonasyonuyla polietilen/poli(stiren-ko-divinilbene) PEM geliştirmiştir. Nafyona® alternatif olacak şekilde tasarlanan bu membranların MYH performansı daha küşük olarak görülmüştür.

Choi ve arkadaşları (2012) Nafyon-212® kullanarak kurdukları MYH'de anot elektrodu olarak karbon kağıdı, katot elektrodu Pt bazlı grafit kullanmışlardır. Anot

odasına Shewanella aşılayarak kurdukları düzenekte 100 mW/m^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir.

1.3.4. MYH'lerde mikroorganizmalar

Mikroorganizmalar MYH'lerin en temel yapı taşıdır, diğer yakıt hücreleri sınıflandırılırken kullanılan elktrolite göre isimlendirilirler. Biyo-katalizör olarak kullanılan mikroorganizmalar (bakteri, maya vb.) bu sistemlerin MYH ismini almasında başrol oynamıştır. MYH'lerde ilk olarak kullanılan kültürler *E.coli, P. vulgaris* ve *S.cerevisiae'*dir. MYH'lerde kullanılacak bakterilerin kullandığı substratı parçalayarak elektron açığa çıkarması beklenmektedir. Bu tip bakterilere ekzoelektrojen denilmektedir. En çok kullanılanları arasında *Shewanella* ve *Geobacter* türleri yer almaktadır. Mikrobiyal yakıt hücrelerinde bakteri kullanımı sırasında eğer bir atıksu arıtımı söz konusu değilse substrat olarak çeşitli çözeltiler kullanılabilir. *Shewanella* kullanılan çalışmalarda glikoz, asetik asit, gliserol çözeltileri yakıt olarak kullanılabilmektedir.

Pandit ve diğ. (2014) Anot bölmesinde biyokatalizör olarak *Shewanella putrefaciens* kullanarak tek odalı bir MYH sistemi kurdular. Anolit olarak laktat bazlı bir çözelti kullandılar ve farklı minerallerle beslediler. Tampon çözelti ile pH değerini 7'ye sabitlediler. Güç çıkışını anodik hacme göre normalize ederek 4,92 W/m^3 güç yoğunluğu elde ettiler [38].

MYH'lerde bakteriler monokültür (*Geobacter sulfurreducens, Shewanella oneidensis, Lactococcus lactis, Lysinibacillus sphaericus*) veya çok kültürlü şekilde aşılanabilmektedir [39].

MYH'lere mikroorganizma ekilmesi her zaman zorunlu değildir, atıksu kullanılan MYH'lerde atıksuyun içerisindeki ekzoelektrojenlerin çoğalması için gerekli besiyeri eklenmesi yeterli olmaktadır.

1.3.5. MYH'lerde mikrobiyal elektron taşınma yöntemleri

MYH'lerde anot odasında substratın karbondioksite oksitlenmesiyle açığa çıkan elektronların anot elektroduna ulaşması bazı durumlarda yavaş veya düşük seviyede gerçekleşmektedir. Elektronların anoda transferi için bilinen 3 farklı mekanizma

vardır. Birinci mekanizma bakterilerin elektrot üzerine biyofilm oluşturduğu durumdur, burada açığa çıkan elektronlar elektrodun üzerinde doğrudan c-tipi sitokromlar gibi taşıyıcı proteinlerle transfer edilir ve katoda doğru yola çıkar. İkincisi doğrudan transferdir, elektronlar *Shewanella oneidensis* vb. bakterilerde olduğu gibi iletken pililer (nanoteller) ile anoda doğrudan iletilmektedir [40]. Üçüncüsü açığa çıkan elektronların mediyatör adı verilen elektron taşıyıcılarla iletilmesidir. Elektron taşıyıcı mediyatörler elektronları indirgenen hücre bileşeninden alır ve abiotik olarak anoda transfer eder. Yükseltgenen medyatörler sonraki aşamalarda yinelenen indirgenme ve yükseltgenme döngülerinde kullanılabilir [2].

1.3.6. Mikroorganizma besini: yakıt

MYH'lerde mikroorganizmaların kullanılması sebebiyle diğer bir önemli konu ise substrattır ve elektrik üretimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu hücrelerde biyoelektrik üretimi için geniş bir substrat seçeneği vardır. Kullanılan yakıtlar (substrat) sadece anot elektrodu biyofilm tabakasındaki bakteri popülasyonunu değil, MYH'nin güç çıkışı ve kolombik verimliliği ile birlikte performansını da etkiler [41].

Asetat normal koşullarda mikrobiyal diğer dönüşümlere, yani fermantasyon ve metajenizasyon gibi biyoreaksiyonlara cevap vermediği için MYH'lerde sıkça kullanılan bir karbon kaynağıdır. Asetatın bir diğer özelliği ise birçok metabolik reaksiyonun son ürünüdür [42].

MYH'lerde yaygın olarak kullanılan bir diğer yakıt glikozdur. Catal ve diğ. (2008) tarafından MYH'lerde asetatın yakıt olarak glikozdan enerjiye dönüşüm verimliliğinin daha iyi olduğu ortaya koyuldu [43].

MYH'lerde partiküllü substratlar yakıt olarak kullanılabilmektedirler, örnek olarak kitin ve selüloz biyopolimerik kaynaklar olarak elektrik üretimi için kolay ve ucuz bulunabilmektedir. Bu bileşikler endüstriyel ve belediye atık sularındaki organik maddenin temel bileşenidirler [44].

MYH'lerde içeriğinde kesin komposizyona sahip kimyasal ve sentetik atıksular da kullanılabilmektedir. Biyoelektrik üretimi yapılırken aynı zamanda atıksuyu işleyebilir ve arıtımını gerçekleştirebilmektedir. Bira fabrikalarından alınan atıksu düşük gücü sebebiyle susbtrat olarak kullanılmaktadır [45].

Lu ve diğ. (2017) 10L hacimli iki tane seri bağlı MYH sistemi geliştirdiler. Bira atıksuyu ile 325 gün sürekli olarak çalışan sistemde en yüksek KOİ giderim oranı %94,6 ve en yüksek güç yoğunluğu 3,35 mW/m^3 olarak kaydedilmiştir.

Lu ve diğ. (2009) tarafından 4900 mg/L KOİ içeren nişasta işleme atıksuyu ile bir MYH sistemi geliştirilmiştir. En yüksek ADV'yi 490,8 mV olarak ve en yüksek güç yoğunluğunu 239,4 mW/m^2 kaydedilmiştir [46].

Zhang ve diğ. (2008), belediye sızıntı suları ile yukarı akışlı hava-katotlu MYH ile 50 saat süre çalışma yapmışlardır ve hücrede 41 A/m^3 akım yoğunluğunda en yüksek 12,8 W/m^3 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır [47].

Ren ve diğ. (2008) tarafından iki odalı MYH'de anot elektrodunda biyofilm oluşturularakyapılan çalışmada substrat olarak karboksimetil selüloz kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda en yüksek güç yoğunluğu 153 mW/m^2 olarak gözlemlenmiştir [48].

1.3.7. MYH'leri etkileyen faktörler

Yakıt hücreleri kompleks yapısı gereği birçok farklı sınırlayıcı faktörü vardır. Yakıt hücrelerinde elektrokimyasal olarak modelleme yapılarak teorik ADV bulunabilir. Fakat bu teorik değere ulaşılması söz konusu değildir. Ohmik, aktivasyon, kütle transfer kayıplarının ve MYH'lerde katalizör olarak mikroorganizmaların kullanılması sınırlayıcı faktörlerin sayısını etkilemektedir. Anot ve katot elektrot malzemeleri ve bu malzemlerin iletkenlikleri doğrudan ohmik polarizasyonu etkiler. Teorik değerlerden gerçek değerlere uaşabileceğimiz polarizasyon eşitliği denklem 2.3'te gösterilmiştir [49].

$$V=V_{ADV}-V_{Ohmik}-V_{Aktivasyon}-V_{Kütle} \quad (2.3)$$

MYH'lerin sınırlayıcı faktörleri arasında malzememelerin yüksek maliyeti (özellikle elektrot ve PEM), düşük güç yoğunluğu ve ömürlerinin sınırlı olması belirtilmektedir [50]. Güç çıkışını sınırlayan temel faktör anot için elektron transfer hızı ve kullanılan anot malzemesinin elektrokimyasal özellikleridir [35]. Ayrıca MYH'lerde oluşmakta olan iç direncin ana kaynağının PEM'lerden kaynaklandığı belirlenmiştir [51]. MYH'lerin güç çıktılarında birçok sınırlayıcı ve artırıcı faktör vardır.

Şu anda MYH teknolojilerinin güç çıkışını sınırlayan temel faktör, anot için elektron transfer hızı ve malzemenin elektrokimyasal özellikleridir. Ayrıca, PEM'in, MYH'lerin iç direnç (Rin) ana kaynağı olduğu gösterilmiştir. Bu sınırlayıcı faktörlerin ışığında, MYH'ler şu anda teorik güç çıktılarını elde edememektedir ve bu nedenle bu teknolojinin endüstriye uygulanması henüz mümkün değildir.

1.3.7.1. Karıştırma

MYH'lerde yapılan sürekli akışkan yapılan sistemlerde güç performansının arttığı gösterilmektedir. Atıksu arıtımı gibi büyük ölçekli uygulamalara odaklanan çalışmalarda sürekli akışkan veya sürekli karıştırmalı MYH'lerde iç direncin düştüğü ve ohmik kayıpların azaldığı gözlemlenmiştir. Anot odasının sürekli karıştırılması mikroorganizmaların elektronları elektroda iletmesini hızlandırmış aynı zamanda katyonların kütle transferini hızlandırmaktadır. Fakat yüksek hızlara çıkılması mikroorganizmaların stabilitesini bozmakta ve membran üzerindeki basıncın artması ile zarar verilebildiği gözlemlenmektedir. Raman ve diğ. (2012) tarafından foto-MYH'lerin anot odasına 100, 250, 380 rpm hızlarında karıştırak çalışmalar yapılmıştır. Anot odasında 380 rpm ile karıştırma yapılan MYH'de diğer hızlara oranla daha büyük sonuç elde edilmiş ve en yüksek güç yoğunluğu 1.82 mW/m^2 olarak belirtilmiştir.

Bununla beraber küçük ölçekli sistemlerde karıştırıcıya harcanan güç miktarının MYH'den elde edilen güç yoğunluğundan yüksek olması sorun olmaktadır. Fakat karıştıma hızı stratejilerinin büyük ölçekli MYH'lere uyarlanması sırasında bu gücün göz ardı edilebilecek küçüklükte olmaktadır [52].

1.3.7.2. Sıcaklık

MYH'ler mikrobiyal doğası gereği bakterilerin çalışma sıcaklığına bağlı olarak çalışmaktadırlar. Sıcaklığın, MYH performans KOİ giderimi ve enerji üretimi için önemli bir parametre olduğu belirtilmektedir. Sıcaklıktaki değişim mikrobiyal aksiyonları ve mikrobiyal dağılımı etkileyebildiği gibi, sistemdeki reaksiyon kinetiğini, kütle transfer hızını, anolitin iletkenliğini, elektrokimyasal termodinamiğini, elektrot potansiyellerini etkileyebilmektedir. Çeşitli mikrobiyal türlerin farklı uygun sıcaklıklara sahip olduğu belirtilmiştir [53]. Sıcaklık artışı ile güç çıkışında ve KOİ gideriminde bir gelişme olduğu tespit edilmiştir. Bu güç çıkışındaki yükseliş, mikrobiyal metobolizmadan, membran geçirgenliğindeki bir iyileşmeden veya anolit çözeltisinin daha yüksek iletkenliği nedeniyle ohmik direnç düşüşüne bağlanabilir. MYH'de membran geçirgenliğinin sıcaklığa etkisinin çok az olduğu gösterilmiştir. Anolitin iyonik iletkenliğin sıcaklığın artışıyla artması ohmik direncin doğrusal olarak azalmasına sebep olmaktadır [54]. Sıcaklığın MYH'deki güç yoğunluğu üzerindeki etkisinde gözlenen en büyük rol mikrobiyal aktivitenin artmasından kaynaklanmaktadır [55]. Sıcaklıktaki artış anodun biyokatalitik etkinliğini etkileyen elektrot üzerinde oluşan biyofilm tabakasındaki oluşumu kısa süreliğine hızlandırmıştır ve dolayısıyla yüksek performans göstermesine neden olmuştur [56]. Biyofilmlerin oluşmasında ve biyokatalitik özelliklerini serileyebilecekleri sıcaklıklar 30-45° C olarak gösterilmiştir. Biyofilmler geliştikten sonra mikrobiyal türler kendi metabolizmalarını farklı sıcaklıkta düzeneleyebilmişlerdir. Biyofilmlerin oluşumunun hızlanması diğer sıcaklıkla azalan parametreler göz önüne alındığında güç çıkışını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Aktivasyonun azalması sonucu kütle transferinin yetersiz kalma durumu söz konusu olabilmektedir. Genellikle MYH'lerin 45° C'e ve üzerinde etkilerini kaybettikleri gözlemlenmiştir. Kompleks yapıları gereği bir parametrenin artışı diğer bir parametreyi etkileyebilmektedir [57].

1.3.7.3. Medyatör

Anotta serbest kalan elektronların elektroda transfer hızı MYH'lerin güç çıkışını etkiledikleri bilinmektedir. MYH'lerde elektron transferini kendiliğinden gerçekleştiremeyen (çok düşük hızda gerçekleştiren) mikroorganizma çeşitleri

mevcuttur. Elektron transfer yollarına bakıldığında Shewanella ve Geobacter gibi türlerin doğrudan elektronları transfer edebildiği bilinmektedir. Diğer spesifik türlerde bunun dolaylı olarak yapılması gerekmektedir. Bu nedenle birçok yapay elektron transer mekanizması geliştirilmiş kullanılan medyatörlerle MYH'lerin güç yoğunluklarında artış gözlemlenmiştir [58].

Haberman ve Pommer (1991) tarafından çözünebilir medyatörler aracılığıyla elektronlarını dolaylı yoldan ileten transferini sağlayan spesifik bakterilerin elktronlarını iletebilmeleri için elektron transfer mekanizması oluşturulmuştur. Yaptıkları çalışmada redoks medyatör olarak sülfat/sülfit kullanmışlardır.

MYH'lerde evsel atıksuların kullanılmaya başladığı dönemden itibaren, MYH tasarımlarında redoks medyatörlerinin önemli bir bileşen olmadığı keşfedilmiştir ve pahalı arabulucu maddelere ihtiyaç duyulmadan geliştirilmesi yolu izlenmektedir [60].

1.3.7.4. pH etkisi

MYH performansındaki bir diğer önemli parametre anot odasının pH'ıdır. Mikrobiyal türlerin aktivitesini gerçekleştirebilceği optimum koşullar aranırken pH önemli etkenlerden biri olmaktadır. Anotta aşırı asidik veya bazik ortamın mikroorganizmaların yapılarına zarar verebileceği bilinmektedir. pH'ın aşırı alkali ve ya asidik olmadığı anot ortamlarında çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Çoğu MYH çalışmasında, anolit pH'ının, elektrik çıktısının nötr koşullar altında en uygun olacağı varsayımıyla aktif olarak nötr tutulması dikkat çekicidir [34].

He ve diğ. (2008) tarafından düşük pH'ın (5-6) daha düşük elektrik üretimi ile sonuçlandığı görülmüştür. MYH'deki düşük pH, elektrojenik bakterilerin aktivitesini inhibe etmiş olabilmektedir [60].

Gil ve diğ. (2003) pH değerini 6,7 olarak sabitleyerek 4,41 W/m^3 güç yoğunluğu elde ederken pH'ı biraz alkali duruma çektiklerinde bu değer 3,55 W/m^3'e kadar düşmüştür. pH'ı tekrardan 7 değerine çektiklerinde ise 6,53 W/m^3 değerine ulaşmışlardır [62].

1.3.7.5. Substrat iletkenliği

Anolitin iyonik iletkenliği MHY'lerde araştırılmış güçlü bir şekilde iç direncin azalmasında ve kütle transferinin hızlanması konusunda önemli bir parametre olduğu ortaya konmuştur [63]. Anolit iletkenliğinin veya iyonik kuvvetin arttırılması MYH'lerin güç yoğunluğunun artmasına neden olabileceğini gösterilmiştir [64].

Logan ve Rabaey (2012) tarafından MYH'lerin güç yoğunluklarının 20 mS/cm yüksek iletkenliklere kadar artırılabileceği ortaya konmuştur. Bu değerden sonra iyonik yükü arttırmak, bakterilerin karşılayabileceği tuz toleransını büyük ölçüde değiştirebileceğinden MYH performansını her zaman arttırmaz [65].

Lefebvre ve diğerleri (2012), 100 mM'den 400 mM'ye kadar NaCl ilavesi ile MYH performanslarını izlediler. Tek odalı MYH kullanılarak karışık kültür aşılanmış 20 g/L (342 mM)' ye kadar güç yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir [66].

Li ve diğerleri (2013), NaCL (0-150 mM) ilavesinin MYH'lerde gıda atıkları sızıntı suyu üzerindeki etkisini incelemiş, 100 mM ilave edilen çalışmada en yüksek güç yoğunluğu 1 W/m^3 ve en düşük iç direç değerini bildirmişlerdir [67].

1.3.7.6. İç direnç

İç direnç hem elektrotlar arasındaki elektrolit direncine hem de membran direncine bağlıdır. Nafyon® membranlar en düşük iç dirence sahip membranlardır. Anot elektrodu, katot elektrodu ve membranın birbirine en yakın olduğu durumlarda minimum iç direnç değerleri görülmektedir. Bu sebeple MYH'lerde katot elektodu ve membranın birbiriyle bitişik şekilde çalışılmış tasarımlar mevcuttur. Protonların iletilmesi ile ilgili kayıpların engellenmesi için uygun karıştırma hızları belirlenerek bu sorunu ihmal edilebilir değerlere düşürülmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [62].

1.3.8. MYH'lerde atıksu uygulamaları

Atıksuların su, enerji ve bitki gübreleme için kullanılan kaynaklardan biri olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte hali hazırda kullanılan atık su arıtma teknolojileri bu dönüşüm hedeflerine tam olarak ulaşamadıkları için birçok

sınırlamaya sahiptir. Örnek olarak geleneksel aerobik aktif çamur arıtma sistemleri yoğun enerji ihtiyacı, büyük miktarlarda artık oluşumu ve atık sularda mevcut potansiyel kaynakların geri kazanılamaması gibi sonuçlara sahiptir. Amerika Birleşik Devletleri'nde aerobik aktif çamur arıtma işlemi kullanan tipik bir evsel atıksu arıtma tesisi için yaklaşık 0,5 kWh/m^3 gereklidir [68]. Anaerobik sindirim (AS), genellikle atık suyu bir enerji kaynağı olarak kullanan çok önemli bir teknoloji olarak kabul edilir ve organik içeriği etkili bir şekilde elektriğe dönüştürülebilen metan (CH_4) gazına dönüştürebilir [69].

Atıksu odaklı proseslerde temel olarak atık substratın önemli ölçüde uzaklaştırılması istenmektedir. Aerobik arıtma proseslerinde mevcut kilogram karbonhidrat başına oksidasyon için 1 kWh enerji gereklidir. Evsel bir atıksuyun arıtılması, m^3 başına 0,5 kWh bir havalandırma enerji maliyetini temsil etmektedir. Bu yüksek maliyetleri girilmesi amaçlı özellikle yüksek güçlü atıksular için çeşitli teknolojiler geliştirilmektedir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı konsantre endüstriyel atık su arıtılırken metanın üretildiği yukarı akışlı anaerobik çamur reaktörüdür. Bu reaktörlerde sindirilebilir atık sular kullanılarak günde m^3 reaktör başına 10-20 kg KOİ giderme hızında %35 oranında elektrik verimliliği, 0,5-1 kW/m^3 (metanın yanma reaksiyonu ile) elde edilmiştir. Bu verim temel olarak biyogazın yanması sırasında ortaya çıkan enerji kayıpları ile belirlenmektedir. Metan gazını şu anda mevcut olan bu yöntemlerden daha verimli bir şekilde oksitleyebilen kimyasal yakıt hücrelerinin geliştirilmesi öngörülmektedir.

KOİ atıksulardaki yükseltgenebilir kirletici maddelerin kimyasal yolla oksitlenmeleri için gerekli oksijen miktarıdır. Evsel ve endüstriyel atıksuların (özellikle endüstriyel) kirlilik derecesini belirlemede kullanılan en önemli parametrelerden biri KOİ'dir. Biyolojik oksijen ihtiyacından (BOİ) farklı olarak organik maddenin biyokimyasal reaksiyonlarla değil redoks reaksiyonlarıyla oksitlenmesi esasına dayanır. Oksidasyon ortamında karbonlu organik maddeler karbondioksit ve su; azotlu organik maddeler ise amonyak haline dönüşür. Elektron transferinin olmadığı reaksiyonlara giren maddelerin KOİ' sinden söz edilemez. KOİ giderimi atıksu arıtımında en önemli parametredir. MYH'lerin atıksu artımı sırasında performansının incelendiği en önemli parametredir. Bunun dışında BOİ, UYA bakılabilmektedir [2].

MYH'lerin diğer yakıt hücrelerine kıyasla güç yoğunluğu oldukça düşük olsa, güvenli substratlar açısından çok yönlülük bu teknolojinin önemli bir varlığıdır.

Genel olarak yüksek oranlı anaerobik sindirim yoluyla biyokütleden enerji geri kazanımı için yapılan sermaye harcaması MW başına 1 milyon $ düzeyindedir. Bu miktarlar, fosil yakıttan geleneksel yanma prosesleri, rüzgar türbinleri ve kimyasal yakıt hücreleri tarafından enerji üretimi için de geçerlidir. Tüm bu süreçler rekabetçi biralan yaratmaktadır. Mikrobiyal yakıt hücreleri ile daha ucuz ve pratik yollu sistemler geliştririlmeye odaklanılmıştır [14].

MYH proseslerinde atıksu arıtımı düşüncesi ilk olarak 20. yüzyılın sonlarında düşünülmüştür [59]. He ve diğ., (2017) MYH'lerin belediyesel, tarımsal ve endüstriyel alanlarında çeşitli atık su arıtımı için umut verici bir teknoloji olduğunu göstermiştir [70]. Verimli bir arıtma sistemi için yüksek operasyonel sürdürülebilirlik ve aynı zamanda düşük maliyetli olduğu ortaya konmuştur. MYH'lerde atıksu arıtımı sırasında biyo-elektrokimyasal olarak aktif bakterilerin büyümesi artırabilir, böylece iyi çalışma stabilitesine sahip olduklarını doğrularlar. KOİ'nin giderimi bazı çalışmalarda %90'a kadar çıkabilmektedir ve %80'e kadar yüksek bir kolombik veimler görülebilmektedir [71]. Anaerobik sindirim atıksu arıtım yöntemi ekonomik olaması nedeniyle doğal ve yeşil bir teknoloji olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte anaerobik atık su arıtımında bazı engeller vardır [72]. Temel olarak baz alındığında anaerobik arıtma sistemi ve MYH'ler temiz enerji üretebilen farklı arıtma teknolojileridir. MYH'lerde yatırım maliyetleri yüksek olduğundan dolayı biyoenerji dönüşüm verimi sınırlıdır. Fakat atıksu arıtma kapasitesi anaerobik sindirim sistemlerine göre daha verimli olduğu belirtilmektedir. Anaerobik sindirim ile karşılaştırılma yapıldığında, MYH prosesleri anaerobik sindirimin genellikle işlevsiz kaldığı, 20°C gibi sıcaklıkların altında düşük konsantrasyonlu substratın arıtılması uygulanabilirliği gibi kendine özgü avantajlara sahiptir. Atıksu içerisindeki asetat ve butirat gibi UYA'lar düşük konsantrasyon içerdiği durumlarlarda bile MYH'ler tarafından etkili bir şekilde bozunabilir. Anaerobik sindirime bakıldığında UYA'lar metabolik ürünlerdir ve birikim durumunda arıtım süreci üzerinde pasif bir etkiye sebep olmaktadırlar [73].

MYH'ler atıksu arıtımı proseslerinde atıktan enerjiyi geri kazanabilmektedir ve aşırı çamur üretimini azaltmaktadırlar. Atıksu arıtımı sırasında MYH'lerin performansını etkileyen en büyük faktörlerden biri membrandaki kirlenmedir. Membranların maliyetli olması belirtilmektedir. Bu biyolojik kirlenmeden protonların kütle transferini kesintiye uğratması nedeniyle MYH performansında düşüşe yol açmaktadır [74]. Zhang ve diğ., (2016) tarafından membransız iki odalı MYH'lerin atık su arıtma proselerinde biyolojik kirlenmenin olmaması ile kütle transferini hızlandırması, kurulum maliyetinin azalması gerekçeleriyle araştırmalar yapılmıştır. İki oda arasında bir iyonik zarın (membranın) eksikliği anot ve katodun her tarafında elektrolitlerin karışık halde bulunmasına sebep olmakta ve kolombik verimi düşürerek düşük güç yoğunluğuna neden olmaktadır [75] .

MYH teknolojisinde iki odalı, tek odalı, hava katotlu, silindirik reaktörler, borulu sistem, yığın MYH'ler konfigurasyonları mevcut iken anaerobik sindirim proseslerinde yukarı akışlı anaerobik çamur örtüsü reaktörü, genişletilmiş granül çamur yatağı ve iç sirkülatör reaktörler kullanılmaktadır. AS prosesinde yaklaşık 30°C'de hem yüksek hem de düşük konsantrasyonlu KOİ değerleri için uygulama yapabilir. MYH'ler 20 °C' nin altındaki sıcaklıklarda bile glikoz, sükroz veya asetat içeren biyokütlelerde kullanılabilir. Güç çıkış yoğunluğu olarak AS ve MYH'leri karşılaştırdığımızda AS proseslerinde Metan veya hidrojen gazları üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu dönüşüm sonunda gazların yakılması ile enerji üretilebilmekte ve ortaya çıkan kayıplar yüksek olmaktadır. MYH'lerde ise kimyasal enerjinin ısı enerjisine devreye girmeden doğrudan elektrik enerjisine çevirmek mümkündür. Bir atıksu arıtımı tasarımında ortaya çıkan MYH'nin ADV değeri 0,5-0,9 V aralığında olmaktadır. Ayrıca güç çıkışı olarak bakıldığında AS sisteminde 1 kg KOİ'nin yaklaşık 1 kWh enerji miktarına dönüştürülmesini sağlanmaktadır. Günde reaktörün m^3'ü başına 5-25 kg KOİ giderimi için uygulandığında elde edilen güç yoğunluğu yaklaşık 400 W/m^3'tür. MYH'lerde 1 kg KOİ teorik olarak 4 kWh elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Fakat var olan kayıplarla bu değer düşmektedir. MYH'lerin ortalama güç yoğunluğu yaklaşık 40 W/m^3'tür. MYH'lerin istiflenmiş konfigürasyonları 250 W/m^3 güç yoğunluğuna ulaşmaktadır.

AS teknolojisinde yüksek oranda organik yükler yüksek oranda ortadan kaldırılmaktadır. Ortaya çıkan aktif çamur MYH'lerde daha düşüktür. Anaerobik

sindirimde düşük enerji tüketimi gerektirse bile MYH'lerin elektrik altyapısının yetersiz olan yerlerde yaygın uygulama olanağı vardır. Anaerobik sindirimde patojen giderimi yüksektir ve metan gazı üretmektedir. MYH'lerin ise çevreye daha duyarlı bir teknoloji olduğu söylenmektedir.

MYH'lerin substrat yelpazesi çok geniştir. Atıksu arıtımı yapılması amaçlanmayan sadece doğrudan elektrik üretimine ve hidrojen üretimine odaklanmış MYH'lerin bile substat seçeneği çok geniştir. Aynı şekilde çok geniş bir atıksu kullanımı seçeneği vardır. Belediyesel, evsel ve endüstriyel atıksular kullanılabilmektedir. Bunların yanı sıra çöp sızıntı suları ve belediye atıksu arıtma tesislerindeki aerobik ve anaerobik havuzlardaki atıksularla da çalışmalar yapılmıştır. Tablo 1.1.'de daha önce farklı atıksular ile yapılmış çalışmalar ve sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Çeşitli MYH atıksu örnekleri ile performansları

MYH TİPİ	**Yakıt**	**Sonuçlar**	**Kaynak**
Hava katotlu MYH	Belediye atıksuyu	Maksimum güç yoğunluğu 103 mW/m^2, KOİ giderimi %71'dir, %2,4 lük NaCl katkısıyla güç yoğunluğu 173 mW/m^2 ulaşmıştır.	[76]
Hava katotlu MYH	Belediye atıksuyu	Maksimum güç yoğunluğu 464 mW/m^2 ve % 40-50 arasında bir KOİ giderimi vardır.	[32]
İki odalı MYH	Belediye atıksuyu	Maksimum güç yoğunluğu 25 mW/m^2 ve KOİ giderimi %30'dur.	[77]
Dört MYH ile bir anaerobik akışkan yataklı membran biyoreaktör birleşimi	Belediye atıksuyu	Sistemin ürettiği elektrik enerjisi 0,0186 kWh/m^3'tür ve %92 KOİ giderimi vardır.	[78]
Tek odalı MYH	Belediye atıksuyu	Sırasıyla %60 ve % 69 KOİ ve BOİ düşüşü vardır.	[79]
Hava katotlu MYH	Belediye atıksuyu	En yüksek güç yoğunluğu 420 mW/m^2 ve KOİ %44 oranında azalmıştır.	[80]
Tek odalı hava katotlu ve sıvı katotlu iki odalı MYH'ler	Tarımsal atıksu	Maksimum güç yoğunluğu 45 mW / m^2, KOİ ve amonyak giderimi sırasıyla % 86 ve% 83'tür.	[81]

Tablo 1.2. (Devam) Çeşitli MYH atıksu örnekleri ile performansları

MYH TİPİ	Yakıt	Sonuçlar	Kaynak
İki odalı MYH	Tarımsal atıksu	Maksimum güç çıkışı 0,34 mW/m^2 ve BOİ giderimi % 84, % 70 ve %91 seviyelerindedir.	[82]
Tek odalı MYH	Tarımsal atıksu	Uçucu organik asitleri %99 oranında azaltmıştır.	[71]
İki odalı MYH	Tarımsal atıksu ve insan dışkısı atıksuları	22 mW/m^2 güç yoğunluğu üretildi ve %88 KOİ giderimi saptandtı.	[83]
Tek odalı MYH	Tarımsal atıksu	Güç üretimi 23 mW, Pt katalizörlü katotta ise 55mW seviyesine ulaştı. Koi giderimi %75 civarındadır.	[84]
Yukarı akışlı anaerobik çamur reaktörü- MYH	Pancar şekeri atıksuyu	Maksimum güç yoğunluğu 1410,2 mW/m^2 ‘dir. KOİ giderme etkinliği %53,2’dir.	[85]
Anaerobik odalı sıralı MYH	Pancar şekeri atıksuyu	Maksimum güç yoğunluğu 115,5 mW/m^2 ve KOİ giderim etkinliği %50-70 arasındadır.	[86]
İki odalı MYH	Nişasta işleme atıksuyu	30 günlük çalışmadan sonra max akım 0,2 mA’dir ve KOİ giderimi %97 (1700 mg/L'den 50 mg/L'ye) civarındadır.	[87]
Hava katotlu MYH	Nişasta işleme atıksuyu	Maksimum potansiyel 490.8 mV, max güç çıkışı 239.4 mW/m^2 ve KOİ giderimi %98’dir.	[88]
İki odalı MYH	Bira atıksuyu	MnO_2 katalizörü ile 0,097 mW/m^2 güç çıkışı ve %87,1 KOİ giderimi.	[89]
Akışkan yataklı MYH	Bira atıksuyu	Güç yoğunluğu 1,64 mW/m^2 ve %94.5 KOİ giderimi vardır.	[90]
Tek odalı MYH	Süt endüstrisi atıksuyu	%95,49 COD, %78,07 protein, %91,98 karbonhidrat giderimi sağlar.	[91]
Tek odalı MYH	Evsel atıksu	Tek odalı MYH’de yapılmış olan çalışmada 3.7 W/m^3 güç yoğunluğu elde edilmiştir.	[92]

Tablo 1.2. (Devam) Çeşitli MYH atıksu örnekleri ile performansları

MYH TİPİ	Yakıt	Sonuçlar	Kaynak
İki odalı MYH	Endüstiyel çikolata atıksuyu	Aktif çamur içerisinde çikolata atıksuyu ile yapılan çalışmada en yüksek akım yoğunluğu 0,302 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir.	[93]
İki odalı MYH	Çöp sızıntı suyu	Çöp sızıntı suyu ile yapılan iki odalı MYH'de 0,0004 mA/cm^2 en yüksek akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir.	[94]
Tek Odalı MYH	Çöp sızıntı suyu	Belediye çöp sızıntı suyu ile yapılan tek odalı katot katalizörlü MYH sisteminde 20,9 W/m^3 en yüksek güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir.	[95]
Tek Odalı MYH	Çöp sızıntı suyu	Çöp sızıntı suyu ile yapılan tek odalı MYH sisteminde 344 W/m^3 en yüksek güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir.	[78]
Tek Odalı MYH	Çöp sızıntı suyu	Çöp sızıntı suyu ile yapılan tek odalı MYH sisteminde 114 W/m^2 en yüksek güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir.	[96]
İki odalı MYH	İnsan dışkısı atıksuyu	İnsan dışkısı ile yapılan çalışmalarda en yüksek güç yoğunluğu 70,8 W/m^3 değerine ulaşmıştır.	[97]
Tek odalı MYH	Endüstriyel bira atıksuyu	Bira atıksuyu ile yapılan hava katotlu MYH sisteminde 0,2 mA/cm^2 en yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir.	[98]

Mevcut atıksu türleri arasında yer alan çöp sızıntı suyu, ağır metaller, ksenobiyotik organik bileşikler ve toksik bileşenler dahil olmak üzere yüksek mukavemetli ve karmaşık bileşimi nedeniyle ele alınması en zor atıklardan biridir [99]. Depolama sahasında biriken çöp sızıntı suları, bu sahalarda çalışmakta olan saha çalışanları ve doğa için yüksek miktardaki kirleticiliği ile öne çıkan bir atıksu olması sebebiyle sorun teşkil etmektedir. Bu sebeple çöp sızıntı suları için ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir çözümler için talep artmaktadır. Greenman ve diğ. (2009) tarafından eş zamanlı olarak çöp sızıntı suyunun arıtımı ile birlikte enerji üretimi için MYH teknolojisinin kullanılmasının mümkün olduğunu gösterilmiştir. Birkaç işçi, daha önce eş zamanlı sızıntı suyu arıtımı ve enerji üretimi için MYH teknolojisinin kullanılmasının mümkün olduğunu göstermiştir [59], [76], [47].

Çöp sızıntı suyu ile yapılmış çalışmalarda deneylerin mevcut güç çıkışını yükseltebilmek için seri veya paralel olarak elektriksel bağlanmış çoklu istiflenmiş MYH sistemleri kullanılmıştır [34]. Ayrıca MYH'lerin performanslarını arttırmak ve kirletici maddeleri ortadan kaldırma verimini yükseltmek için istiflenmiş MYH'leri akışkan şekilde bağlamak da mümkündür [100].

2. MYH'LERDE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

MYH'lerin amacı için diğer güç kaynaklarında olduğu gibi güç çıkış yoğunluğunu maksimize etmektir. Bu nedenle maksimum potansiyel koşulları altında en yüksek akım yoğunluğunu elde etmektir. MYH'lerde anot ve katot arasında oluşan potansiyel farkın herhangi bir direnç olmadan ölçülmüş en yüksek değeri ADV'dir. ADV sonsuz direnç olduğu bir koşulda görülmektedir. Direnç azaldıkça potansiyel azalmaktadır. Bu nedenle mevcut akım aralığında güç üretimini en üst düzeye çıktığı zaman akımın arttıkça voltajın mümkün olan en küçük değere sahip olduğu zamandır [2]. MYH'lerin ADV değerini etkileyen faktörler arasında elektrot yüzeyi, elektrodun elektrokimyasal özelllikleri, elektrot potansiyeli, redoks reaksiyonlarının kinetiği, elektron transfer mekanizması ve MYH'nin akımıdır [60].

MYH'lerden elektrik enerjisinin elde edilebilmesi işlemi gerçekleşebilmesi için reaksiyonların termodinamiksel olarak elverişli olması gerekmektedir. Reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan toplam hücre elektromotor kuvveti anot ve katot elektrotları arasındaki potansiyel fark olarak ifade edilmektedir. Oluşan bu potansiyel fark değerini belirleyen en önemli faktör ise gerçekleşen kimyasal reaksiyonun özelliğidir [15].

MYH'lere ait elektromotor kuvvet Denklem (2.1)'de ifade edilmektedir:

$$E_{EMK} = E_{kat} - E_{an} \quad (2.1)$$

E_{emk} MYH'nin elektromotor kuvveti, E_{kat} katot potansiyeli, E_{an} ise anot potansiyelidir [49].

Biyolojik olarak bakıldığında MYH'lerde elektriksel potansiyel şu şekilde oluşmaktadır [15], [101]:

MYH'lerde çoğunluğu anot elektrot yüzeyine tutunarak biyofilm tabakası oluşturan bakteriler kimyasal enerjiyi katalize ederek adenozin trifosfata (ATP) dönüştürerek depolamaktadır.

İndirgenmiş bileşenler bakteriler tarafından yükseltgenir ve nikotinamid adenin dinükleotidin (NAD) yapısına hidrojen eklenerek indirgenmiş olan formu olan NADH ile elektrot yüzeyine aktarılır.

Ortaya çıkan elektronlar elektrot yüzeyi boyunca akar ve bir proton gradyeni oluşturur.

Protonlar ATPaz enzimi ile tekrar hücre içine alınarak her 3 veya 4 protona karşılık 1 adenozin difosfat molekülünden 1 ATP oluştururlar.
Elektronlar ise en son aşamada son elektron alıcısı olarak kullanılmakta olan nitrat, sülfat ya da oksijene ulaşarak reaksiyonu tamamlamış olurlar.
Bu işlemlerin tamamının ardından meydana gelen maksimum potansiyel fark elektron taşıyıcısı olan NADH nedeniyle 1,2 V seviyesinde olmaktadır.

Genel olarak bakıldığında anot bölgesinde gerçekleşen organik oksidasyon ve daha sonrasında katot bölgesindeki oksijen veya diğer elektron alıcıları olması ile tamamlanarak gerilimin oluşmaktadır. Bazı çalışmalarda oksijene alternatif olarak katot bölgesinde farklı elektron alan çözeltiler kullanılmış ve hücre gerilimin değiştiği gözlemlenmiştir [49].

2.1. MYH'lerde Güç Yoğunluğu Hesabı

MYH'lerde güç çıkışı hesaplanırken elektrokimyasal bir işlemden kazanılan enerji miktarı (Joule), güç çıkışı ve işlem süresine göre hesaplanabilir (Logan, 2008):

$$V=I\times R \tag{2.2}$$

Denklem (2.2)'de gösterilen Ohm yasası güç değerlerini elde etmek için akım değerlerinin hesaplanması için kullanılır.

$$P=I\times V \tag{2.3}$$

Denklem (2.2)'te gösterilen Ohm yasasından elde edilen verilen denklem 3.3'te yerine konulduğunda P (Watt) güç değeri bulunabilmektedir.

İstenilirse enerji (Joule) değeri, Denklem (2.3)'te bulunan güç değeri ile Denklem (2.4)'te yerine konulursa bulunabilmektedir.

$$E=P\times t \quad (2.4)$$

Enerji hesabı yapılırken t (saniye) süresi ile bulunabilmektedir. Fakat MYH'lerde enerji hesabı yerine daha güç çıkışı, güç yoğunluğu, elde edilen akım yoğunluğu istenmektedir. Güç yoğunluğu tanımı, anot elektrot yüzeyi başına güç olarak ifade edilen sonuçlardır. Bazı araştırmacılar MYH reaktör hacmi başına güç yoğunluğunu hesaplayarak bildirmişlerdir. Anot elektroduna göre normalize edilen güç yoğunluğu ile MYH reaktör hacminin birimi başına güç yoğunluğu olarak ifade edilen sonuçlar arasında açık bir fark oluşmaktadır (Rabaey ve Verstraete, 2005).

MYH'lerdeki çalışmaların büyük bir çoğunluğu, yakıt hücrelerinin tanımlarından türetilmiştir. Akım ve güç yoğunlukları sırasıyla mA/m^2, mW/m^2, mA/m^2 ve mW/m^3 şeklinde gösterilmektedir. Her ayrı çalışma, reaktör hacmi, PEM, katolit, organik yükleme hızı ve anot yüzeyinin özel bir kombinasyonunu ifade eder. Bu verilerin karşılaştırılması bu noktada zordur.

$$P_{AN} = \frac{V_{MYH}^2}{R_{DIŞ}\, I_{AN}} \quad (2.5)$$

Denklem (2.5)'te gösterilen güç yoğunluğu anot elektrot yüzey alanına göre normalize edilmiştir. Bir MYH tarafından ne kadar güç üretildiğini götermek ve belirli sistem tasarımı tarafından gücün ne kadar verimli üretildiğini yeterince tanımlayamamaktadır. Bakterilerin çoğalabilmesi ve biyofilm tabakası oluşturup reaksiyonları gerçekleştirebilmeleri için mevcut anot elektrot yüzey alanı miktarı üretilen güç miktarını etkilemektedir. Bu nedenle güç üretimini, anotun (A_{AN}) yüzey alanı ile normalize etmek araştırmacılar arasında kullanılan bir yöntemdir.

$$P_{v_{AN}} = \frac{V_{MYH}^2}{R_{DIŞ} v_{AN}} \quad (2.6)$$

(Denklem 2.6)'da v_{AN} olarak MYH reaktör anot hacmi belirtilmektedir. Teknik olarak reaktörlerin performansını anot bölmesi hacminin $Watt/m^3$'ü (sıvı) cinsinden ifade etmek faydalı olmaktadır. Bu birimin kullanılması sadece mevcut çalışmalar arasında karşılaştırma yapmayı değil, ayrıca mevcut diğer biyo-dönüşüm proseslerinde test edilen tüm reaktörler ile karşılaştırılmasını sağlamaktadır. Güç yoğunluğu reaktör anot hacmine göre normalize edilmiştir. Genellikle atıksu

uygulamalarında tercih edilen güç yoğunluğu gösterim yöntemidir. Anot hacmini büyüklüğü MYH'nin substrat miktarına göre şekillenmiştir. Özellikle ölçek büyütmeye yönelik çalışmalarda önemlidir. Elde edilen güç yoğunluğunun ölçek büyüterek daha büyük hacimlerdeki teorik güç yoğunluğu hesaplanabilmektedir.

Kolombik verimlilik etkinliği substrat tarafından teorik olarak oluşturulan elektronların miktarının anot elektroduna aktarılan elektronların miktarına göre hesaplanmaktadır. MYH sistemlerinde kolombik verimlilik ve enerji çıkışı verimliliği arasında kayda değer bir tutarsızlık oluşabilmektedir. Güç verimliği aktivasyon, kütle ve ohmik kayıpları sonucu ortaya çıkmış bir değerdir. MYH çıktılarında akım ve güç arasındaki ilişki her zaman kesin olmamaktadır. Belirli bir potansiyelde elektron transfer hızı ve direnç gibi operasyonel parametrelerin hassaslaştırılmasına önem verilmektedir. İstenilen parametreler doğrultusunda en yüksek kolombik verimin veya enerji veriminin hedef olarak seçilmesi dikkate alınmalıdır. Atıksular ile çalışılıyorsa ve KOİ giderimi göz önüne alınırsa Kolombik verimliliğin yüksek olması istenmektedir. Eğer küçük laboratuvar ölçekli bir tasarım yapıldıysa güç yoğunluğu göz önüne alınmaktadır. Bu iki değerin optimize edilmesi MYH'ler için önemli bir ayrıntıdır [60].

2.2. MYH'lerde Polarizasyon Eğrileri

MYH'lerde yakıt hücrelerinde olduğu gibi testler sonucunda hücrenin performansını göstermek için polarizasyon eğrileri kullanılmaktadır. Elektromotor kuvvet, termodinamik bir değer olup hücre içindeki diğer kayıplar bu değerin içerisinde bulunmamaktadır. Gerçek potansiyel değeri pratikte olan ve kayıpların çıkarılmış halidir. Teorik olarak bu iki değer kayıplar ihmal edildiğinde birbirine eşit olsa da pratikte bu mümkün değildir. Kayıplar genel olarak anot bölgesindeki yükseltgenme (oksidasyon) tepkimesinde gerçekleşmektedir. Bu kayıplar arasında ohmik gerilim kayıpları, aktivasyon düşüşü kayıpları, kütle transferi kayıpları bulunmaktadır [49]:

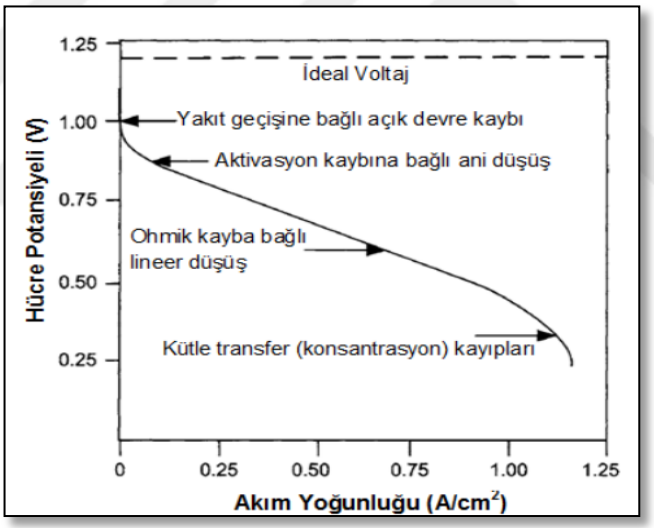
Aktivasyon kayıpları, anot ve katot elektrotlarında gerçekleşen yükseltgenme ve indirgenme yarı reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli olan eşik enerjisi nedeniyle oluşmaktadır ve non-lineer karakteristiktedir. Elektrot yüzey alanının, çalışma sıcaklığının arttırılması ve elektrotlarda zenginleştirilmiş bir biyofilm yapısının kullanımı ile azaltılabilmektedir. Ohmik kayıplar, elektrolit direnci, elektrot

direnci ve bağlantı dirençlerinden kaynaklanmakta ve görece lineer bir karakteristikte olmaktadır.

Kütle transferi kayıplarının bir diğer ismi konsantrasyon kayıplarıdır. Elektroda ya da elektrottan kimyasal bileşiklerin transferi sırasında açığa çıkmaktadır. Akım çekiminin arttığı durumlarda daha belirgin hale gelen bu kayıp MYH'den akım çekiminin önünde önemli bir engeldir [2].

$$V=V_{ADV} -\eta_{ohm} -\eta_{akt} -\eta_{trans} \quad (2.7)$$

Polarizasyon denklemi (Denklem 2.7) gösterilmiştir, V mikrobiyal yakıt hücresinin uç gerilimini, V_{ADV} ise açık devre voltajını ifade etmektedir, ηohm, ηakt ve ηtrans ifadeleri ise sırasıyla ohmik kayıpları, aktivasyon kayıplarını ve kütle kayıplarını ifade etmektedir.



Şekil 2.1. Polarizasyon eğrisi örneği

Şekil 2.1.'de gösterilen eğrinin ADV değerinden başlayarak voltaj değerinin azaldığı görülmektedir. ADV değerinden daha büyük bir değer olan ideal değer de Şekil 2.1.'de görülmektedir, bu değer teorik olarak termodinamik eşitlikler sonucunda bulunmuştur ve ADV değerinin bunun altında kaldığı görülmektedir. Eğrideki voltaj değeri azalırken akım yoğunluğunun da arttığı gözlemlenmektedir. Eğride biri lineer ve ikisi lineer olmayan üç bölge vardır. Bunlar Denklem (3.7)'de gösterilen polarizasyon denklemindeki ohmik kayıplar, aktivasyon kayıpları ve kütle kayıplarını ifade etmektedir [60].

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler ve Özellikleri

Deneyde kullanılan malzemeler ve özellikleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Malzeme listesi ve özellikleri

Malzeme	**Özellikleri**	**Marka**
Polieter-eter-keton	Granül, 6 mm	Sigma-Aldrich
N-N Dimetilasetamit (DMAc)	%99,5 saflıkta, 87,12 g/mol	Merck
Nafion ® Membran	Tip 212, kalınlık 50.8 µm	Erdes Kimya ve Tek.
Karbon Kağıdı	AvCarb™ Grade P50, 175µ kalınlık	Erdes Kimya ve Tek.
Karbon Bez	AvCarb P75T 240 µ kalınlık	Erdes Kimya ve Tek.
Çöp Sızıntı Suyu	ph:7.1 KOİ: 7640 mg/L	İZAYDAŞ
Anaerobik Sızıntı Suyu	ph:7.0 KOİ: 4550 mg/L	İZAYDAŞ
Gaz Difüzyon Tabakası	Sigraget 34 BC	Erdes Kimya ve Tek.
Pleksiglas Yapıştırıcı	Kalın	Merken
Potensiyometre	1 Mohm, 500 Kohm, 100 Kohm, 10 Kohm, 1 Kohm, 10 Ohm	-

3.1.1. Atıksu seçimi ve özellikleri

Çöp sızıntı suları yığın halinedeki çöplerin içerisinde bulunan nemin ve çöp depolama alanına düşen yağmur sularının süzülmesi sonucu birtakım kimyasal, biyolojik ve fiziksel olaylara maruz kalarak oluşan atık sulardır.

Katı atık depolama alanı sızıntı suları özellikleri depolanan atıkların niteliğine göre değişmekle beraber içerdikleri yüksek organik madde miktarnın yanı sıra, azotlu maddeler, ağır metaller, organik ve inorganik tuzlardan dolayı yeraltı ve yüzey sularının kirletilmesinin yanında toprak kirlenmesine de neden olabilmektedir.



Şekil 3.1. Çöp sızıntı suları

Çöp sızıntı suyunu anaerobik ve aerobik olarak arıtmak mümkündür. Anaerobik yöntemin en önemli avantajı havalandırma için gereksinim duyulan enerjiden tasarruf edilmesidir. Anaerobik filtre, anaerobik çamur yatak reaktörü uygulanan teknolojilerdendir. Aerobik biyolojik arıtmada ise; havalandırmalı lagünler, aktif çamur sistemleri, biyodiskler ve damlatmalı filtreler kullanılmaktadır. Kimyasal oksidasyon, aktif karbon ile adsorpsiyon, fizikokimyasal proses (tersozmoz) ve flokulasyon uygulamaları ile sızıntı suları ileri düzeyde arıtılabilmektedir.

Kocaeli İZAYDAŞ Arıtım Tesislerinde depolama alanlarında oluşan çöp sızıntı sularının arıtılması için modern teknolojinin kullanıldığı bir arıtma tesisi kullanılmaktadır. Evsel atıklardan kaynaklanan çöp sızıntı suları Membran Biyoreaktör (MB) ve Nanofiltrasyon (NF) prosesi ile yapılan işlemlerin ardından arıtılmış olarak İzmit İSU arıtma tesisine götürülmektedir. İstenildiği durumda bu su yol yıkama işlemlerinde de kullanımaktadır. Şekil 3.2.'de tesisin MB ve NF prosesleri gösterilmektedir.



Şekil 3.2. İZAYSAŞ Kocaeli Tesisleri MB ve NF prosesi sistemleri

Şekil 3.3.'te ilk çöp sızıntı suyu ve daha sonra anaerobik ve aerobik havuzlarından geçerek ultrafiltrasyon (UF) ve NF proseslerine maruz kalmış atıksular gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Ham çöp suyu, MB ve NF proseslerinden sonra çıkış suları

Şekil 3.4.'te numunelerin alındığı ham çöp sızıntı suyunun ve anaerobik suyun havuzları gösterilmektedir. Bu havuzlardan çıkan atıksular MB ve NF proseslerine gönderilir.



Şekil 3.4. İZAYDAŞ Kocaeli Tesisleri aerobik ve anaerobik havuzlar

Ham çöp suyu ve anaerobik havuzlardan alınan numunelerin KOİ ve UYA değerlerine İZAYDAŞ laboratuvarları tarafından bakılmış olup değerler tablo 3.2.'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

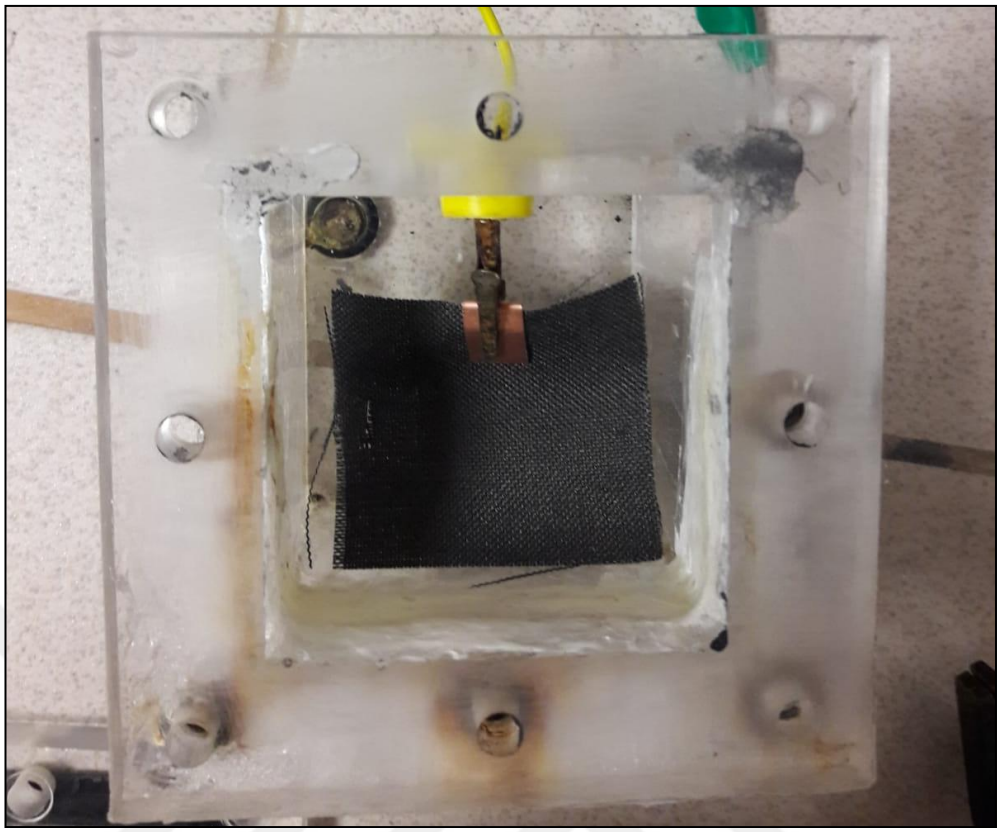
Tablo 3.2. Numunelerin KOİ ve UYA değerleri

Atıksu	**KOİ(mg/L)**	**UYA(mg/L)**	**pH**
Çöp Suyu	7640	3200	7,1
Anaerobik Tank Suyu	4550	569	7,0

Tablo 3.2.'de atıksuların bazı karakteristik özellikleri verilmiştir. KOİ dğerleri İZAYSAŞ laboratuvarında 14541-14555-14691 MERCK KIT Yöntemi ile yapılmıştır. UYA değerleri ise 01763 MERCK KIT Yöntemi ile incelenmiştir. Bu değerler tez çalışmasında kullanılmak üzere not edilmiştir.

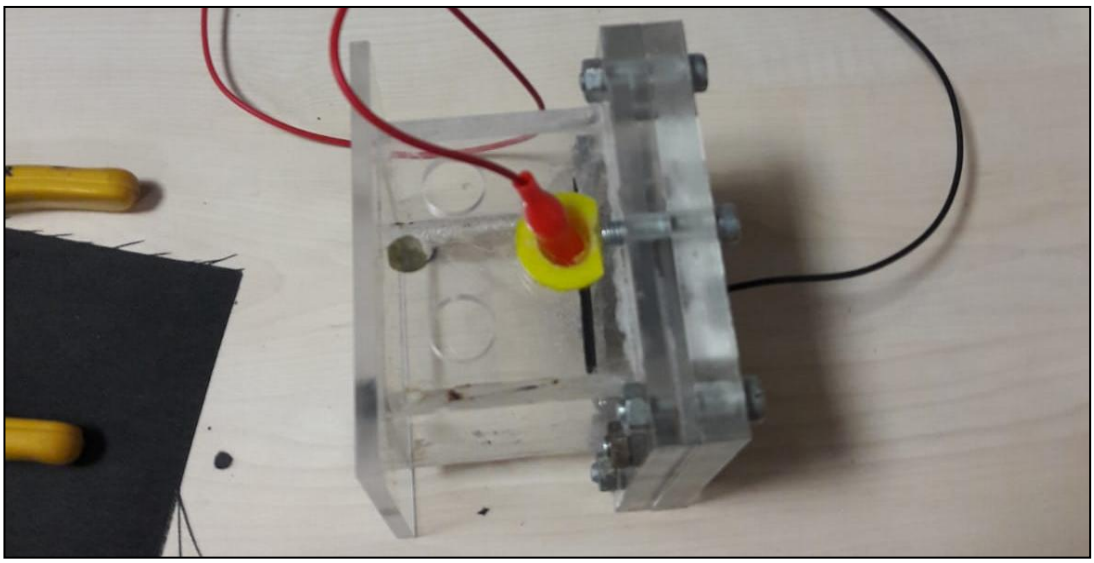
3.1.2. MYH reaktör tipi ve kurulumu

Bu tez çalışmasında pleksiglas malzemeli 6 x 6 x 6 cm uzunluklara sahip ve yaklaşık 216 ml hacme sahip tek odalı MYH sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Deneylerde kullanılan MYH sisteminin önden görünümü

Hava-katot metoduyla çalıştırılan MYH sisteminde katot odası olmayıp katot elektrodu hücre dışında kalacak şekilde tasarlanmıştır. Katot odasında elektron alıcısı olarak kullanılan oksijen varlığı için bir havalandırma sistemi maliyetinden kaçınılmıştır.



Şekil 3.6. Deneylerde kullanılan MYH sistemi üstten görünümü

Membran ve katot elektrodu olarak kullanılan karbon kağıdı sıkıştırlarak anot bölmesine sıkıştırıcı tabaka yoluyla vidalanıp sıkıştırılmıştır. Reaktörde numune alma deliğiyle beraber toplamda 4 tane delik bulunmaktadır. Reaktörün arka tarafında bulunan numune alma deliği gerektiğinde numune alınabilme ve reaktör içerisindeki sıvıyı boşaltabilmek amaçlıdır. Reaktörün üzerinde 3 tane çapı 2 cm 1 tane de 0,5 cm olacak şekilde 4 delik bulunmaktadır. Küçük çaplı olan delik, dar çaplı sıcaklık veya iletkenlik proplarının girişi için tasarlanmış olup anaerobik reaksiyon gerçekleşeceği için pleksiglass yapıştırıcı ile kapatılmıştır. Büyük çaplı delikler substrat beslemesi, sıcaklık, iletkenlik, pH propları için kullanılmaktadır. Ayrıca katot elektroduna en yakın delik ise anot elektrodunun girişi için kullanılmaktadır. Harici devre bu anot elektrodundan çıkıp bu delik üzerinden geçmektedir. Tüm bu delikler reaksiyonun anaerobik gerçekleşmesinden dolayı Şekil 3.6.'da gösterildiği gibi sarı tıpalarla kesinlikle hava almayacak şekilde çalışma boyunca kapalı kalması gerekmektedir. Deney planı yapılırken bazı çalışmalarda anot odasında karıştıma olduğundan dolayı anot bölmesinde substrat ile beraber karıştırıcı balık konulmuştur.

3.1.3. Anot ve katot malzemeleri

Bu tez çalışmasındaki deneyler sırasında mikroorganizmaları daha iyi şekilde tutma özelliğine sahip olması ve gözenekli yapısı gereği elektrot yüzey alanının büyük olması sebebiyle anot elektrodu için 5cm x 5cm uzunluğunda karbon bez kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Karbon bez anot elektrodu

Yapılan çalışmalarda anot elektrodunda elektrot yüzeyindeki elektronların toplanarak harici devreye ulaştırılması amacıyla elektron toplayıcı olarak bakır levhalar (1cm × 2cm) kullanılmıştır. Bu bakır levhalar anot ve katot elektrotlarına pense yardımıyla boşluk kalmayacak şekilde elektrot kenarının tam ortasına sıkıştırılmıştır. Sıkıştırılan bu levhaya timsah kablo ucu tutturularak Şekil 3.5.'te gösterildiği gibi devrelerin tamamlanması sağlanmıştır.

Katot elektrodu olarak ise sert yapısı gereği karbon fiber kağıdı kullanılmıştır. Hava katodu metodu kullanıldığı için hücrenin dış tarafında kalan bu yapı hücrenin anot odasından katoda geçen aralığı kadar (6 cm x 6 cm) belirlenmiştir. Membranla birlikte sıkıştırılarak bir halde hücreye yerleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında yapılan deneylerde hava katot metodu kullanılmasından dolayı elektron alıcısı olarak kullanılan oksijen sistemin yapısı gereği atmosferden alınmaktadır. Katyon geçirgen membrandan gelen hidrojen iyonlarının elektron ve oksijenle birleşmesi sonucu redoks yarı tepkimesi gerçekleşir ve açığa su çıkmaktadır. Şekil 3.7.'de tez çalışmaları sırasında işletilmiş bir MYH'nin katot elektrodunun katyon geçirgen membrana temas ettiği yüzey gösterilmiştir. Üzerindeki lekeler katot odasında gerçekleşen reaksiyon sonucu ortaya çıkan sudan kaynaklanmaktadır.

3.1.4. Membranlar

3.1.4.1. Nafyon-212® hazırlanması ve özellikleri

Nafyon-212 membranı, asit (H^+) formundaki kimyasal olarak stabilize edilmiş perflorosülfonik asit (PFSA) / politetrafloroetilen (PTFE) kopolimerine dayanmaktadır. Proton elektrolit membranı (PEM) sınıfına giren Nafion®-212, sıvı sistemli hücrelerde ve MYH'lerde kullanılmaktadır. Nafion-212®, teflon yapısına benzer florlu omurgasından dolayı mekanik, termal ve kimyasal dayanımı yüksektir. Şekil 4.8'de Nafyon® membranın geometrik olarak yapısal formülü gösterilmektedir. Bundan dolayı birçok yakıt hücresi tipinde kullanılmaktadır.

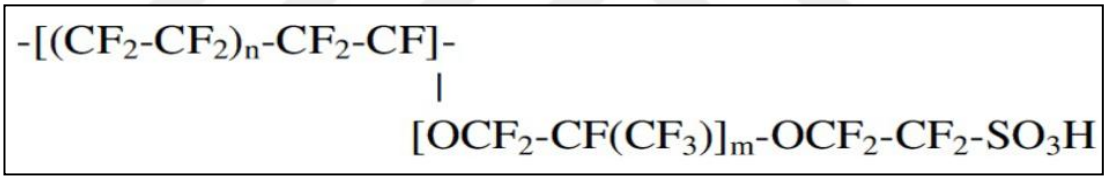
Stabilize edilmemiş polimere kıyasla önemli ölçüde daha düşük florür iyonu salınımı sergilemektedir. Nafyon®-212, katyonları anot ve katot birleşimi boyunca seçici bir

şekilde taşımayı gerektiren çeşitli elektrokimyasal hücrelerde ayırıcı ve katı elektrolit görevi yapmaktadır.

Tablo 3.3. Nafyon®-212

Parametre	**Özellikleri**
Kalınlığı	50,8 μ
Ağırlığı	100 g/m^2
Su içeriği	%5,0 ± 3,0
Su alımı	%50,0 ± 5,0
Iletkenlik	0.083 S/cm

MYH sistemlerinde ince yapısı ve dayanıklılığıyla kullanılan ve elverişili olan bu membran tipi bu tez çalışmasında kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Nafyon® yapısal formülü

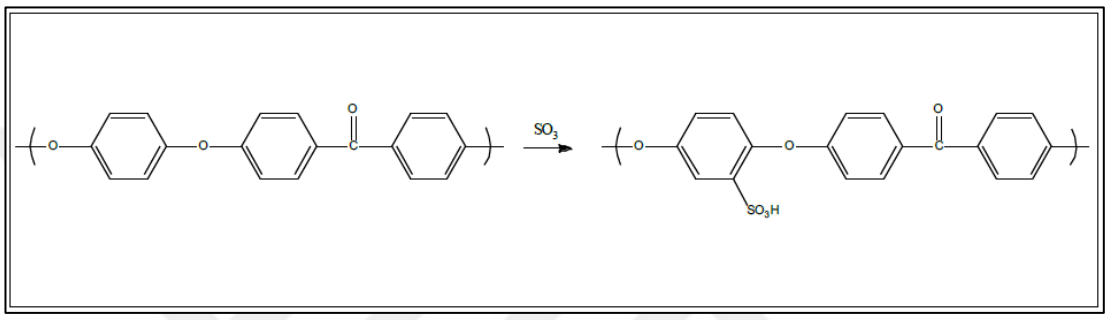
Nafion ® membran için yapılan ön çalışma, membran yüzeyindeki oksitlerin temizlenmesi ve daha doğru sonuçlar alınması önemlidir. Belirli ölçüde kesilen membran, kulllanım öncesinde 2 saat boyunca deiyonize su içerisinde bekletilerek su alması beklenmiştir. Bu süre sonunda kullanıma hazır hale gelmiştir.

3.1.4.2. SPEEK hazırlanması ve karakterizasyonu

SPEEK membranlar diğer elektrolit polimerlerinde olduğu gibi, standart polimerlere göre yüksek çalışma sıcaklığı, güçlü yapısı ve kendisini diğer elektrolit polimerlerden ayıran, yarı-kristalli yapısı ile öne çıkmaktadır. PEEK, poliaril-eter-keton ailesinin bir üyesidir. İsmini, bünyesinde bulunan 2 eter 1 keton halka yapısından alır. Dayanıklı yapısından dolayı büyük ölçekli MYH'lerde kullanımı

uygundur. PEEK'in kristal yapısı olduğundan dolayı sülfonlanmamış halinin yaklaşık 160º C camsı geçiş sıcaklığına ve 330º C erime noktasına sahiptir.

SPEEK polimerlerinin termoplastik oluşu ve yüksek asidik ortama dayanıklılığı, yüksek termooksidatif dayanımı, birçok polimerle harman (polieter-sülfon, polieter-amid, polivinilpirilodin, polisülfon, polianilin politetrafloroetilen ve polibenzimidazol), inorganik malzeme (heteropoliasitler, killer vb.) ile kompozit oluşturabilmesi önemli özelliklerindendir.



Şekil 3.9. Polieter-Eter-Ketonun sülfonasyon süreci

Sülfonlanma prosesinin amacı, Şekil 3.5.'de gösterildiği gibi, polimerin içerdiği eter halkalarından birinde bulunan çift bağın açılması ve daha iyonik olan $SO3^{-}$'ün bağlanarak, moleküler düzeyde çok daha iletken bir malzeme oluşturulmak istenmesidir.

PEEK sülfonasyon işlemi sisteminde manyatik karıştırıcı ve 500 ml'lik beher kullanılmaktadır. Bu proseste "post-sulfonation" yöntemi kullanılmıştır. Homojen bir sülfonlama reaksiyonu olabilmesi için öncelikle PEEK polimerinin normal şartlarda %95'lik sülfürik asit içerisinde tamamen çözünmesi gerekmektedir. Tam çözünme (topaklanan parçaların dahi çözünmesi) için çok uzun sürelere ihtiyaç duyulduğundan bu çözünme süresi yapılan çalışmalar sonucunda 2 saat olarak belirlenmiştir. Literatürdeki bilgiler refere edilerek reaksiyon toplam süresi oda koşullarında 3 ile 7 gün (72-168 saat) arasında seçilmiştir [102].

PEEK Sülfonlama reaksiyonu süreci aşağıda özetlendiği gibi tamamlanmıştır: [103]

Belirlenmiş miktar PEEK %95 saflıkta sülfürik asit çözeltisine beher içinde manyetik karıştırıcı üstünde yavaş yavaş eklenerek çözünme sağlanması için beklenir.

Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra elde edilen çözelti reaksiyonun sonlanması ve elde edilen sülfonlanmış polimer yapının çökelti haline gelmesi için içerisinde buz olan deiyonize suya manyetik karıştırıcı üzerinde yavaşça dökülür. 5 kez buzlu su değiştirilerek yıkanır ve daha sonra deiyonize su içerisinde 12 saat bekletilir.

Deiyonize su içerisinden alınan sülfonlanmış PEEK, birkaç kez daha saf su ile yıkandıktan sonra, en az 24 saat oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılır.

pH nötr konuma gelene kadar ve renk berraklaşana kadar fazla asidin giderilmesi için deiyonize su ve buz değiştirilerek yıkama işlemine devam edilir.

Son olarak süzme yapılır ve sülfonlanmış PEEK kademeli olarak artırılan sıcaklıklarda vakum altında kurutulur ve tartım işlemini basitleştirmek ve çözücüde hızlı çözünmesini sağlayabilmek için toz haline gelene kadar öğütülür.

SPEEK membranlar hazırlanırken, çözücü uçurma (solvent casting) yöntemi kullanılmıştır.

SPEEK membranların kütlece %10'luk çözeltileri hazırlanarak dökülmüştür, 100 ml DMAc içine 10 g SPEEK tozu eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 gün (24 saat) boyunca çeker ocağın altında membran çözeltisi oluşturabilmesi için karıştırılmıştır.

Çözelti orta ölçekli bir petri kaba dökülerek çeker ocak içerisinde 12 saat oda koşullarında, vakum etüvünde 2 saat 900º C'de, sonrasında 1 saat 1000º C'de olmak üzere sıcaklığı arttırılarak kurutulur.

Dökülen SPEEK membranlar 140 μ kalınlıkta hazırlanmıştır.

Kurutulmuş membranlar kullanımdan önce 2 saat süreyle deiyonize suda bekletilerek su alması beklenir.

Yapılan bu sülfonlanmış PEEK polimerleri için karakterizasyon metotları mevcuttur. H-NMR Proton NMR Spektroskopisi ((Proton Nükleer Manyetik Rezonans), HNMR) ve iyonik iletkenlik bu polimerler için bakılır.

H-NMR Proton NMR Spektroskopisi, kimyasal yapı tayini araştırmalarında kullanılan en iyi yöntemlerdendir. Diğer spektroskopik yöntemlere göre en önemli özelliği, her bir dalganın interpolasyonunu ve tüm analizini yapabilen tek yöntem olmasıdır. Temel olarak maddenin protonlarının elektromanyetik özelliklerine göre özellik gösterir. Birçok elementer izotopun çekirdeği, kendine has bir dönüşe sahiptir. Bazı çekirdekler integral, bazı çekirdeklerse fraksiyonel dönüşlere sahiptir. Bazılarının ise hiç dönüşü bulunmamaktadır. Bahsi geçen fraksiyonel dönüşlerden her birinin yükü bir manyetik alan oluşturmakta ve oluşan manyetik momentum dönüşle doğru orantılıdır. İki spin arasındaki enerji farkı harici bir manyetik alanın gücüne bağlıdır. Gönderilen yüksek frekanslı radyo sinyalleri, her bir çekirdeğe enerji yükleyerek, yakınındaki her bir atomun bu enerjiyi absorbe etmesine sebep olur. Bu absorpsiyon sırasında gerçekleşen titreşim, o noktadaki atomun kendine has dönüşünden dolayı bir pik meydana getirir. Organik bileşiklerin H-NMR dalgaları, molekül içerisindeki farklı tip hidrojenlerin sayısını, bu hidrojenlerin sayısını ve hidrojenlere komşu olan elementleri analiz etmekte kullanılır. Bu çalışmada H-NMR ile, hidrojen elementinin dalgalarının toplam sayısı (A, B, C ve D pozisyonlarındaki) ve protonun integrasyon alanı olan E dalgası kullanılarak Denklem (3.1) yardımıyla sülfonlanma derecesi hesaplanmaktadır.

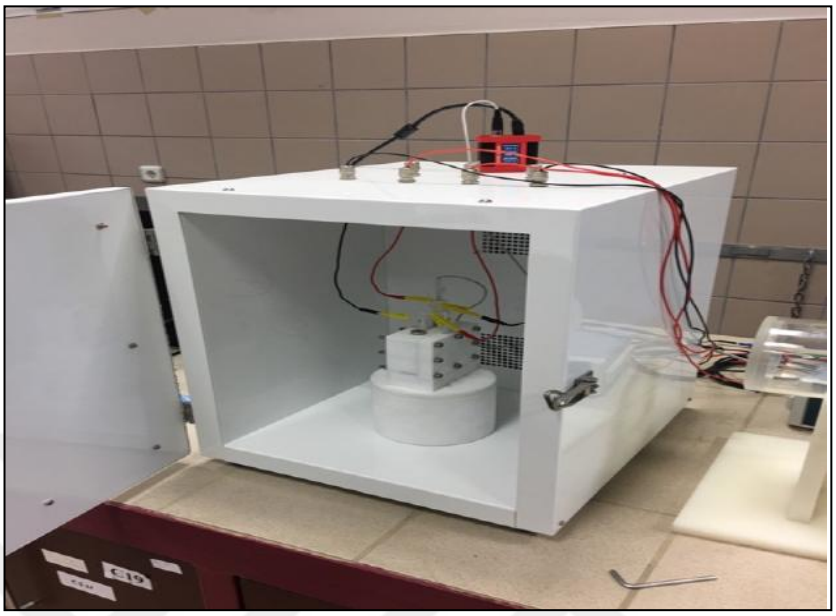
$$\frac{n}{12-2n} = \frac{A_{HE}}{\sum A_{HAA'BB'CD}} \tag{3.1}$$

SPEEK memranların iyonik iletkenlikleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile Gamry potansiyostat/galvanostat ve özel olarak Erdes Kimya ve Teknoloji şirketinden tedarik edilen (Şekil 3.9.) “4-probe through-plane” iyonik iletkenlik sistemi kullanılarak potansiyostatik modda yapılmıştır.

İlk olarak membranlar numulenmiş ve yüksek frekanslardaki (10 khz) dirençleri ölçülmüştür. Elde edilen dirençler not edilmiştir. SPEEK membranın yüzey alanı ve kalınlığı da ölçülerek Denklem (3.2)’de yerlerine koyularak iyonik iletkenlikler hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{L}{A \times \Omega} \tag{3.2}$$

Denklem (3.2)'de, L: SPEEK membranın kalınlığı, A: Membranın alanı, W: SPEEK membranın yüksek frekansta ölçülmüş olan direnci (ohm) ifade etmektedir.



Şekil 3.10. "4-probe through-plane" iyonik iletkenlik sistemi

Ölçümler sırasında iletkenliği çok yüksek olan karbon kağıt gaz difüzyon tabakaları kullanılmaktadır. Dört çubuğun birbirine değerek kısa devre oluşturmasını önleme amaçlı kullanılan bu yapılar ve numuneler 20 mm (uzunluk) x 20 mm (genişlik) boyutunda kesilerek cihaza yerleştirilmektedir. Bu tez çalışmasında oda koşullarında %80 nem oranında ve 80º C'de aynı nem oranında ölçümler yapılmıştır.

3.2. Deneysel Yöntem

Bu tez çalışmasında MYH çalışma yöntemi hava-katotlu MYH olarak seçilmiş ve yapılan tüm deneyler bu yönteme göre yapılmıştır. Temel olarak membran tipi, atıksu çeşidi ve karıştırma varlığı parametreler olarak belirlenmiştir ve karşılaştırmak üzere 8 farklı hücre kurulmuştur. Genel olarak her bir hücrenin kurulum yöntemi aynıdır ve şu şekilde ilerlenmiştir:

6 cm × 6 cm × 6 cm olarak boyutlandırılmış 216 ml tek odalı (hava-katotlu) pleksiglas reaktör alkol ve saf su ile temizlenip kurutulmuştur.

Sızdırma tehlikesine karşı reaktöre ilk olarak saf su doldurularak test edilmiştir. Sızdırma olması durumunda sızdırma noktasına pleksiglas yapıştırıcı ile müdahale edilmiştir.

Hücrede ayırıcı elektrolit olarak kullanılan SPEEK ve Nafyon®-212 çalışmadan önce boyutları en az 36 cm^2 olacak şekilde kesilmiştir. Su alması ve aktif hale gelebilmeleri için hücreye yerleştirilmeden önce petri kabı içerisinde iki saat deiyonize suda bekletilmiştir.

Anot elektrodu malzemesi olarak belirlenen karbon bez 5 cm × 5 cm (25 cm^2) olacak şekilde kesilir. Akım toplayıcı 2 cm × 1 cm boyutlu bakır levha anot elektroduna pense yardımıyla arada boşluk kalmayacak şekilde sıkıştırılır. Bakır levha timsah uçlu kablo ile tutturularak reaktörün içerisine daldırılmıştır. Daldırıldığı nokta membrana en yakın olacak şekilde belirlenmiştir.

Katot elektrodu için kullanılan karbon fiber kağıt membranla aynı boyutta 6 cm × 6 cm (36 cm^2) kesilerek membran ile sıkıştırılır. Bir tarafı membrana diğer tarafı atmosfere bakacak şekilde hücreye yerleştirilir. Atmosfere bakan tarafına bakır levha sıkıştırılır ve harici kablo ucundaki timsah ucu bu noktadan katot elektroduna bağlanmıştır.

İZAYDAŞ'tan alınan ve KOİ değerleri İZAYDAŞ Laboratuvalarında incelenmiş ve bilinmekte olan çöp sızıntı suyu ve anaerobik havuz sızıntı suyu laboratuvar bünyesinde -4° C sıcaklıkta buzdolabında bekletilmiştir. Hücreye konulmadan önce pH ve toplam çözünmüş katı madde miktarı ölçülmüştür. pH'ın asidik veya bazik olması durumunda aksiyon alınmış ve tampon çözelti ile pH nötralize edilmiştir. Toplam çözünmüş katı madde miktarı (TDS) ölçülmüştür. TDS'yi elektriksel iletkenliğe dönüştürmek için gereken dönüşüm faktörü vardır. Dönüşüm faktörü, suda çözünen mineral ve tuz türlerine bağlı olacaktır. 64 değeri dönüşüm faktörü olarak kullanılmıştır.

Denkem (3.3)'te gösterilen iletkenlik formülü ile elektriksel iletkenlik hesaplanmıştır.

$$\text{TDS(ppm)} = \text{İletkenlik (mS/cm)} \times 64 \qquad (3.3)$$

Substrat iletkenliği 15 ms/cm olan dek toz NaCl ilave edilmiştir [65].

Reaktör vidaları ve contaları yardımıyla membran (Nafyon®-212 veya SPEEK) ve katot elektrodu (karbon fiber kağıt) mekanik olarak sıkıştırılmıştır ve hücre kapalı vaziyete getirilmiştir.

Oda sıcaklığına ulaşmış olan çöp sızıntı suyu veya anaerobik sızıntı suyu 200 ml ölçülerek beherden hücreye (anot odasına) huni yardımı ile boşaltılır.

Sistemde karıştırma varsa 1 cm karıştırıcı balık hücre içerisine konulmuştur. Hücre manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş 100 rpm karıştırma hızı ayalarlanmıştır.

Substratın konulduğu reaktör deliği ve tüm açıklıklar hava almayacak şekilde sarı tıpalar ile kapatılmıştır, gerektiğinde kloroformlu pleksiglas yapıştırıcı (Merken) ile hava ile teması tamamen kapatılması sağlanmıştır.

Anot odasından ve katot elektrottan akım toplayıcı bakır levha üzerinden gelen harici kablolar ADV ölçülecek ise multimetreye bağlanarak devre tamamlanır ve sonsuz direnç ile potansiyel değeri okunmuştur.

Hava-katotlu kurulan MYH'ler kesikli besleme modunda çalışır ve süresi eğer hücre çöp sızıntı suyu ile kurulmuşsa 768 saat (32 gün), eğer anaerobik sızıntı suyu ile kurulmuşsa 360 saat (150 gün) olarak seçilmiştir.

Eğer akım ve güç değerleri hesaplanacak ise bu iki uç potensiyometreye bağlanarak devre tamamlanmıştır. Direnç potensiyometre ile değiştilerek akım değerleri hesaplanmak üzere potansiyelin düşüşü kaydedilmiştir. Ölçüm alınırken her 0.02 V düşüşüne karşılık direnç değeri kaydedilmiştir. Potansiyel akım ve güç yoğunluğu ilişkisi Denklem (3.2) kullanılarak akım değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan akım değerleri güç ilişkisi kurularak güç değerleri hesaplanır. Bu güç değerleri anot elektrodu yüzey alanına göre normalize edilerek Denklem (3.5) güç yoğunlukları ve anot oda hacmine (substrat hacmine) göre normalize edilerek Denklem (3.6) güç yoğunlukları gösterilmiştir.

Akım yoğunlukları için hesaplanan akım değerleri anot elektrot yüzey alanına oranlanarak hesaplanmıştır. Literatürdeki verilerle karşılaştırabilmek üzere kullanılan sıvı (substrat) hacmine göre de oranlanmıştır.

ADV değerleri 32 ve 15 gün boyunca takip edilmiş ve gün sonunda ortalama alınarak kaydedilmiştir.

Akım değerleri kesikli mod boyunca her gün incelenir ve en yüksek güç yoğunluğunun elde edildiği değer kaydedilmiştir.

Kesikli besleme modu boyunca her gün pH takip edilir eğer nötr ortam bozulursa tampon çözelti ile müdahale edilir. Ortamda pH değerinin yaklaşık 7-7,1 arasında tutulması sağlanmıştır.

MYH metodunda karıştırma varsa balık karıştırıcının anot elektroduna zarar vermeyecek şekilde karışma yapması sağlanır. Karıştırma olan tüm deneylerde 100 rpm karıştırma hızında proses boyunca karıştırma devam edilmiştir.

Reaktör oda koşullarında çalışmıştır. Ortam sıcaklığının artması veya azalması engellenmiştir.

Çalışma bitişinde hücrelerde atıksu analizleri için steril şırınga ile numune alınmıştır ve standart manuel KOİ analizleri incelenmiştir ve kaydedilmiştir.

Çıkış KOİ değerleri Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği laboratuvarlarında kapalı refluks yöntemiyle incelenmiştir.

Çalışma bitişlerinde kalan atıksular yedeklenerek buzdolabında saklanmaya bırakılmıştır. Hücre iyice temizlenir, saf su ve alkole maruz bırakılarak bir sonraki hücre kurulumu için hazırlık yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Membran Karakterizasyon Sonuçları

Hazırlanmış SPEEK'in sülfonlanma derecesi, H-NMR grafikleri ile hesaplanmıştır. H-NMR grafikleri altında kalan alandan hesaplama metoduyla hesaplanmış olup, sülfonlanma derecesi Denklem (3.1) kullanılarak bulunmuştur. Sülfonlama işlemi oda sıcaklığında (25º C)'de yapılmıştır ve sonuçlar Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. H-NMR Sonuçları

Numune Adı	**Reaksiyon Süresi (Saat)**	**H-NMR'a Göre Sülfonlanma Derecesi (%)**
SPEEK-82	168	82

İyonik iletkenlik sonuçları doğrudan sıcaklıkla ilişkili, Arhenius'a benzeyen bir ilişki vardır. Bu ilişki nedeniyle çalışma sıcaklığının ve test koşullarının doğruluğu, membranın en yüksek iyonik iletkenliğe çıkması için önem arz eder. Memranların iyonik iletkenliğini etkileyen bir diğer faktör ise kalınlığıdır. Membranların ince yapıda dökülmesi ve kurutulması ohmik direnci azaltmaktadır ve buna bağlı olarak daha yüksek iyonik iletkenlik görülsede, termal ve mekanik özelliklerin olumsuz etkilenmesi membranın kalitesini ve performansını düşürebilmektedir. Test edilen SPEEK-82 membran iyonik iletkenlik sonuçları Tablo 4.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. İyonik iletkenlik sonuçları

Numune	**Sıcaklık (ºC)**	**İyonik İlekenlik (mS/cm^2)**
SPEEK-82	30	15
SPEEK-82	80	26

4.2. Performans Testleri Sonuçları

Bu tez kapsamında 8 farklı hücre kurulmuştur. Yöntem bölümünde anlatılan proseste Nafyon®-212 ve SPEEK kullanılarak yapılan deneyler sabit ve karıştırma varlığında olmak üzere iki parametrede daha incelenmiştir. Tablo 4.3.'de MYH düzeneklerinin özellikleri ve kesikli besleme modu süreleri gösterilmiştir.

Tablo 4.3. MYH numaraları ve özellikleri

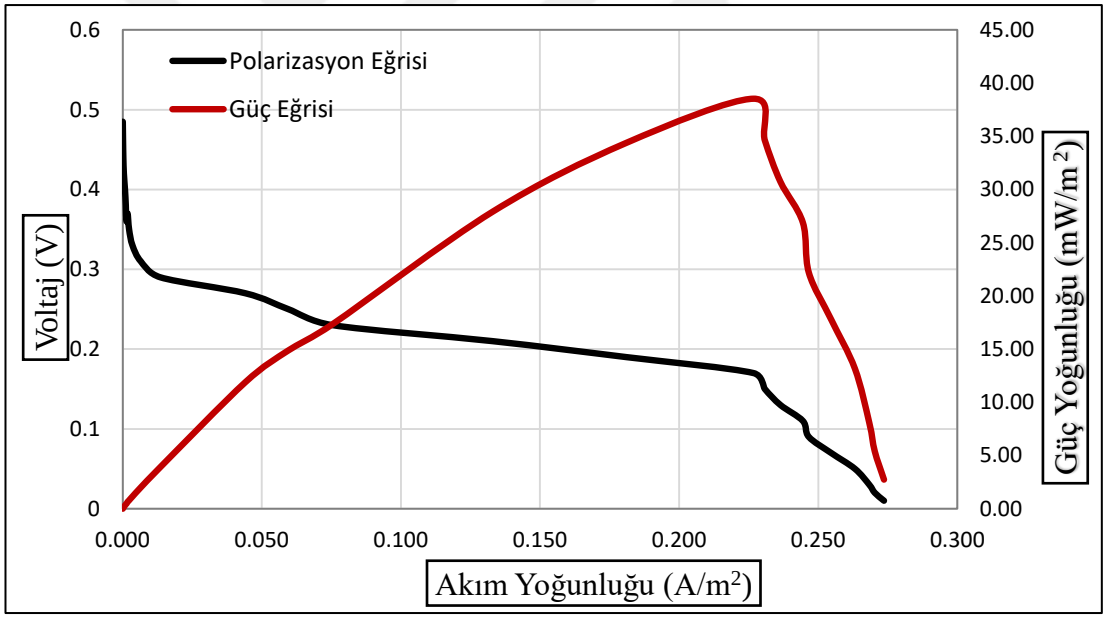
MYH No:	**Özellikleri**	**Süre (Saat)**
MYH-1	Çöp sızıntı suyu ve Nafyon®-212 kullanılan MYH	768
MYH-2	Çöp sızıntı suyu ve SPEEK kullanılan MYH	768
MYH-3	Çöp sızıntı suyu ve Nafyon®-212 kullanılan karıştırmalı MYH	768
MYH-4	Çöp sızıntı suyu ve SPEEK kullanılan karıştırmalı MYH	768
MYH-5	Anaerobik sızıntı suyu ve Nafyon®-212 kullanılan MYH	360
MYH-6	Anaerobik sızıntı suyu ve Nafyon®-212 kullanılan karıştırmalı MYH	360
MYH-7	Anaerobik sızıntı suyu ve SPEEK kullanılan MYH	360
MYH-8	Anaerobik sızıntı suyu ve SPEEK kullanılan karıştırmalı MYH	360

Tablo 4.4. MYH performans test sonuçları özeti

MYH No:	**En Yüksek ADV (V)**	**Akım Yoğunluğu (A/m^2)**	**Güç Yoğunluğu (mW/m^2)**	**Güç Yoğunluğu (W/m^3)**
MYH-1	485	0,236	38,53	0,96
MYH-2	512	0,426	43,76	1,09
MYH-3	557	0,455	56,12	1,40

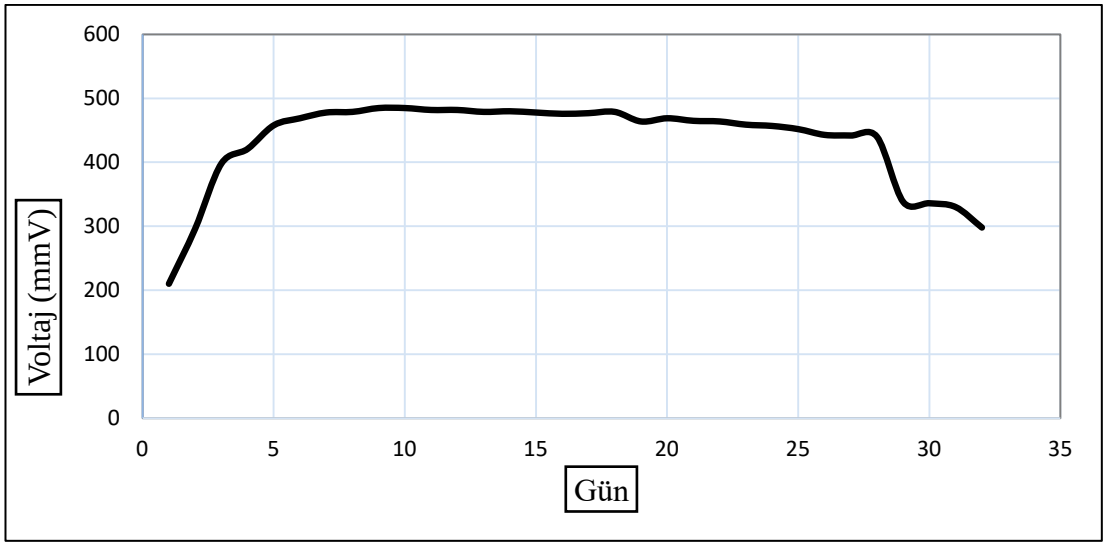
Tablo 4.4.(devam) MYH performans test sonuçları özeti

MYH No:	En Yüksek ADV (V)	Akım Yoğunluğu (A/m^2)	Güç Yoğunluğu (mW/m^2)	Güç Yoğunluğu (W/m^3)
MYH-4	690	0,625	61,69	1,54
MYH-5	720	0,588	50,53	1,26
MYH-6	765	0,415	66,76	1,67
MYH-7	759	0,478	58,67	1,47
MYH-8	812	0,568	67,92	1,70



Şekil 4.1. MYH-1 polarizasyon ve güç eğrisi

MYH-1'de en yüksek akım ve güç yoğunlukarı sırasıyla 0,236 A/m^2 ve 38,53 mW/m^2 olarak kaydedilmiştir. Bu sistemde Nafyon®-212 membran kullanılmış ve 32 gün boyunca çalışmıştır.

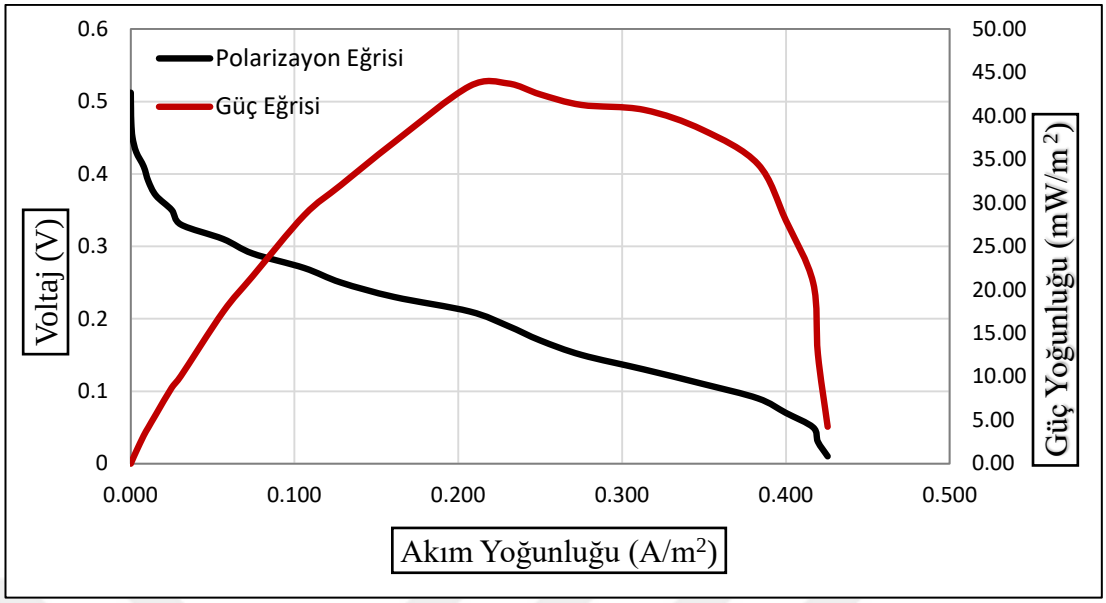


Şekil 4.2. MYH-1 ADV değerleri

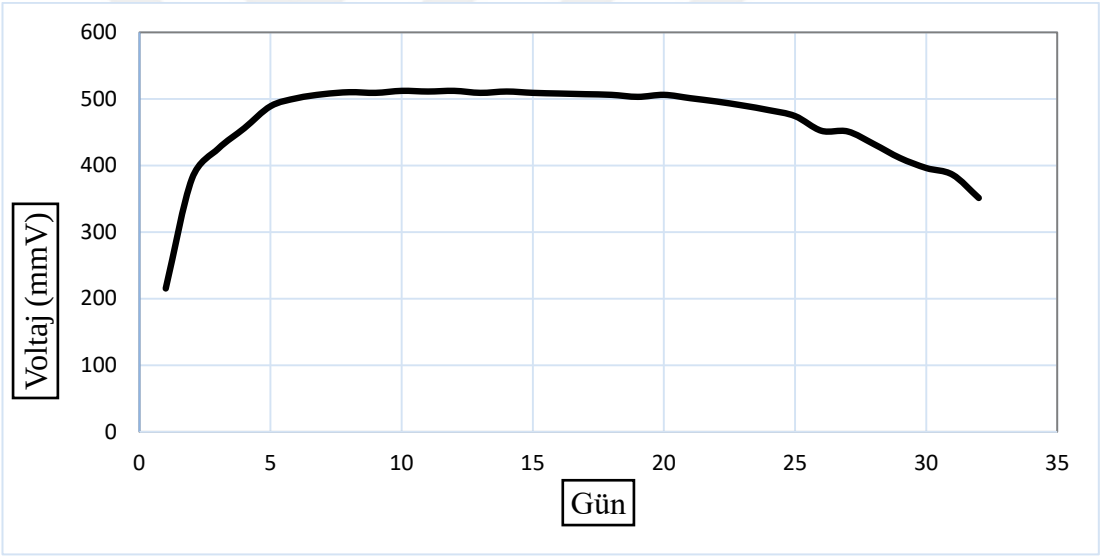
Şekil 4.2.'de günlük ADV değerleri gösterilmiştir. En yüksek ADV değeri 485 mV olarak kaydedilmiş, proses boyunca bu değerlerde seyretmiştir ve son alınan ölçümlerde 298 mV değerine kadar düşmüştür. Karıştırma olmaması sebebiyle sızıntı suyunun sürekli çökmesi ADV değerlerinin düşüşüne neden olmuştur. Çöp suyunun anaerobik havuzdan alınan numunelere göre mikroorganizma sayısının az olması sebebiyle anaerobik ortamda mikroorganizma üremeleri ve reaksiyonlarını gerçekleştirebilmeleri için ADV değerleri 5 gün boyunca en yüksek seviyeye çıkamamıştır.

Karıştırma olmaması sebebiyle anot elektrodunda biriken çamur kütle transfer ve ohmik kayıplara sebep olmuştur. Şekil 4.1.'de polarizasyon ve güç eğrileri gösterilmiştir. Eğrinin ilk başta aktivasyon kayıplarının çok hızlı azaldığı görülmüştür. ADV yüksek olduğu konumda direncin bağlanması ile akım çekilmeye başlandığında mikroorganizmaların gerçekleştirdiği reaksiyonlar reaksiyonlar yetersiz kalmış kütle transfer ve ohmik hızlarına yetişememekte zorluk yaşandığı görülmüştür.

Bundan dolayı yüksek akımlara ulaşması için küçük dış dirençler gerekmiştir. Güç eğrisinin en yüksek değere ulaştığı noktanın düşük dış dirençlerde olduğu görülmüştür.



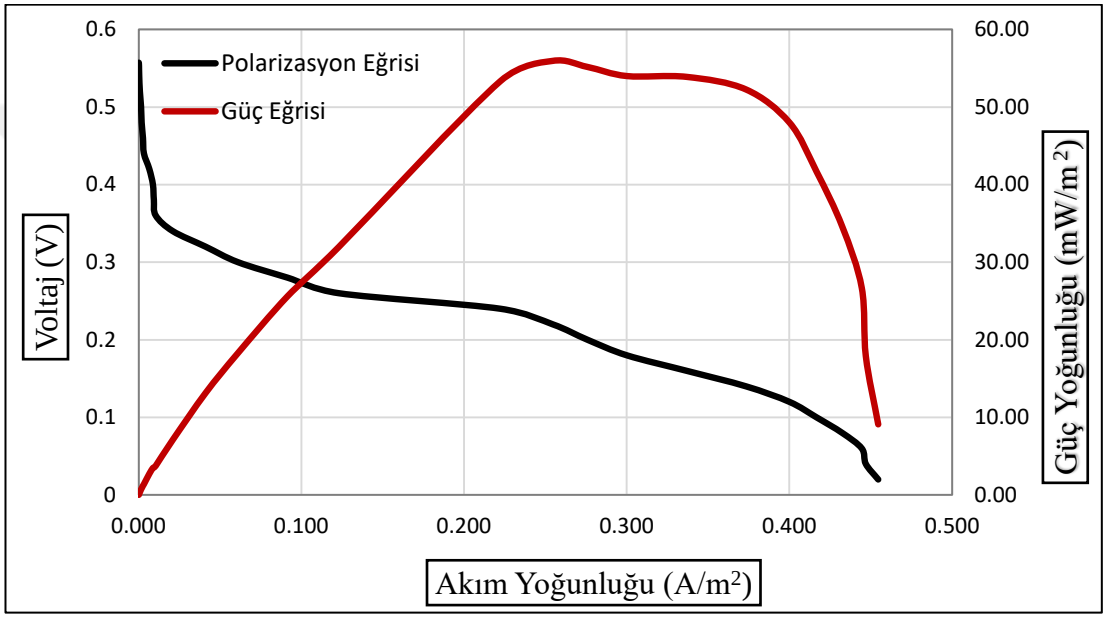
Şekil 4.3. MYH-2 polarizasyon ve güç eğrisi



Şekil 4.4. MYH-2 ADV değerleri

MYH-2'de izlenen en yüksek akım ve güç yoğunlukarı 0,426 A/m^2 ve 43,76 mW/m^2 olarak kaydedilmiştir. Bu sistemde SPEEK membran kullanılmış ve 32 gün boyunca stabil bir şekilde çalışmıştır. En yüksek ADV değeri ise 512 mV olarak kaydedilmiş, proses boyunca bu değerlerde seyretmiştir. Şekil 4.4.'te ADV değerlerinin MYH-1'deki gibi karıştırma olmaması ve çöp sızıntı suyunun mikroorganizma yoğunluğunun az olması nedeniyle 5 gün boyunca en yüksek değere ulaşması beklenmiştir. MYH-1 ile karşılaştırıldığında ADV, güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu (Şekil 4.3.) değerlerinin, tüm parametreler sabit tutulup sadece SPEEK

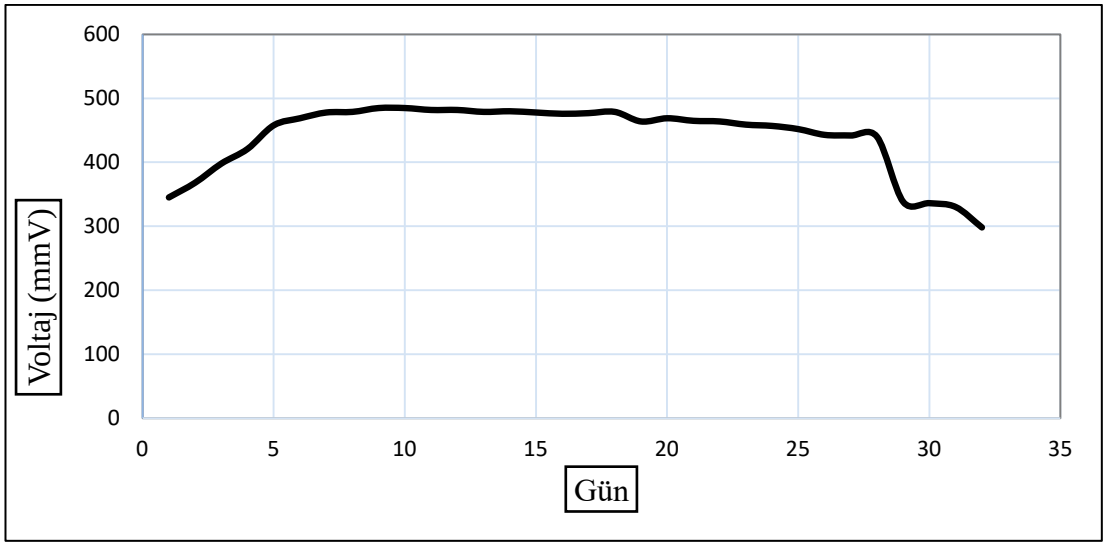
membran kullanılması nedeniyle arttığı gözlemlenmiştir. SPEEK membranın katyonları anot odasından katot odasına daha hızlı taşıdığı belirlenmiş ve polarizasyon eğrisinde kütle transfer kayıplarını ilgilendiren bölümün MYH-1'e göre daha pozitif sonuçlar olduğu belirlenmiştir. 32. gün sonunda ADV değerlerinin (Şekil 4.4.) alınan ölçümlerde 351 mV değerine kadar düşmüş ve değerlerin daha küçük değerlere düşüşü öngörülmüştür. En yüksek güç yoğunluğu (Şekil 4.3.) kütle transfer hızının MYH-1'de daha hızlı olduğu görülmüş ve çok küçük dış direnç değerlerine inmeden görülmüştür.



Şekil 4.5. MYH-3 polarizasyon ve güç eğrisi

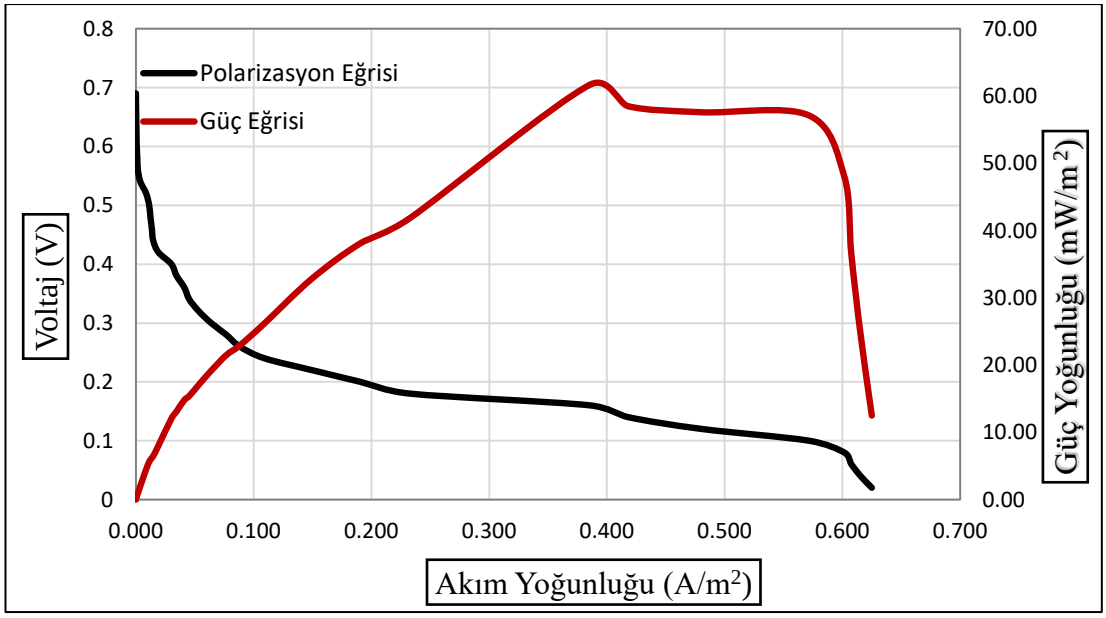
MYH-3'te izlenen en yüksek akım ve güç yoğunlukarı sırasıyla 0,455 A/m^2 ve 56,12 mW/m^2 olarak kaydedilmiştir. Bu sistemde Nafyon®-212 membranı kullanılmış ve 32 gün boyunca sürekli 100 rpm hızında karıştırılarak çalışılmıştır.

Bu hücre, MYH-1 ile aynı parametrelerde çalışmış farklı olan tek özelliği karştırma varlığı olmuştur. En yüksek ADV değeri 557 mV olarak kaydedilmiş, proses boyunca bu değerler sabit tutulmaya çalışılmıştır ve son alınan ölçümlerde 351 mV değerine kadar düşmüştür. Karıştırmanın varlığı birçok parametreyi iyileştirdiği görülmüştür.

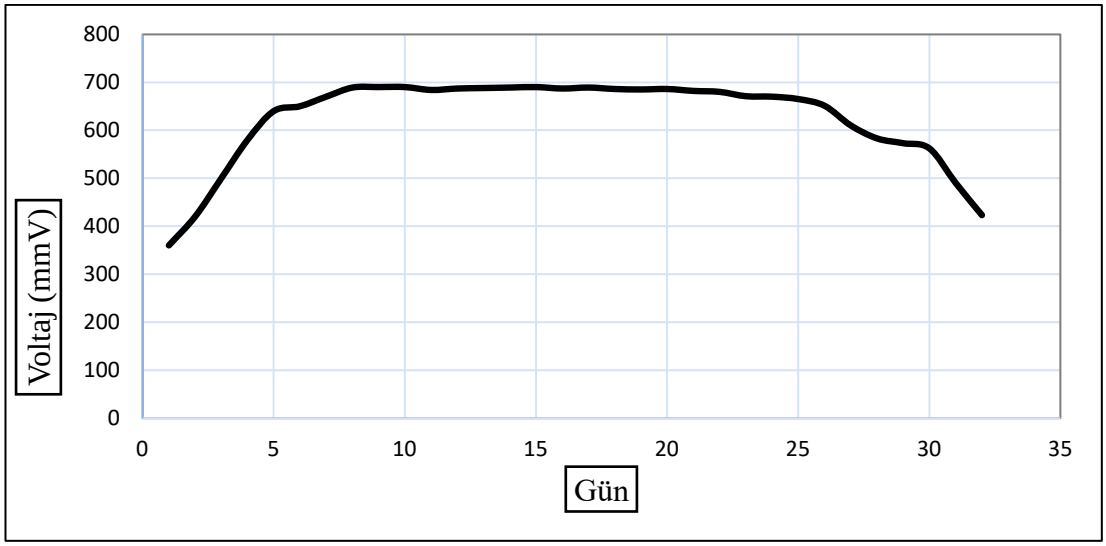


Şekil 4.6. MYH-3 ADV değerleri

İlk gün görülen ADV değeri (Şekil 4.6.) 345 V olarak kaydedilmiş ve MYH-1'e göre (296 mV) yüksek olduğu görülmüştür. Aktivasyon kayıplarının MYH-1'e göre azaldığı görülmüştür. Kütle transfer kayıpları (Şekil 4.5.) MYH-1'e göre artış göstermiş eğride ilgili bölümde hızlı bir düşüş olduğu görülmüştür. Karıştırma varlığı reaksiyon hızını artırmıştır fakat anot elektrodu üzerinde gerçekleşen yarı reaksiyon sonucu oluşan protonların membrana ulaşma hızını yavaşlattığı görülmüştür. Anot odası içerisindeki protonların membrana ulaşma hızı stabilize olmamış olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7. MYH-4 polarizasyon ve güç eğrisi



Şekil 4.8. MYH-4 ADV değerleri

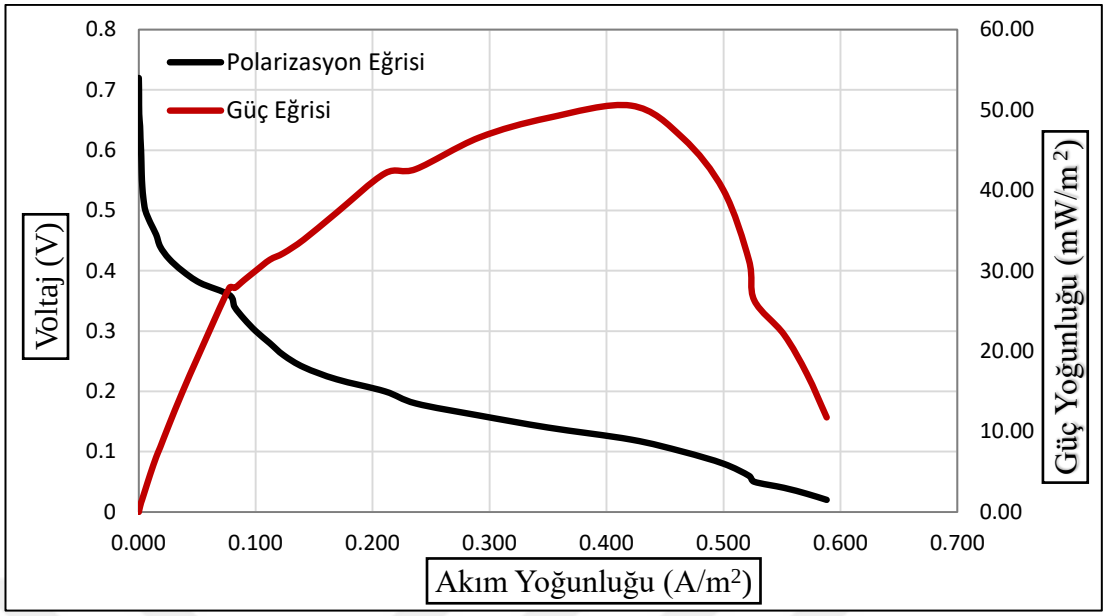
MYH-4'te izlenen en yüksek akım ve güç yoğunlukları sırasıyla 0,625A/m^2 ve 61,69 mW/m^2 olarak kaydedilmiştir. En yüksek ve stabil olarak izlenmiş ADV değeri 690 mV olarak kaydedilmiştir.

Bu sistemde SPEEK membranı kullanılmış ve 32 gün boyunca sürekli 100 rpm hızında karıştırılarak çalışılmıştır. MYH-2'den farklı olarak tek parametre karıştırmadır. MYH-3'ten farkı ise kullanılan membrandır. ADV değeri ilk gün 360 V olarak ölçülmüştür. Genel ADV değerleri MYH-2 ve MYH-3 değerlerine göre daha yüksek olarak ölçülmüştür.

Kütle transfer kayıpları MYH-2'deki gibi MYH-1 ve MYH-3'e göre daha düşüktür. En yüksek güç yoğunluğu (Şekil 4.7.) önceki çalışmalara göre daha yüksektir.

Karıştırma varlığı aktivasyon kayıplarını azaltmış ve anot elektrodu üzerindeki çamur oluşmasını ve gözenekleri kapatacak fiziksel kirlenmeyi MYH-1 ve MYH-2'ye göre engellemiştir.

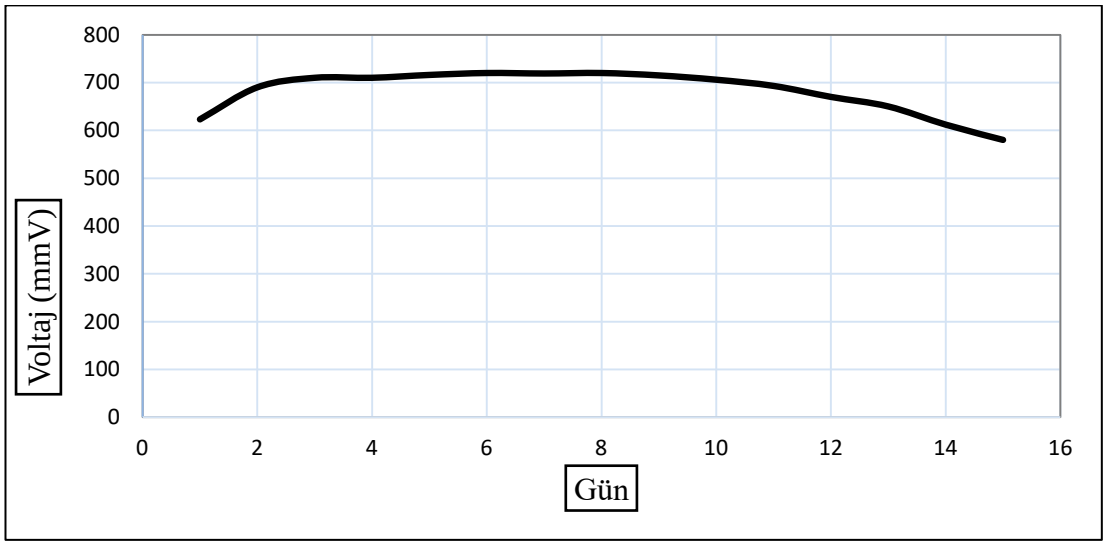
Ohmik kayıplar önceki çalışmalara göre daha azalmış ve katyonların transferi karıştırma ve SPEEK varlığında hızlandığı görülmüştür.



Şekil 4.9. MYH-5 polarizasyon ve güç eğrisi

MYH-5'te önceki hücrelerden farklı olarak anaerobik havuzdan alınan sızıntı suyu yakıt olarak kullanılmıştır. Bu sistemde iki saat boyunca deiyonize suda bekletilmiş Nafyon®-212 membranı kullanılmış ve karıştırma olmamıştır.

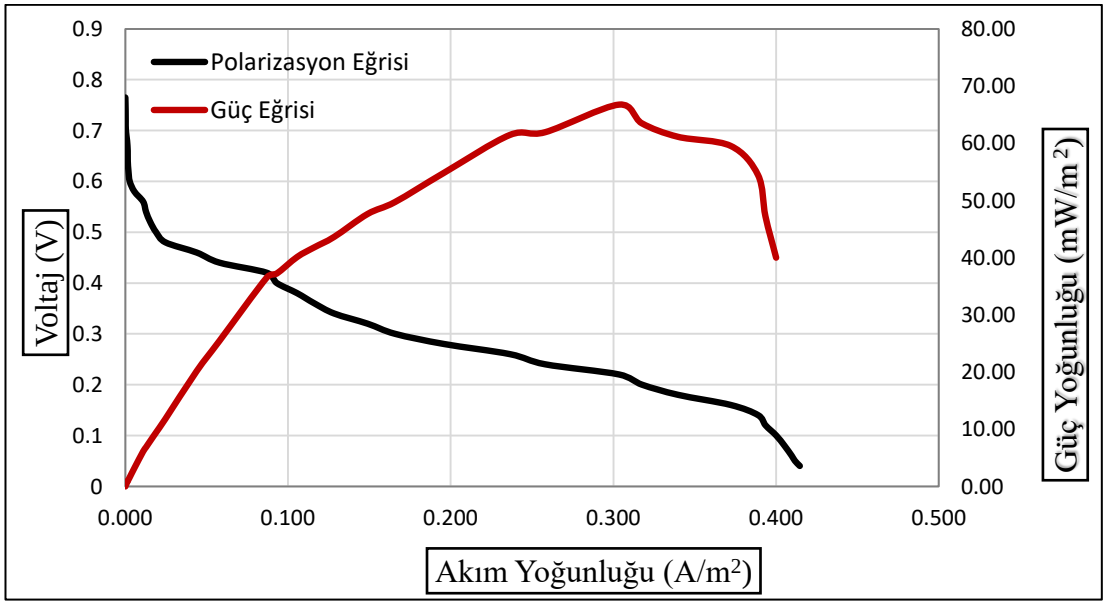
Anaerobik havuzdan alınan susbtratın içerisindeki mikrobiyal yükün çöp suyundan çok daha fazla olduğu görülmüştür ve kesikli besleme süreci, çöp sızıntı suyundaki mikroorganizma yükünün fazlalığından dolayı kısa tutulmuş, 360 saat (15 gün) olarak belirlenmiştir.



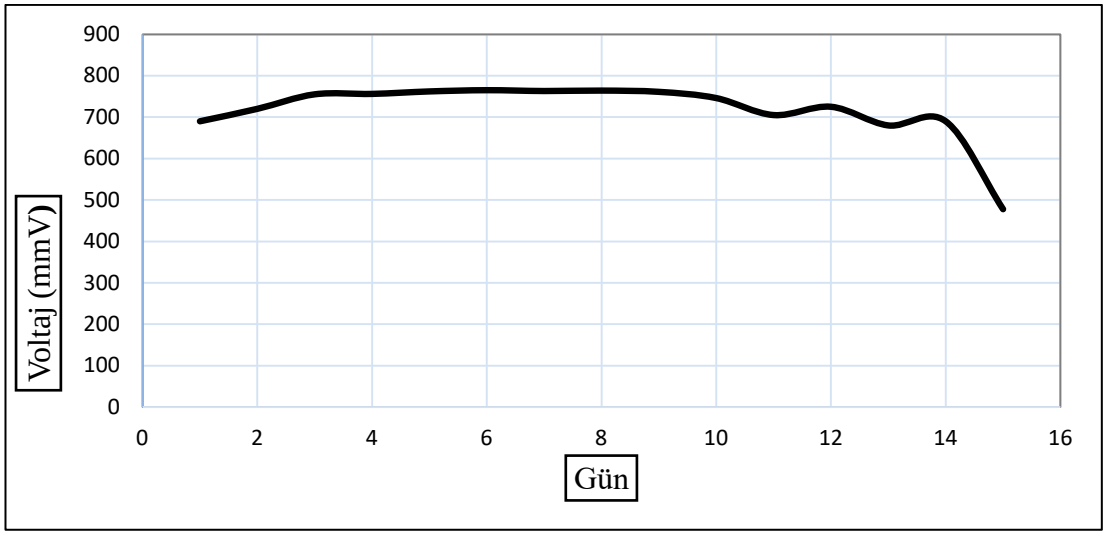
Şekil 4.10. MYH-5 ADV değerleri

Çöp suyundaki mikroorganizma üreme süresi askıya alınmıştır daha kısa sürede yüksek güç yoğunluğu seviyelerine ulaşılmıştır. Bu kanıya destekleyici olarak en yüksek ADV değeri (Şekil 4.8.) 720 mV olarak görülmüştür. İlk gün kaydedilen ADV değeri 623 mV olarak görülmüş en yüksek seviyerine 1-2 gün içerisnde ulaşmıştır.

En yüksek akım ve güç yoğunluğu (Şekil 4.9.) sırasıyla 0,588 A/m^2 ve 50,53 mW/m^2 olarak kaydedilmiştir. MYH-5 'in MYH-1 'den farkına bakıldığında sadece substratların farklı olduğu görülmüştür. Substratlar farklı olsa bile iyonik iletkenlikleri tüm hücrelerde olduğu gibi sabit olarak 15 mS/cm'de tutulmuştur. MYH-5'te MYH-1'deki gibi aktivasyon kayıplarının yüksek olduğu görülmüştür. Karıştırma olmaması elektron ve kütle transferinin hızlanması ve reaksiyonun yetersiz kalmasına sebep olduğu görülmüştür. Anot elektrodunda oluşan çamur tabakası ohmik kayıplara yol açmıştır. Polarizasyon eğrisine bakıldığında (Şekil 4.9.) ohmik kayıpların aktivasyon kayıpları gibi yüksek olduğu görülmüştür. Anolit içerisinin stabil vaziyette kalması protonların membrana ulaşmasını hızlandırmıştır. Kütle transfer kayıpları daha az olduğu görülmüştür. Genel olarak bakıldığında MYH-1'deki kayıplar bu hücrede de görülmüş fakat substratın daha verimli olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.11. MYH-6 polarizasyon ve güç eğrisi



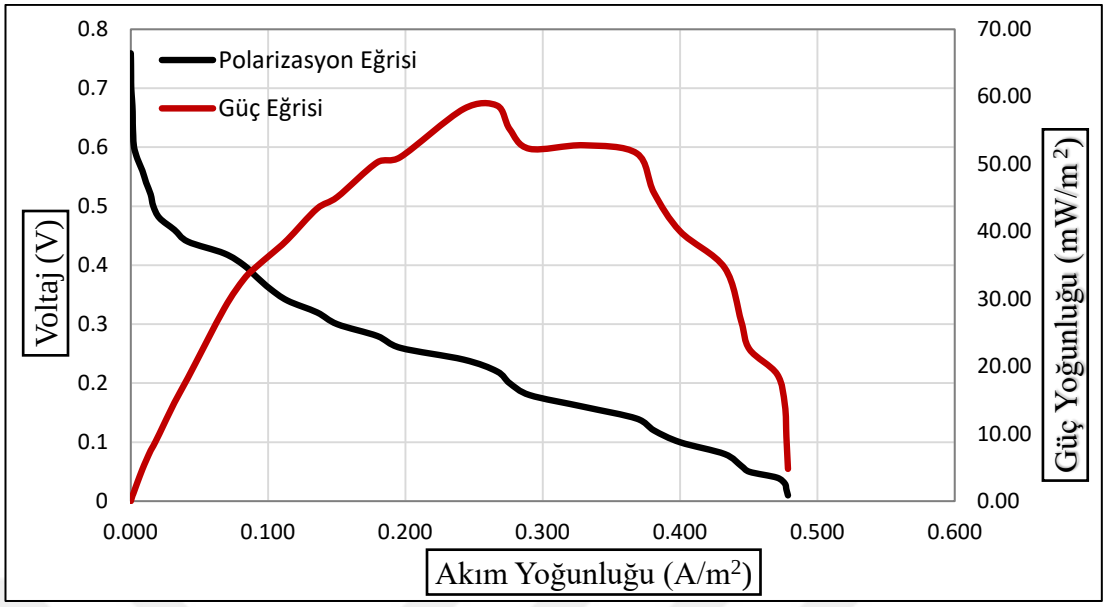
Şekil 4.12. MYH-6 ADV değerleri

MYH-6'da MYH-5'ten farklı olarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir, MYH-3'ten farklı olarak anaerobik sızıntı suyu kullanılmıştır. Karıştırma işlemi MYH-5' e göre aktivasyon kayıplarının düştüğü görülmüştür (Şekil 4.10.).

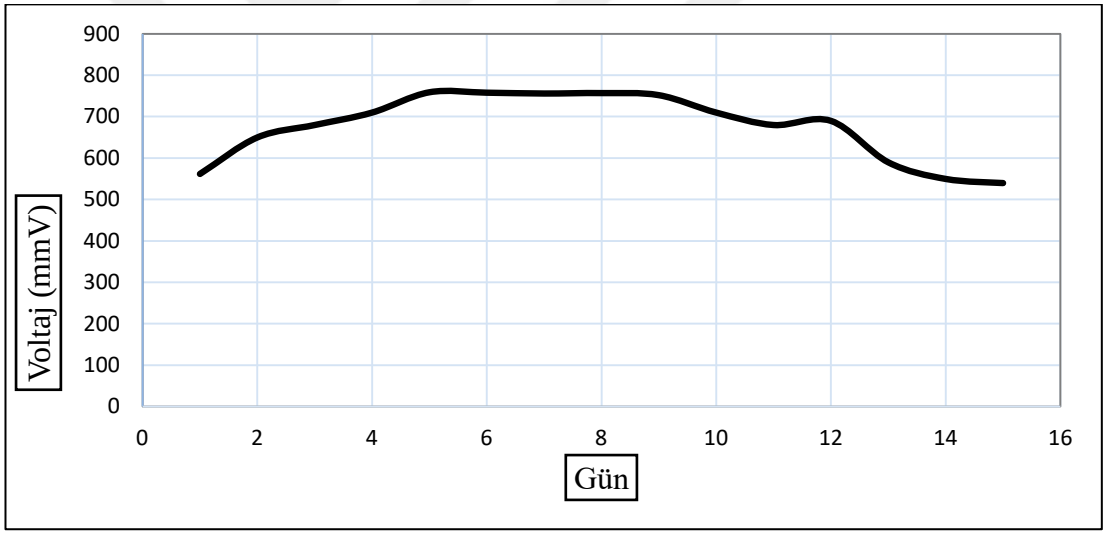
ADV değeri hücre kurulma işleminden sonra çok kısa sürede en yüksek değerlerine ulaştığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.12). Bu hücrede En yüksek ADV değeri 765 mV olarak kaydedilmiştir.

En yüksek akım ve güç yoğunluğu (Şekil 4.11.) sırasıyla 0,415 A/m^2 ve 66,76 mW/m^2 olarak kaydedilmiştir. MYH-5'e göre daha yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir. Karıştırmanın varlığı anolit içerisindeki protonların membrana ulaşmasını sınırlamış ve en yüksek akım yoğunluğunun 0,415 A/m^2 değerinde ölçülmüştür.

Güç yoğunluğunun MYH-5'e göre yüksek olduğu fakat akım yoğunluğunun MYH-5'te daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Polarizasyon eğrisinde ohmik kayıpları ilgilendiren bölümün MYH-5'e göre ayrıca azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca MYH-5'te ADV değerleri 360 saat sonunda normal derecede bir düşüş sergilerken MYH-6'da daha hızlı bir düşüş görülmüştür.

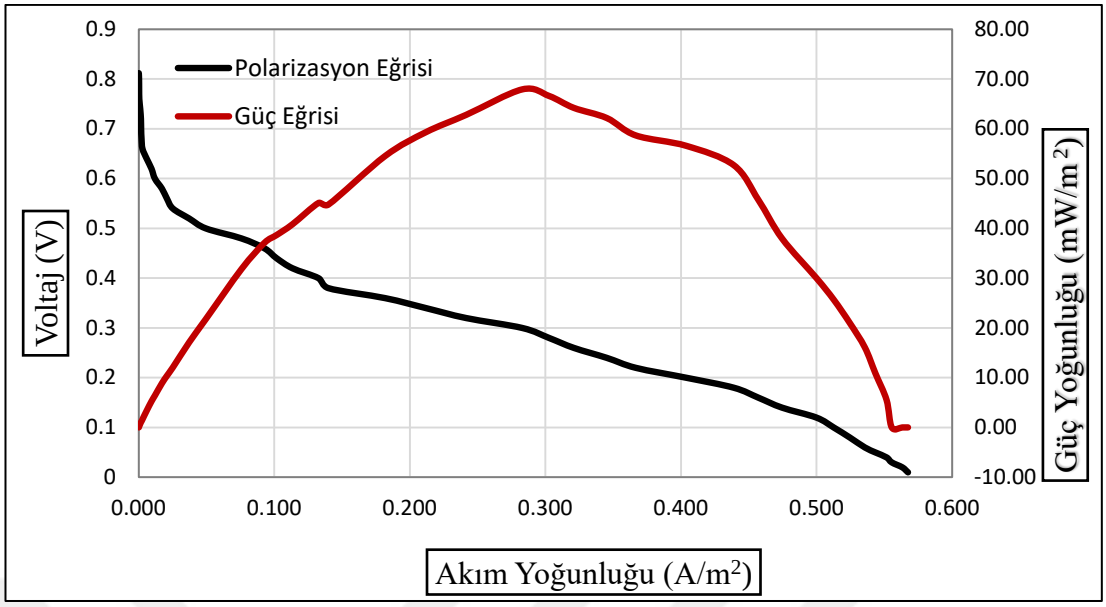


Şekil 4.13. MYH-7 polarizasyon ve güç eğrisi

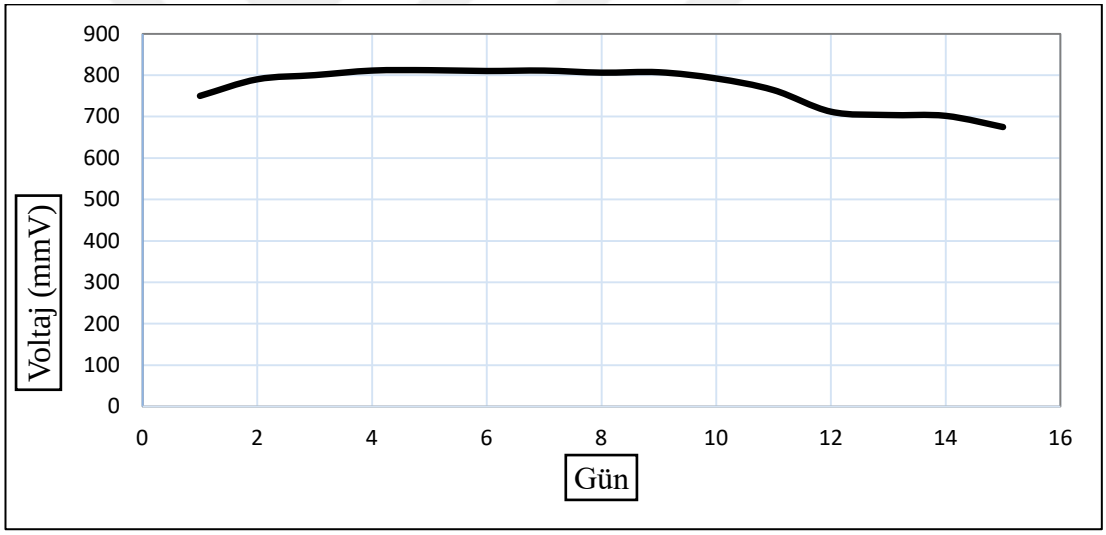


Şekil 4.14. MYH-7 ADV değerleri

MYH-7'de en yüksek ADV değeri 759 mV olarak kaydedilmiştir (Şekil 4.14.). En yüksek akım ve güç yoğunluğu (Şekil 4.13.) sırasıyla 0,478 A/m^2 ve 58,67 mW/m^2 olarak kaydedilmiştir. MYH-5'e göre daha yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir. MYH-5, MYH-6 ve MYH-8 de olduğu anaerobik sızıntı suyu kullanılmıştır ve ADV değerlerinin en yüksek seviye çıkması uzun sürmemiştir. Kütle transfer kayıplarının MYH-5'e göre daha az olduğu gözlemlenmiş güç yoğunluğunun fazla olması nedeniyle SPEEK performansı kanıtlanmıştır. ADV değerleri kısa süreçte maksimum değerine ulaşmış ve 360 saat boyunca bu değerlerde seyretmiştir.



Şekil 4.15. MYH-8 polarizasyon ve güç eğrisi



Şekil 4.16. MYH-8 ADV değerleri

MYH-8'de anaerobik sızıntı suyu kullanılmıştır ve 360 saat boyunca sürekli karıştırılmıştır. MYH-8'de en yüksek ADV (Şekil 4.16.) değeri 812 mV olarak kaydedilmiştir. Bu değer önceki çalışmalara göre daha yüksek olarak gözlemlenmiştir. ADV değerleri genel olarak çalışma boyunca yüksek değerlerde seyretmiştir çalışmanın son gününde 675 mV olarak ölçülmüştür. Ayrıca en yüksek akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu sırasıyla 0,568 A/m^2 ve 67,92 mW/m^2 olarak kaydedilmiştir (Şekil 4.15.). Bu değerlere bakarak önceki çalışmalar ile karşılaştırma yapıldığında MYH-8 hücresinde daha yüksek güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu

değerlerinin elde edildiği gözlemlenmiştir. MYH-7'ye göre bu sistemde 100 rpm karıştırma yapılmıştır. Polarizasyon eğrisi incelendiğinde (Şekil 4.15.) MYH-7'ye göre daha iyi bir karakter göstermiştir. Aktivasyon kayıpları azalmış daha yüksek dirençlerde daha yüksek akımlar çekilebilmiştir. Ohmik kayıplarda ve kütle transfer kayıplarında daha fazla artış olması MYH-7'ye göre daha yüksek güç yoğunluğuna ulaşılmasını engellememiştir.

4.3. Atıksu Analizleri

Çöp sızıntı suları ve anaerobik havuzdan alınmış sızıntı sularının giriş KOİ'lerine İZAYDAŞ laboratuvarlarında incelenmiş ve deneyler sonrasında çıkış sızıntı sularının KOİ değerleri Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında incelenmiştir. Tablo 4.5.'te kullanılan numunelerin giriş ve çıkış KOİ değerleri ile birlikte yüzde KOİ giderim değerleri belirtilmiştir.

Tablo 4.5. MYH'lerde kullanılan numunlerin giriş ve çıkış KOİ değerleri

MYH No:	Giriş KOİ (mg/L)	Çıkış KOİ (mg/L)	Yüzde KOİ Giderimi (%)
MYH-1	7640	4200	45,03
MYH-2	7640	3600	52,88
MYH-3	7640	3200	58,12
MYH-4	7640	3400	55,50
MYH-5	4550	800	82,42
MYH-6	4550	600	86,81
MYH-7	4550	450	90,11
MYH-8	4550	400	91,21

MYH-1, MYH-2, MYH-3 ve MYH-4'te deneyler sırasında ham çöp sızıntı suyu kullanılmıştır. 32 günlük kesikli mod sürecinde en yüksek KOİ giderimi MYH-3'te %58,1 olarak kaydedilmiştir. Temel olarak bakıldığında karıştırma yapılarak işleyen MYH'lerde KOİ gideriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. MYH-1 ile MYH-3 arasında değişen tek parametre karıştırma iken karıştırmalı sistemde (MYH-3) yaklaış %13 oranında bir artış gözlemlenmiştir. Aynı şekilde SPEEK membran kullanılan MYH-2 ve MYH-4 arasında yaklaşık %3 oranında bir artış kaydedilmiştir. Çöp sızıntı suyu numunelerinde yapılan membran değişikliğinde temel bir iyileşme gözlemlenememiştir. MYH-1'de Nafyon®-212 membranı kullanılmış ve KOİ giderimi %45.03 iken, MYH-2'de SPEEK membranı kullanılmış ve KOİ giderimi yaklaşık olarak %7 oranında artış göstermiştir. MYH-3'te KOİ giderimi %58,12 iken aynı parametrelerde çalışan sadece SPEEK membran kullanılmış MYH-4'te KOİ giderimi yaklaşık %3 oranında azalma göstermiştir.

İkinci kısma bakıldığında MYH-5, MYH-6, MYH-7 ve MYH-8'de deneyler sırasında anaerobik sızıntı suyu kullanılmıştır. 15 günlük kesikli mod sürecinde en yüksek KOİ giderimi MYH-7 ve MYH-8'de %91,21 olarak kaydedilmiştir. İlk 4 reaktörde görüldüğü gibi bu hücrelerde de karıştırma varlığında anot odasındaki subtratın ve mikroorganizmların daha hızlı reaksiyon gösterdiği kirletici organikleri parçalayıp çöktürdüğü gözlemlenmiştir. MYH-5'te KOİ giderimi %82,42 iken karıştırmalı reaktör MYH-6'da bu değerde yaklaşık %4 oranında bir artış görülmüştür. SPEEK membranın kullanıldığı MYH-7 ve MYH-8'de %10 oranında bir artış gözlemlenmiştir. Anaerobik sızıntı suyu kullanılan bu sistemlerde SPEEK membranın kullanıldığı MYH-7 ve MYH-8 reaktörleri Nafyon®-212 membranın kullanıldığı MYH-5 ve MYH-6 reaktörlerine göre KOİ giderim yüzdelerinde yaklaşık %6 oranında bir iyileşme söz konusu olmuştur.

Anaerobik havuzdan alınmış sızıntı sularının giriş KOİ'lerinin daha küçük değerlere sahip olması, içeriğindeki UYA miktarının çöp suyuna göre daha az olması ve ayrıca mikroorganizma yükünün çöp suyundan üstün olmasından dolayı anaerobik sızıntı suyuyla yapılmış deneylerde (MYH-5, MYH-6, MYH-7 ve MYH-8) daha kısa sürede daha güzel sonuçlar elde edilmiştir. Giriş KOİ seviyesi 7640 mg/L olan ham çöp sızıntı suyu, aynı parametrelerle kurulmuş anaerobik sızıntı suyuna (4550 mg/L) göre yaklaşık olarak %30-40 oranında daha az KOİ giderim oranına sahip olmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

MYH'ler kullanışlı, basit ve sağlam bir teknoloji haline gelmek için gelişmeye devam etmektedir. Bu tez çalışmasının amacı bir bakıma MYH'lerin kurulum maliyetlerinin azaltılması, kullanım sürecinin uzatılması, atıksuların MYH'lerdeki performansının incelenmesi, farklı membranların ve karıştırma varlığının etkisinin görülmesidir.

Membranlar yakıt pillerinin olduğu gibi MYH'lerin de en önemli ve kritik bileşenlerinden birisidir. Bu nedenle iyonik iletkenliği yüksek, fiziksel ve kimyasal özellikleri yüksek, aynı zamanda az maliyetli ve ömrü uzun membranlar geliştirilmesi MYH'lerin ticarileşmesi ve büyük ölçekli çalışmalar için çok önemlidir. SPEEK membranların doğrudan metanol ve doğrudan borhirür yakıt hücreleri tiplerinde güzel sonuçları verildiği kanıtlanmıştır. MYH'lerde de büyük ölçeklere çıkıldıkça yüksek sıvı basınçlarını karşılayabilecek mekanik dayanıma sahip ve ayrıca iyonik iletkenliği yüksek SPEEK'ler kullanıldığında sonuçların pozitif yönde olduğu görülmüştür.

MYH'lerde bira endüstrisi ve evsel atıksular olmak üzere insan dışkısına kadar birçok atıksu yakıt olarak kullanılabilmektedir. Katı atıkların süzüldüğü ve çöp sızıntı suyu adı verilen çok yüksek KOİ değeri olan atıksular MYH'lerde kullanılmıştır. 5-10 sene arasında bekleme sürecinde KOİ değerleri düşen sızıntı suları farklı aşamalarda kullanılmıştır. Her aşamadaki farklı numunelerde güç yoğunluğu sonuçlarının aynı olmadığı gözlemlenmiştir. Ham çöp sızıntı suyu ile İZAYDAŞ çöp arıtma prosesinde anaerobik havuzdan alınmış numuneler ile çalışmalar gerçekleştirilmiş güç yoğunlukları ve KOİ giderimi konusunda ham çöp suyunun verileri geride kalmıştır. Anaerobik sızıntı suyunun içerisinde mikroorganizma yükünün çöp suyundan fazla olmasından dolayı çöp suyunun reaktör içerisindeki 5 günlük üreme ve reaksiyonları geliştirme süresi elimine olmuştur. Anaerobik sızıntı suyu ile yapılmış deneyler bu sebepten ve UYA değerleri

düşük olduğu için 360 saatlik kesikli besleme modu ile yapılmış ve maksimum seviyelere ulaşılmıştır.

MYH'lerde yakıt olarak kullanılan sızıntı sularının iyonik iletkenlikleri incelenmiştir. Literatürde yer alan bilgilerde 20 mS/cm iyonik iletkenliğine sahip atıksuların en iyi performansı gösterdiği ve ohmik kayıpları optimal bir düzeye düşürdüğü belirtilmiştir. Bu çalışmada güç çıktıları 15 mS/cm değerine kadar artış gösterip daha sonrasında mikrobiyal yapıya zarar verilmiş olmasından dolayı artış durmuş ve gerileme başlamıştır. Sürekli karıştırmalı reaktörlerde iyonik iletkenliklerin yüksek olduğu görülmüştür. Karıştırma olmayan çalışmalarda iyonik iletkenliği artırması için eklenen çeşitli iyonlar tuz oluşturarak dibe çökmekte ve iyonik iletkenliğin azalmasına yol açmaktadır. Ayrıca karıştırma yapılmayan çalışmalarda anot yüzeyinde bakterilerin biyofilm oluşturması beklenirken bunun yanında çamur tabakası oluşmuş, anot elektrot yüzeyinde tıkanmalar gerçekleşmiş, kütle transfer ve ohmik kayıpların arttığı görülmüştür.

Temel olarak deneyler üzerinde durulduğunda SPEEK kullanılan MYH reaktörlerinde diğer parametreler sabit tutulduğu durumda ADV değerlerinin ve güç yoğunluklarının, Nafyon®-212'li MYH'ye göre büyük çıktığı gözlemlenmiş, kütle transfer kayıplarının düştüğü tespit edilmiştir.

MYH'ler için atıksu arıtımı alanında, standart piyasa değeri fiyatlarında orta vadeli bir uygulama öngörülebilir. Güç yoğunluğunu reaktör m^3 başına sabit bir 1 kW güce çıkarmak için yeni teknolojik iyileştirmelere ihtiyaç söz konusudur. Günümüzde birkaç firmanın MYH'leri artıma tesisleri olarak yığın biçiminde kullanıldığı bilinmektedir. Elektrokimyasal materyallerin geliştirilmesi, biyolojik olarak mikroorganizmaların aktivitesinin artırılması ve ticari olarak kullanılan elektrot malzemelerinin fiyatlarının düşmesi atık karbon bazlı enerji kaynaklarına farklı bir seçenek olarak nitelendirilebilir.

MYH'ler hidrojen üretimi, atık su arıtımı, elektrik üretimi ve biyosensör uygulamalarında kullanılabilmektedir. Elektronların mikroplarla üretimi, fosil yakıtlar sonrası için hayati bir öneme sahiptir. Çünkü MYH'ler, organik atıklardan ve yenilenebilir biyokütleden elektrik akımı üretme seçeneğini sunar.

KAYNAKLAR

[1] Chae K., Jinchoi M., Kim K.,Ajayi F. F. ve Chang I., A Solar-Powered Microbial Electrolysis Cell with a Platinum Catalyst-Free Cathode To Produce Hydrogen, *Environ. Sci. Technol*, 2009, **24**(43),9525-9530.

[2] Logan B.E., *Microbial Fuel Cell*, 1st ed., Pen State,Wiley, 2008.

[3] Piccolino M., Animal Electricity and the Birth of Electrophysiology: the Legacy of Luigi Galvani, *Brain Res Bull*, 1998, **46**, 381-407.

[4] Potter M.C., Electrical Effects Accompanying the Decomposition of Organic Compounds, *Royal Society (Formerly Proceedings of the Royal Society) B*, 1911,**84**,260-276.

[5] Cohen B., The Bacterial Culture as an Electrical Half-cell, *J. Bacteriol*,1931, **21**, 18-9.

[6] Sonawat H.M., Phadke R. S., ve Govıl G., Towards Biochemical Fuel Cells, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*,1984, **84**, 1099-1107.

[7] Wingard L.B., Shaw C.H.,ve Castner J.F., Bioelectrochemical Fuel Cells, *Enzyme Microbial Technology*, 1982, **4**, 137-142.

[8] Appleby A. J., ve Yeager E. B., Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells (SPEFCs), *Energy*, 1986,**11**, 137-52.

[9] Wang Y., Chen S., Mishler J., Cho S. C., ve Adroher X. C., A Review of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Applied Energy*,2011,**88**(2), 981-1007.

[10] Schulze M., ve Gulzow E., Degradation of Nickel Anodes in Alkaline Fuel Cells., *J. Pow. Sources.*, 2004, **127**, 252-263.

[11] Wagner N., Schulze M. ve Gulzow E., Long Term Investigation of Silver Cathodes for Alkaline Fuel Cells, *Journal Power Source*, 2004,**127**, 264-272.

[12] Georgi L. Ve Leccese F., Fuel Cells: Technologies And Applications, *The Open Fuel Cells Journal*, 2013,**6**, 1-20.

[13] He Z. ve Angenent L.T., Application Of Bacterial Biocathodes in Microbial Fuel Cells, *Electroanalysis,* 2006, **18**(19-20), 2009-2015.

[14] Rabaey K. ve Verstraete W., Microbial fuel cells: Novel Biotechnology for Energy Generation, *TRENDS in Biotechnology*, 2005,**23**, 292-298.

[15] Logan B.E. ve Regan J. M., Electricity-Producing Bacterial Communities in Microbial Fuel Cells, *Trends Microbiology*, 2006,**14**, 512-8.

[16] Logan B. E., Hamelers B.,Rozendal R., Schroder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W. ve Rabaey K., Microbial Fuel Cells Methodology and Technology, *Environmental Science and Technology,* 2006,**40**, 5181-5192.

[17] Do M. H., Ngo H. H., Guo W. S., Liu Y. ve Chang S. W., Challenges in the Application of Microbial Fuel Cells to Wastewater Treatment and Energy Production: A Mini Review, *Science of the Total Environment,* 2018,**639**, 910-920,

[18] Liu H., Grot S. ve Logan B.E., Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate, *Environ. Sci. Technol*, 2005,**39**, 4317-4320.

[19] Goswami R. ve Mishra V.K., A Review of Design, Operational Conditions and Applications of Microbial Fuel Cells, *Biofuels*,2018,**9**(2). 203-220.

[20] Parkash A., Microbial Fuel Cells: A Source of Bioenergy, *J. Micro. Biochem. Technol.*,2016 ,**8**, 247-255.

[21] Lee D. J., Chang J. S., Lai J. Y., Microalgae–microbial Fuel Cell: A Mini Review, *Bioresource Technology.*, 2015, **198**, 891-895.

[22] Das S., Mangwani N., Recent Developments in Microbial Fuel Cells: A Review, *J. Sci. Ind. Res.* 2010, **69**, 727-731.

[23] Wei J., Liang P., Huang X., Recent Progress in Electrodes for Microbial Fuel Cells, *Bioresource Technology*, 2011, **102**, 9335-4.

[24] Walter X.A., Forbes S., Greenman J., Ieropoulos I., From Single MFC to Cascade Configuration: The Relationship Between Size, Hydraulic Retention Time and Power Density, *Sustainable Energy Technology Assessment,* 2016, **14**, 74-9.

[25] Ye Z., Hou J., Ellis M.W., Behkam B., Effect of Anode Surface Roughness on Power Generation in Microbial Fuel Cells, *ASME 2012 international mechanical engineering congress and exposition*, Texas, USA, 2012.

[26] Watanabe K., Recent Developments in Microbial Fuel Cell Technologies for Sustainable Bioenergy, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2008, **6**, 528-536.

[27] Richter H., McCarthy K., Nevin K., Johnson J., Electricity Generation by Geobacter Sulfurreducens Attached to Gold Electrodes, *Langmuir*, 2008, **24**, 4376-4379.

[28] Heijne A., Hamelers H., Saakes M., Buisman C., Performance of Non-porous Graphite and Titanium-Based Anodes in Microbial Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 5697-5703.

[29] Park D.H., Zeikus J.G., Improved Fuel Cell and Electrode Designs for Producing Electricity from Microbial Degradation, *Biotechnology Bioeng.*, 2003, **81**, 348-355.

[30] Liu H., Logan B. E., Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane, *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**, 4040-4046.

[31] Dumas C., Mollica A., Feron D., Basseguy R., Marine Microbial Fuel Cell: Use of Stainless Steel Electrodes as Anode and Cathode Materials, *Electrochimica Acta.*, 2007, **53**, 468-473.

[32] Cheng S., Liu H., Logan B. E., Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt Andcotmpp) and Polymer Binders (Nafion And PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells, *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**, 364-369.

[33] Du Z., Li H. ve Gu T., A State of the Art Review on Microbial Fuel Cells: a Promising Technology for Wastewater Treatment and Bioenergy, *Biotechnol. Adv.*, 2007, **25**(5), 464-482.

[34] Oh S. E., Logan B.E., Proton Exchange Membrane and Electrode Surface Areas as Factors That Affect Power Generation in Microbial Fuel Cells, *Appl Microbiol Biotechnology*, 2006, **70**, 162-169,

[35] Min B., Cheng S., Logan B., Electricity Generation Using Membrane and Salt Bridge Microbial Fuel Cells, *Water Res.*, 2005, **39**, 1675–1686.

[36] Grzebyk M., Pozniak G., Microbial Fuel Cells (MFCs) with İnterpolymer Cation Exchange Membranes, *Sep Purif Technol.*, 2005, **41**, 321–328.

[37] Choi T.H., Won Y., Lee J., Shin D., Lee Y.M., Electrochemical Performance of Microbial Fuel Cells Based on Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Membranes, *Journal of Power Sources*, 2012, **220**, 269-279.

[38] Pandit S., Khilari S., Roy S., Pradhan D., Das D., Improvement of Power Generation Using Shewanella Putrefaciens Mediated Bioanode in a Single Chambered Microbial Fuel Cell, Effect of Different Anodic Operating Conditions, *Bioresource Technology,* 2014, 16.

[39] Tian Y., Ji C., Wang K., Le-Clech P., Assessment of an Anaerobic Membrane Bio-Electrochemical Reactor for Wastewater Treatment and Energy Recovery, *J. Membrane Sci.*, 2014, **450**, 242-248.

[40] Kumar A., Katuri K., Lens P., Leech D., Does Bioelectrochemical Cell Configuration and Anode Potential Affect Biofilm Response?, *Biochem. Soc. Trans.*, 2012, **40**, 1308-14.

[41] Chae K.J., Choi M.J.,. Lee J.W., Effect of Different Substrates on The Performance, Bacterial Diversity, and Bacterial Viability in Microbial Fuel Cells, *Bioresource Technology*, 2009, **100**, 3518–3525.

[42] Biffinger J. C., Pietron J., Bretschger O., The İnfluence of Acidity on Microbial Fuel Cells Containing Shewanella Oneidensis, *Biosens. Bioelectron.*, 2008, **24**, 900–905.

[43] Catal T., Li K., Bermek H., Electricity Production from Twelve Monosaccharides Using Microbial Fuel Cells, *J. Power Sources,* 2008, **175**, 196–200.

[44] Rezaei F., Richard T.L., Logan B.E., Analysis of Chitin Particle Size on Maximum Power Generation, Power Longevity, And Coulombic Efficiency on Solid-Substrate Microbial Fuel Cell, *J. Power Sources,* 2009, **192**, 304–309.

[45] Mohan S.V., Mohanakrishn G., Reddy B., Bioelectricity Generation from Chemical – Wastewater Treatment in Mediatorless (Anode) Microbial Fuel Cell (MYH) Using Selectively Enriched Hydrogen Producing Mixed Culture Under Acidophilic Microenvironment, *Biochem Eng J.*, 2008, **39**, 121-130.

[46] Lu M., Chen S., Babanova S., Phadke S., Salvacion M., Long-term Performance of a 20-L Continuous Flow Microbial Fuel Cell for Treatment of Brewery Wastewater, *Journal of Power Sources,* 2017, **356,** 274-287.

[47] Zhang J. N., Zhao Q. L., You S. J., Continuous Electricity Production From Leachate in a Novel Upflow Air-Cathode Membrane-Free Microbial Fuel Cell, *Water Sci. Technol,* 2008, **7**, 1017-1021.

[48] Ren Z., Steinburg L. M.,. Regan J., Electricity Production and Microbial Biofilm Characterization in Cellulose-Fed Microbial Fuel Cells, *Water Sci. Technol.*, 2008, **58**, 617– 622.

[49] Logan B.E., Hamelers B., Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **17**(40), 5181-5192.

[50] Deng L., Li F., Zhou S., Huang D., Ni J., A Study of Electron-shuttle Mechanism in Klebsiella Pneumoniae Based-Microbial Fuel Cells, *Chin. Sci. Bull.*, 2010, **55**, 99–104.

[51] Rahimnejad M., Adhami A., Darvari S., Zirepour A., Microbial Fuel Cell as New Technology for Bioelectricity Generation: a Review, *Alex. Eng. J.*, 2015, **54**, 745–56,

[52] Raman K., Lan J., Performance and Kinetic Study of Photo Microbial Fuel Cells (Pmyhs) with Different Electrode Distances, *Applied Energy*, 2012, **100**, 100-105.

[53] Martin E., Savadogo O., Guiot S. R., The Influence of Operational Conditions on the Performance of a Microbial Fuel Cell Seeded with Mesophilic Anaerobic Sludge, *Biochem. Eng J.*, 2010, **51**, 132–139.

[54] Campo A. G., Lobato J., Canizares P., Short-Term Effects of Temperature and COD in a Microbial Fuel Cell, *Appl. Energy*, 2013, **101**, 213–217.

[55] Cheng S., Xing D., Logan B.E., Electricity Generation of Single-chamber Microbial Fuel Cells at Low Temperatures, *Biosens. Bioelectron*, 2011, **26**, 1913–1917.

[56] Ahn Y., Logan B., Effectiveness of Domestic Wastewater Treatment Using Microbial Fuel Cells at Ambient and Mesophilic Temperatures, *Bioresource Technolology*, 2010, **101**, 469– 475.

[57] Wang X. L., Wu C., Zhang J. Q., Acclimation Stage on the Performance of Microbial Fuel Cells Subjected to Variation in COD, Temperature, and Electron Acceptor, *Adv. Mater. Res.*, 2011, **183**(185), 2346–2350.

[58] Pant D., Van Bogaert G., Diels L., Vanbroekhoven K., A Review of the Substrates Used in Microbial Fuel Cells (MFCs) For Sustainable Energy Production, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 1533–43.

[59] Habermann W., Pommer E., Biological Fuel Cells with Sulphide Storage Capacity, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1991, **35**, 128–33.

[60] Rabaey K., Verstraete W., Microbial Fuel Cells: Novel Biotechnology for Energy Generation, *Trends Biotechnology*, 2005, **23**(6), 291–8.

[61] He Z., Huang Y., Manohar A., Mansfeld F., Effect of Electrolyte pH on the Rate of The Anodic And Cathodic Reactions in an Air-Cathode Microbial Fuel Cell, *Bioelectrochemistry*, 2008, **74**, 78–82.

[62] Gil G., Chang I., Kim B., Kim M., Jang J., Park H., Operational Parameters Affecting the Performance of a Mediator-Less Microbial Fuel Cell, *Biosensors & Bioelectronics*, 2003, **18**, 327–334.

[63] Liu H., Cheng S. A., Logan B. E., Production of Electricity From Acetate or Butyrate Using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 658–662.

[64] Fan Y., Sharbrough E., Liu H., Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**(21), 8101–8107.

[65] Logan B.E., Rabaey K., Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies, *Science*, 2012., **337**, 686–690.

[66] Lefebvre O., Tan Z., Kharkwal S., Ng H.Y., Effect of Increasing Anodic NaCl Concentration on Microbial Fuel Cell Performance, *Bioresource Technology*, 2012, **112**, 336 -340.

[67] Li X.M., Cheng K. Y., Wong J., Bioelectricity Production from Food Waste Leachate Using Microbial Fuel Cells Effect of NaCl and pH, *Bioresource Technology*, 2013, **149**, 452-458.

[68] Tauseef S. M., Abbasi T., Abbasi S.A., Energy Recovery from Wastewaters with Highrate Anaerobic Digesters, *Renewable Sust. Energ. Rev.*, 2013, **19**, 704–41.

[69] Abbasi T., Abbasi S., Formation and Impact of Granules in Fostering Clean Energy Production and Wastewater Treatment in Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) Reactors, *Renew. Sust Energ. Rev.*, 2012, **16**, 1696–708.

[70] He L., Du P., Chen Y., Lu H., Cheng X., Chang B., Advances in Microbial Fuel Cells for Wastewater Treatment, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, **71**, 388–403.

[71] Kim J.R., Dec J., Bruns M.A., Logan B.E., Removal of Odors from Swine Wastewater by Using Microbial Fuel Cells, *Appl. Environ. Microbiology*, 2008, **8**(74), 2540–2543.

[72] Chen Y., He L., Li J., Cheng X., Lu H., An Inexact Bi-level Simulation–optimization Model for Conjunctive Regional Renewable Energy Planning and Air Pollution Control for Electric Power Generation Systems, *Appl. Energy.*, 2016, **183**, 969–983.

[73] Oh S.T., Kim J.R., Premier G.C.,. Lee T.H., Kim C., Sustainable Wastewater Treatment: How Might Microbial Fuel Cells Contribute, *Biotechnol. Adv.*, 2010, **28**(6), 871–881.

[74] Choi M.J., Chae K.J., Ajayi F.F., Kim K., Yu H.W., Effects of Biofouling on ion Transport Through Cation Exchange Membranes and Microbial Fuel Cell Performance, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**(1), 298–303, 2011.

[75] Tartakovsky B., Guiot S.R., A Comparison of Air and Hydrogen Peroxide Oxygenated Microbial Duel Cell Reactors, *Biotechnol. Prog,* 2006, **22**(1), 241-246.

[76] You S., Zhao Q., Jiang J., Zhang J., Treatment of Domestic Wastewater with Simultaneous Electricity Generation in Microbial Fuel Cell under Continuous Operation, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 2006, **20**,. 407-412.

[77] Rodrigo M., Cañizares P., Lobato J., Paz R., Sáez C., Linares J., Production of Electricity from the Treatment of Urban Waste Water Using a Microbial Fuel Cell, *Journal Power Sources*, 2007, **169**, 198–204.

[78] Puig S., Serra M., Coma M., Cabre M., Balaguer M., Colprim J., Microbial Fuel Cell Application in Landfill Leachate Treatment, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **185**(2), 763-767.

[79] Sciarria T., Tenca A., Epifanio A., Mecheri B., Merlino G., Barbato M., Using Olive Mill Wastewater to İmprove Performance in Producing Electricity from Domestic Wastewater by Using Single-Chamber Microbial Fuel Cell, *Bioresource Technol*, 2013, **147**, 246–53.

[80] Choi J., Ahn Y., Continuous Electricity Generation in Stacked Air Cathode Microbial Fuel Cell Treating Domestic Wastewater, *Journal Environmetal Management*, 2013, **130**, 146–52.

[81] Min B., Kim J., Oh S., Regan J., Logan B., Electricity Generation from Swine Wastewater Using Microbial Fuel Cells, *Water Res.*, 2005, **39**, 4961–8.

[82] Yokoyama H., Ohmori H., Ishida M., Waki M., Tanaka Y., Treatment of Cow-waste Slurry by a Microbial Fuel Cell and the Properties of the Reated Slurry as a Liquid Manure, *Anim. Sci. J.*, 2006, **77**, 634–8.

[83] Du F., Li Z., Yang S., Xie B., Liu H., Electricity Generation Directly Using Human Feces Wastewater for Life Support System, *Acta Astronaut*, 2011, **68**, 1537–47.

[84] Santoro C., Ieropoulos I., Greenman J., Cristiani P., Vadas T., Mackay A., Power Generation and Contaminant Removal in Single Chamber Microbial Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy,* 2013, **38**, 11543-11551.

[85] Mathuriya A.S., Sharma V.N., Bioelectricity Production from Various Wastewaters Through Microbial Fuel Cell Technology, *J. Biochem. Tech.,* 2009, **2**, 133-137.

[86] Zhao Y.Q., Collum S., Phelan M., Goodbody T., Doherty L., Preliminary Investigation of Constructed Wetland incorporating Microbial Fuel Cell, Batch and Continuous Flow Trials, *Chem. Eng. J.*, 2013, **229**, 364–370.

[87] Liu S., Song H., Wei S., Yang F., Li X., Bio-cathode Materials Evaluation and Configuration Optimization for Power Output of Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland Microbial Fuel Cell Systems, *Bioresource Technology,2014,* **166**, 575-583.

[88] Zhang Y., Noori J., Angelidaki I., Simultaneous Organic Carbon, Nutrients Removal and Energy Production in a Photomicrobial Fuel Cell (PFC), *Energy Environmental Science,* 2011, **4**, 4340–6.

[89] Zhuang L., Yuan Y., Wang Y., Zhou S., Long-Term Evaluation of a 10-Liter Serpentine-Type Microbial Fuel Cell Stack Treating Brewery Wastewater, *Bioresource Technology,* 2012, **123**, 406-412.

[90] Mengqian L., Chen S., Babanova S., Long-term Performance of a 20-L Continuous Flow Microbial Fuel Cell for Treatment of Brewery Wastewater, *Journal of Power Sources,* 2017, **356**, 1-14.

[91] Wang Y., Sheng G., Li W., Huang Y., Yu Y., Development of a Novel Bioelectrochemical Membrane Reactor for Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 9256–61.

[92] Liu H., Ramnarayanan R., Logan B., Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**(7), 2281-2285.

[93] Patil S., Suraksi V., Koul S., Ijmulwar S., Vivek A., Shouche Y., Kapadnis B., Electricity Generation Using Chocolate Industry Wastewater and Its Treatment in Activated Sludge Based Microbial Fuel Cell and Analysis of Developed Microbial Community in the Anode Chamber, *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**(21), 5132-5139.

[94] Greenman J., Galvez A., Giusti L., Ieropoulos I., Electricity from Landfill Leachate Using Microbial Fuel Cells: Comparison with a Biological Aerated Filter, *Enzyme Microb. Technol.*, 2009, **44**(2), 112-119.

[95] Vazquez-Larios A., Solorza-Feria O., Poggi-Varaldo H., Gonzalez-Huerta R., Ponce-Noyola M., Ríos-Leal E., Rinderknecht-Seijas N., Bioelectricity Production from Municipal Leachate in a Microbial Fuel Cell: Effect of Two Cathodic Catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy,* 2014, **39**(29), 16667-16675.

[96] Ganesh K., Jambeck J., Treatment of Landfill Leachate Using Microbial Fuel Cells: Alternative Anodes and Semi-Continuous Operation, *Bioresour. Technol.*, 2013, **139**, 383-387.

[97] Fangzhou D., Zhenglong L., Shaoqiang Y., Beizhen X., Hong L., Electricity Generation Directly Using Human Feces Wastewater for Life Support System, *Acta Astronaut.,* 2011, **68**(9), 1537-1547.

[98] Feng Y., Wang X., Logan B., Lee H., Brewery Wastewater Treatment Using Air-Cathode Microbial Fuel Cells, *Appl. Microbiol. Biotechnol.,* 2008, **78**(5), 873-880.

[99] Alkalay D., Guerrero L., Lema J., Mendez R.,ve Chamy R., Review: Anaerobic Treatment of Municipal Sanitary Landfill Leachates: The Problem of Refractory and Toxic Components, *World J. Microbiol. Biotechnol.,* 1998, **14**, 309–320,.

[100] Ieropoulos I., Greenman J., Melhuish C., Microbial Fuel Cells Based on Carbon Veil Electrodes: Stack Configuration and Scalability, *Int. J. Energy Res.*, 2008, **32**(13), 1228–1240.

[101] Yang F., Wang K., Huang Y., Energy- Neutral Communication Protocol for Very Low Power Microbial Fuel Cell Based Wireless Sensor Network, *IEEE Sens. J.*, 2015, **15**(4), 2306–2315.

[102] Kobayashi T., Rikukawa M., Sanui K., Ogata N., Proton-Conducting Polymers Derived From Poly(Ether-Etherketone) And Poly(4-Phenoxybenzoyl-1,4 Phenylene), *Solid State Ionics*, 1998, **106,** 219-225.

[103] Do T., Kim D., Comparison Of Homogeneously And Heterogneously Sulfonated Polyethteretherketone Membranes in Preparation, Properties And Cell Performance, *Journal Of Power Sources,* 2008, **185**, 63-69.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Coşkun Ö.F**., Ata K.C., Akay R.G., Electricity Genenration and Wastewater Treatment with Microbial Fuel Cells Using Homemmade Beer Wastewater, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 15-18 March 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Kocaeli'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2012 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2016 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2016 yılında başlandığı Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini halen devam etmektedir. Ocak 2019'dan itibaren DEVA Holding bünyesinde Kalifikasyon Uzman Yardımcısı olarak görev yapmaktadır.