

T.C.
ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOKÜTLEDEN BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ

MUSTAFA GÜMÜŞ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADİYAMAN, 2018

T.C.
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOKÜTLEDEN BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ

Mustafa GÜMÜŞ

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez 17/04/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından
oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Harun TÜRKMENLER
DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ASLAN
2. DANIŞMAN

Prof.Dr. Mustafa Talha GÖNÜLLÜ
ÜYE

Prof. Dr. Atilla AKKOYUNLU
ÜYE

Dr. Öğr. Üyesi M. Fatih DİLEKOĞLU
ÜYE

Prof. Dr. Refet KARADAĞ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

BEYAN

“Biyokütleden biyohidrojen üretimi” başlıklı tezimde çalışmaların tamamen akademik kurallara ve etik değerlere sadık kalınarak yürütüldüğünü ve yazımda yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ayrıca alıntılardan bilimsel etiğe uygun atıf yaparak yararlanmış olduğumu beyan ederim.

Mustafa Gümüş



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLEDEN BİYOHİDROJEN ÜRETİMİ

Mustafa GÜMÜŞ

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Harun TÜRKMENLER
2. Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ASLAN
Yıl : 2018, Sayfa sayısı:110

Jüri : Prof.Dr. Mustafa Talha GÖNÜLLÜ
: Prof. Dr. Atilla AKKOYUNLU
: Dr. Öğr. Üyesi Harun TÜRKMENLER
: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ASLAN
: Dr. Öğr. Üyesi M. Fatih DİLEKOĞLU

Bu çalışmada, farklı biyokütle kaynaklarından (Antep fıstığı kabuğu, zeytin küspesi, şeker pancarı küspesi) anaerobik fermantasyon yöntemi ile biyohidrojen üretimi için optimal substrat konsantrasyonları araştırılmıştır.

Çalışmada her bir substrat için Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Toplam Katı Madde (TKM), Uçucu Katı Madde (UKM), Toplam Askıda Katı Madde (TAKM), Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM), Toplam Azot (TN), Toplam Fosfor (TP), Toplam Protein (TP), Toplam Karbonhidrat, pH ve alkalinite parametreleri hesaplanmıştır. Toplam biyogaz ve biyohidrojen analizleri gaz kromatografi cihazı (GC) ile ölçülmüştür.

Çalışmada kullanılan biyokütlelerin genel özellikleri belirlenmiş, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, çalışmada kullanılan aşı çamurun özellikleri, gaz basıncı analizi sonuçları ve sistemin davranışları incelenmiştir. Çalışma sonucunda substrat olarak kullanılan maddelerin farklı konsantrasyonlardaki biyogaz ve biyohidrojen verimleri ölçülerek konsantrasyonun gaz verimi üzerine etkisi tartışılmıştır.

Elde edilen verilere göre üç substrat kıyaslandığında en yüksek biyogaz ve hidrojen verimi şeker pancarı küspesinde ölçülmüştür. Şeker pancarı küspesi için en yüksek biyogaz miktarı 30 g/L substrat konsantrasyonunda 387,86 ml/g olarak, en yüksek hidrojen gazı verimi ise 50 g/L substrat konsantrasyonunda 19,87 ml/g olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyohidrojen üretimi; Biyoenerji; Biyokütle; Fermantasyon

ABSTRACT

MSc THESIS

THE PRODUCTION OF BIOHYDROGEN FROM BIOMASS

Mustafa GÜMÜŞ

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

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Harun TÜRKMENLER

2. Supervisor : Asst. Prof. Dr. Mustafa ASLAN

Year : 2018, Number of pages:110

Jury : Prof. Dr. Mustafa Talha GÖNÜLLÜ

: Prof. Dr. Atilla AKKOYUNLU

: Asst. Prof. Dr. Harun TÜRKMENLER

: Asst. Prof. Dr. Mustafa ASLAN

: Assoc. Prof. Dr. M. Fatih DİLEKOĞLU

In this study, the optimal substract concentration for biohydrogen production has been researched through anaerobic fermentation method over different biomass sources, namely pistachio crust, olive cake, sugar beet pulp.

In the study, the following parameters for each substract has been measured: Chemical Oxygen Demand (COD), Total Solid Matter (TSM), Volatile Suspended Solids (VSS), Total Suspended Solid Matter (TSSM), Total Nitrogen (TN), Total Phosphor (TP), Total Protein (TP), Total Carbohydrate (TC), pH and alcalinity. Total biogas and biohydrogen analyses were measured with Gas Choromatography Device.

Common properties of the biomass to be used were determined, and then results obtained through the experimental study, properties of the grafting mud to be used, analysis of the gas pressure and the system's behaviour were all examined.

At the end of the study, by measuring biomass and biohydrogen efficiencies of matters used in the study with ranging concentrations, the effect of the concentration on gas-efficiency has been discussed.

In view of the data obtained, when the three substracts were compared, the highest level of biogas and hydrogen efficiency was measured at sugar beet pulp. The highest biogas amount for sugar beet pulp for 30 g/L substract concentration was calculated to be 387,86 ml/g while the highest hydrogen gas efficiency for sugar beet pulp for 50 g/L substract concentration was calculated as 19,87 ml/g.

Key Words: Production of biohydrogen; Bioenergy; Biomass; Fermentation

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Harun Türkmenler ve Dr.Öğr. Üyesi Mustafa Aslan’a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Büşra Göze’ye teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte gösterdikleri sabır ve anlayıştan dolayı eşime ve çocuklarıma teşekkürü borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
RESİMLER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER ve KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Yenilenebilir Enerjinin Faydaları	2
1.2. Karbonsuz Bir Yakıt Kaynağı: Hidrojen	3
1.3. Geleneksel Hidrojen Üretim Teknolojileri ve Sınırlılıkları.....	4
1.4. Biyohidrojen Üretim Teknolojisi.....	4
1.4.1. Biyofotoliz	5
1.4.2. Fermantasyon	8
1.4.2.1. Karanlık Fermantasyon ile Biyohidrojen Üretimi.....	8
1.4.2.2. Fotofermantasyonla Biyohidrojen Üretimi	9
1.4.2.3. Ardışık Karanlık ve Fotofermantasyon ile Biyohidrojen Üretimi	10
1.4.3. Termokimyasal Biyohidrojen Üretimi	11
1.4.3.1. Biyohidrojen Üretimin İçin Biyokütlenin Gazlaştırılması	11
1.4.3.2. Biyohidrojen Üretimin İçin Biyokütlenin Pirolizi.....	11
1.5. Biyohidrojen Üretiminde Kullanılacak Organik Atıkların Karakteristik Özellikleri	12
1.6. Organik Katı Atıklardan Biyohidrojen Eldesi	15
1.6.1. Kesikli İşletme ile Organik Atıklardan Hidrojen Eldesi	15
1.6.2. Sürekli İşletmelerde Organik Katı Atıklardan Hidrojen Üretimi.....	18
1.7. Katı Atıklardan Hidrojen Üretim Verimini Arttırma.....	20
1.7.1. Hammaddeye Uygulanan Ön İşlem	20
1.7.2. Hidrojen Tüketen Bakterilerin Giderilmesi.....	25
1.8. İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu	27
1.8.1. pH Etkisi.....	28
1.8.2. Sıcaklığın Etkisi	29
1.8.3. Besin İlavesi	31
1.8.4. Hidrolik Bekletme Süresi	32
1.8.5. Reaktör Konfigürasyonu	33
2. MATERYAL ve METOT	39
2.1. Çalışmada Kullanılan Biyokütle Kaynakları	39
2.2. Ön İşlemler	40
2.3. Biyokütlenin Fermantasyonu.....	41
2.3.1. Aşının Hazırlanması	41
2.3.2. Besi Maddesinin Hazırlanması.....	42
2.3.3. Fermantasyonun Başlatılması	42
2.4. Analitik Metotlar	44
2.4.1. Toplam Katı Madde ve Toplam Uçucu Katı Madde.....	44

2.4.2. Toplam Azot ve Toplam Fosfor Tayini.....	44
2.4.2.1. Toplam Azot Tayini	45
2.4.2.2. Toplam Fosfor Tayini.....	45
2.4.3. Toplam Karbonhidrat ve Protein Analizleri.....	46
2.4.3.1. Toplam Protein Analizi	47
2.4.3.2. Toplam Karbonhidrat Analizi	47
2.4.4. Toplam Biyogaz ve Toplam Biyohidrojen Hacimleri.....	47
2.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı	48
3. BULGULAR ve DEĞERLENDİRME	49
3.1. Hammadde Kompozisyonu	49
3.2. Substrat Konsantrasyonunun Fıstık Kabuğundan Biyogaz Üretimi ve Hidrojen Üretim Verimi Üzerine Etkisi	51
3.3. Substrat Konsantrasyonunun Şeker Pancarı Küspesinden Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimi Üzerine Etkisi	54
3.4. Substrat Konsantrasyonunun Zeytin Küspesinden Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimi Üzerine Etkisi.....	57
3.5. Farklı Substratların Toplam Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimlerinin Karşılaştırılması.....	62
3.6. Toplam Yağ-Gres Miktarına Bağlı Toplam Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimlerinin Karşılaştırılması	63
3.7. Toplam Protein Miktarının Toplam Biyogaz ve Hidrojen Verimine Etkisi..	64
3.7.1. Fıstık Kabuğundan Elde Edilen Toplam Biyogaz ve Hidrojen Veriminin Derişim ve Toplam Protein Miktarlarına Göre Değişimi.....	64
3.7.2. Zeytin Küspesinden Elde Edilen Toplam Biyogaz ve Hidrojen Veriminin Derişim ve Toplam Protein Miktarlarına Göre Değişimi.....	67
3.7.3. Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Toplam Biyogaz ve Hidrojen Veriminin Derişim ve Toplam Protein Miktarlarına Göre Değişimi.....	69
3.8. Toplam Karbonhidrat Miktarının Toplam Biyogaz ve Hidrojen Verimine Etkisi	71
3.8.1. Fıstık Kabuğundan Elde Edilen Toplam Gaz ve Biyogaz Veriminin Derişim ve Toplam Karbonhidrat Miktarlarına Göre Değişimi.....	71
3.8.2. Zeytin Küspesinden Elde Edilen Toplam Gaz ve Biyogaz Veriminin Derişim ve Toplam Karbonhidrat Miktarlarına Göre Değişimi.....	74
3.8.3. Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Hidrojen ve Biyogaz Veriminin Derişim ve Toplam Karbonhidrat Miktarlarına Göre Değişimi.....	76
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	82
KİŞİSEL BİLGİLER.....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Biyohidrojen üretiminde kullanılan çeşitli biyolojik proeselerin avantaj ve dezavantajları	12
Çizelge 1.2 Bazı biyokütle kaynaklarının maksimum hidrojen verimleri (Hmax) ve bazı karakteristik özellikleri	13
Çizelge 1.3 Kesikli işletmelerde organik katı atıklardan hidrojen üretimi	16
Çizelge 1.4 Sürekli işletmelerde Organik katı atıklardan hidrojen üretimi	19
Çizelge 1.5 İçerisinde Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren bazı tarımsal atıklar ...	21
Çizelge 1.6 Hidrojen üretmeyen bakterilerin giderimi metodları	26
Çizelge 3.1 Biyohidrojen ve biyogaz üretimi için kullanılan substratların özellikleri	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Farklı yakıt türlerinin C/H oranına bağlı olarak değişen CO ₂ emisyon oranları	3
Şekil 1.2	Siyanobakteri ve yeşil alglerden biyohidrojen üretiminde a) Doğrudan biyofotoliz a) solunumla oksijenin ayrıştırılmasına dayalı biyofotoliz.....	6
Şekil 1.3	a) Siyanobakterilerle gerçekleştirilen tek aşamalı dolaylı biyofotoliz b) mikroalgler tarafından gerçekleştirilen iki aşamalı biyofotoliz	7
Şekil 1.4	Karanlık fermantasyonla biyohidrojen üretimi	9
Şekil 1.5	Fotofermantasyonla biyohidrojen üretimi.....	10
Şekil 1.6	Sürekli karışım tank reaktörü (CSTR)	35
Şekil 1.7	Yukarı akışlı çamur yataklı reaktör (UASB)	36
Şekil 1.8	Membran biyoreaktör (MBR)	37
Şekil 1.9	Silindirik şekilli yukarı akışlı reaktör (IPFR)	38
Şekil 2.1	Pakmaya Maya Endüstrisi Düzce tesislerinin anaerobik arıtma tesisi çamur çürütücü tankından alınan arıtma çamuru (a) ve çamurunun karakterizasyonu (b).....	42
Şekil 3.1	Farklı konsantrasyonlardaki fıstık kabuğu çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz üretimi	51
Şekil 3.2	Artan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen biyogaz hacimleri.....	52
Şekil 3.3	Farklı konsantrasyonlardaki fıstık kabuğu çözeltilerinin zamana bağlı olarak hidrojen üretimi.....	53
Şekil 3.4	Artan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı hacimleri.....	54
Şekil 3.5	Farklı konsantrasyonlardaki şeker pancarı küspesi çözeltilerinin zamana bağlı biyogaz üretimi.....	55
Şekil 3.6	Artan şeker pancarı küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen toplam gaz hacimleri	56
Şekil 3.7	Farklı konsantrasyonlardaki şeker pancarı küspesi çözeltilerinin zamana bağlı olarak hidrojen üretimi.....	56
Şekil 3.8	Artan şeker pancarı küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı hacimleri.....	57
Şekil 3.9	Farklı konsantrasyonlardaki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı toplam gaz üretimi.....	58
Şekil 3.10	Artan zeytin küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen toplam gaz hacimleri.....	59
Şekil 3.11	Farklı konsantrasyonlardaki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı olarak hidrojen üretimi	60
Şekil 3.12	Artan zeytin küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı hacimleri	61
Şekil 3.13	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan substratların toplam gaz verimleri	62
Şekil 3.14	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan substratların toplam hidrojen verimleri	63

Şekil 3.15 Fıstık kabuğundan elde edilen biyogaz veriminin substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi	65
Şekil 3.16 Fıstık kabuğundan elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi	66
Şekil 3.17 Zeytin küspesinden elde edilen biyogazın substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi	67
Şekil 3.18 Zeytin küspesinden elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi	68
Şekil 3.19 Şeker pancarı küspesinden elde edilen biyogazın substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi	69
Şekil 3.20 Zeytin küspesinden elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi	70
Şekil 3.21 Fıstık kabuğundan elde edilen biyogaz veriminin substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarlarına göre değişimi	72
Şekil 3.22 Fıstık kabuğundan elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarına göre değişimi	73
Şekil 3.23 Zeytin küspesinden elde edilen biyogazın substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarına göre değişimi	74
Şekil 3.24 Zeytin küspesinden elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarına göre değişimi	75
Şekil 3.25 Şeker pancarı küspesinden elde edilen biyogazın substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarına göre değişimi	76
Şekil 3.26 Zeytin küspesinden elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarına göre değişimi	77

RESİMLER DİZİNİ

Resim 2.1	Biyokütle kaynakları: a) fıstık kabuğu, b) şeker pancarı küspesi c) zeytin küspesi.....	39
Resim 2.2	Gözenek boyutu 0.25 mm olan elek.....	39
Resim 2.3	Öğütülmüş ve elekten geçirilmiş biyokütle kaynakları: a) fıstık kabuğu, b) şeker pancarı küspesi, c) zeytin küspesi	40
Resim 2.4	Farklı substrat konsantrasyonlarında hazırlanmış ve ön işlemden geçirilmiş biyokütle çözeltileri.....	41
Resim 2.5	Biyohidrojen üretimi için hazırlanmış farklı derişimlerdeki fıstık kabuğu çözeltileri.....	43
Resim 2.6	Biyohidrojen üretimi için hazırlanmış farklı derişimlerdeki şeker pancarı küspesi çözeltileri.....	43
Resim 2.7	Biyohidrojen üretimi için hazırlanmış farklı derişimlerdeki zeytin küspesi çözeltileri.....	43
Resim 2.8	Toplam azot ve fosfor tayini için kullanılan cihaz.....	45
Resim 2.9	Shimadzu GC-2010 gaz kromatografi cihazı.....	48

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

AKM (SS)	: Askıda Katı Madde
ABR	: Anaerobik Bölmeli Reaktör
CSTR	: Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktörü
BSA	: Bovin Serum Albumin
C/N	: Karbon-Azot oranı
GC	: Gaz kromatografisi
HRT	: Hidrolik Bekleme Süresi
ICSTR	: Aralıklı-Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktörü
IPFR	: Silindirik Şekilli Yukarı Akışlı Reaktör
KOİ (COD)	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyoreaktör
NH_4^+	: Amonyum
NO_3^-	: Nitrat
PO_4^{3-}	: Fosfat
PBR	: Sıkıştırılmış Yatak Reaktör
pH	: Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
SBR	: Ardışık Kesikli Reaktör
SBHR	: Sonike Biyolojik Hidrojen Reaktörü
SCRD	: Yarı Sürekli Dönen Tambur
SNG	: Sentetik Naturel Gaz
TCD	: Termal iletkenlik dedektörü
TKM	: Toplam Katı Madde
TN	: Toplam Azot
TUKM	: Toplam Uçucu Katı Madde
TUOKM	: Toplam Uçucu Olmaya Katı Madde
TOC	: Toplam Organik Karbon
TP	: Toplam Fosfor
UKM	: Uçucu Katı Madde
UAKM(VSS)	: Uçucu Askıda Katı Madde
UASB	: Yukarı Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı

Kısaltmalar

g	: gram
kWh	: kilowat saat
L	: Litre
MW	: MegaWatt
mg	: miligram
ml	: mililitre
ml/g	: mililitre/gram
mm	: milimetre
μl	: mikrolitre
nm	: nanometre
w/v	: ağırlık/hacim

1. GİRİŞ

Kentleşme ve küreselleşme ile birlikte özellikle gelişmekte olan ülkelerin ulaştırma, üretim, imalat ve konut sektörlerinde enerji ihtiyaçları hızla artmakta ve bundan dolayı dünya yakıt tüketimindeki talepleri de arttırmaktadır. Bu da mevcut petrol ve doğalgaz rezervlerinin sömürülerek fosil yakıtların tükenme tehlikesini ortaya koymaktadır [1]. Günümüzde fosil yakıtlar dünya enerji ihtiyacının yaklaşık %80'ini karşılamaktadır. Petrol, toplam küresel enerji ihtiyacının %40'ını karşılamakta ve bu tüketimin %90'ı taşımacılık sektöründe kullanılmaktadır. Yeraltı petrol rezervleri kurudukça çoğu petrol üreticisi katran, kum ve petrol kalıntısı gibi atıklara yönelmektedir. Fakat bu gibi atıklardan elde edilmeye çalışılan petrol daha maliyetli arıtım teknikleri gerektirmekte ve bu durum da giderek artan petrol fiyatlarına yansımaktadır [2].

Fosil yakıtlar temel olarak karbon, hidrojen, kükürt ve azot gibi atomlarından oluşmaktadır. Bu yakıtların tüketimi ise karbon dioksit, sülfür dioksit ve karbon monoksit gibi gazlar açığa çıkarmaktadır. Bu gazların uzun süreli doğaya salınımı küresel ısınma gibi çevreyi ve canlıları etkileyen olumsuz sonuçlar doğurmaktadır [3]. Değişen iklim koşulları, kuraklık ve sel baskınları küresel ısınmanın belirtilerinden bazılarıdır. Atmosferik karbon dioksit sınır noktasının 450 ppm olduğu tahmin edilmekte ve şu anda atmosferik karbon dioksit miktarı 370 ppm olarak ölçülmüştür [4]. Eğer küresel ısınmadaki artış 2 ile 2.4 °C arasında tutulmak isteniyorsa karbon dioksit emisyon oranı önümüzdeki 40 yıl içerisinde %50-85 oranında azaltılmalıdır [5].

Bugün, rüzgâr enerjisi, hidrotermal enerji, nükleer enerji ve biyokütle enerjisi hızla tükenmekte olan ve yoğun CO₂ içeren fosil yakıtlara alternatif olarak geliştirilmektedir. Fotovoltaik enerji alanındaki ilerlemelerle birlikte, güneş enerjisinin de uzun vadede katkıda bulunması beklenmektedir. Bunların yanında biyokütleden elde edilen yenilenebilir enerji kaynağı olan biyoenerjinin de orta ve uzun vadede enerji ihtiyacına önemli katkıda bulunacağı beklenmektedir [2].

1.1. Yenilenebilir Enerjinin Faydaları

Sanayi devriminden günümüze atmosferdeki CO₂ oranı %28 oranında artmıştır. Her ne kadar yakıt tüketiminde ileri teknolojilerle kullanım önemli ölçüde artmış olsa da ekonomik kalkınma mücadelesi doğaya verilen zararı giderek arttırmaktadır. Bu mücadele içinde yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtların aksine, güvenli, kolay erişilebilir ve sürdürülebilir olduğundan çekici görünmektedir [6]. Yenilenebilir enerjinin önemli yanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

Çevre Kirliliği: Yenilenebilir enerjinin fosil yakıtlara kıyasla çok daha düşük konsantrasyonlarda kirlетici madde saldığı bilinmektedir. Kömür madenciliğı, petrol arama ve arıtma, cıva ve diğer ağır metaller gibi katı toksik atıklar üretir [7]. Elektrik üretimi için çok fazla su tüketilir ve yakılan kömür genellikle yüzey sularının arsenik, kurşun gibi ağır metallerle kirlenmesine yol açar. Dahası karbon dioksit, kükürt dioksit, azot oksitler ve cıva gibi zararlı gazların atmosfere salınımına neden olurlar [8]. Benzin ve diğer petrol ürünleri benzer kirliliğe neden olur. Bu zararlı kirlетicilerin atmosfere salınması, solunum bozuklukları gibi sağlık tehlikelerine ve asit yağmuru ve ozon tabakasının yok edilmesi gibi çevresel sorunlara neden olur [2].

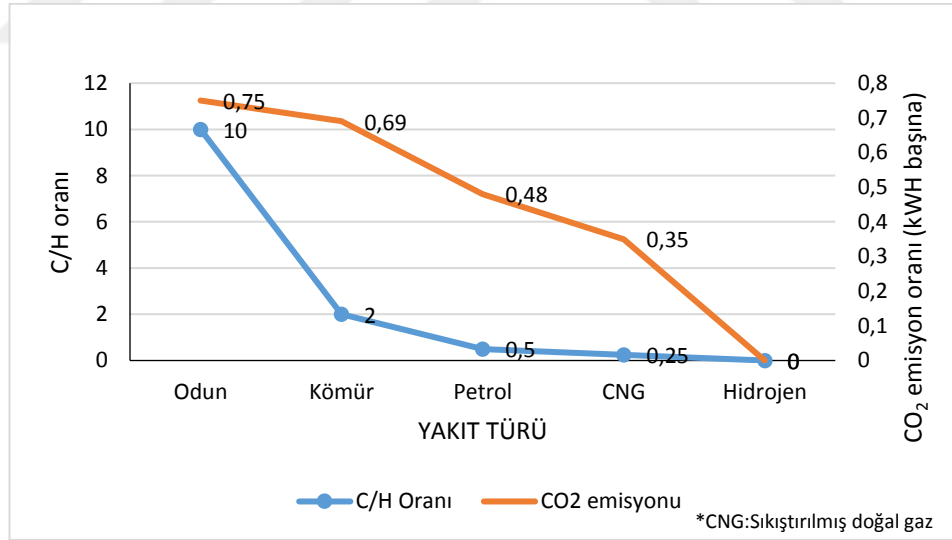
İklim Değışikliğı: Kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtların aşırı kullanılması atmosferdeki karbondioksit (CO₂) miktarını arttırmakta ve bunun sonucunda sera etkisine ve küresel ısınmaya neden olmaktadır [6]. Küresel ısınma beraberinde iklim değışikliğine yol açmaktadır. Bu değışiklik ise tarıma zarar vermekte, egzotik flora ve faunanın yok olmasına, temiz su kaynaklarının tüketilmesine ve bölgesel hastalıkların yayılmasına yol açmaktadır. Biyoyakıtların kullanılması iklim değışikliğinin azalmasını ve bu tür zararların minimuma indirgenmesini sağlayabilmektedir [9].

Erişilebilirlik: Kömür, doğal gaz ve petrol rezervleri sınırlıdır. Bu kaynakların yeraltında veya okyanusların altında nerede olduğı, miktarı ve derinliğı de zor tespit edilmektedir. Tüketim arttıkça yeni kaynaklar bulmak daha zor ve maliyetli hale gelmektedir. Ayrıca okyanus tabanlarında yapılan petrol aramaları sırasında petrol sızıntısı gibi ciddi zararlara yol açan kazalarla da karşılaşmak mümkündür [10]. Oysa ki rüzgâr, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına ulaşmak çok daha kolaydır.

Emniyetli, İstikrarlı ve Güvenli: Fosil yakıtlar kaynak olarak kısıtlıdır. Ayrıca bu yakıtların fiyatını etkileyen pek çok faktör vardır. Uçucu olmaları, sınırlı olmaları, insan sağlığına olumsuz etkileri de göz önüne alındığında fiyat açısından istikrarlı olmadıkları, sağlık açısından ise emniyetsiz olmaları bu yakıtların negatif etkilerindendir. Oysa yenilenebilir enerji yerel kaynaklarla üretilmektedir. Fosil yakıtlar için söz konusu olabilecek petrol arama platformlarının patlaması, kömür ocaklarının çökmesi gibi güvenliği tehdit eden bu gibi tehlikeler yenilenebilir enerji kaynakları için söz konusu olmamaktadır [11].

1.2. Karbonsuz Bir Yakıt Kaynağı: Hidrojen

Yakıtlardaki CO₂ emisyonları öncelikle karbon içeriğine ve hidrojen-karbon oranına bağlıdır. Yakıttaki C/H oranı ne kadar küçük olursa, yakıtın enerji verimi de o kadar büyük olur ve yanmadan kaynaklanan CO₂ emisyonu da düşer (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Farklı yakıt türlerinin C/H oranına bağlı olarak değişen CO₂ emisyon oranları [12]

Odun kömüre göre iki kat daha fazla karbon içeriğine sahiptir ancak yüksek C/H oranından dolayı enerji verimliliği daha düşük CO₂ emisyonu da daha yüksektir. Petrol ise düşük C/H oranından dolayı kömür ve odundan daha verimli ve daha düşük

CO₂ emisyonuna sahiptir. Bir üstünde ise sıkıştırılmış doğal gaz bulunmaktadır [12]. Ancak bu yakıtlar içerisinde en düşük CO₂ salınımına sahip yakıt hidrojendir. Aslında hidrojen gibi biyoyakıtların karbon-hidrojen oranı sıfırdır. Bu yüzden hidrojenin yakıt olarak kullanılması atmosfere salınan CO₂ miktarını minimize edebilir. Giderek gelişmekte olan hidrojen üretim teknolojisinin tükenmekte olan fosil yakıtlara güçlü bir alternatif olacağı düşünülmektedir [2].

1.3. Geleneksel Hidrojen Üretim Teknolojileri ve Sınırlılıkları

Moleküler hidrojen yeryüzünde doğal olarak oluşmaz. Deneysel uygulamalar için moleküler hidrojen üretilmek zorundadır. Günümüzde dünyada hidrojenin yıllık üretim miktarı yaklaşık 368 trilyon metreküptür [13]. Hidrojen üretiminin %48'i metan gazından, %30'u petrol, rafinerilerdeki petrol, kimyasal endüstriyel atık gazlardan, %18'i kömürün gazifikasyonundan, %3.9'u suyun elektrolizinden ve %0.1'i diğer kaynaklardan sağlanmaktadır [14]. Bu değerler gösteriyor ki dünya hidrojen üretiminin yaklaşık %96'sı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Ayrıca bu yöntemler çevre dostu olmadığı gibi yüksek enerji verimliliği de sağlamamaktadır. Örneğin, metan buhar dönüşümü, kömürün gazifikasyonu ve metanın pirolizi ile mol başına üretilen CO₂ gazı üretimi sırası ile 0.25, 0.83 ve 0.05 mol CO₂/mol H₂ şeklindedir. Nispeten, yenilenebilir kaynaklardan üretilen hidrojen esas olarak üç nedenden ötürü gelecek vadetmektedir: yenilenebilir olmaları, genellikle oda koşullarında ve atmosferik şartlarda uygulanabilir olması ve üretilmeleri sırasında karbon yoğunluğuna sahip olmamalarıdır [15].

1.4. Biyohidrojen Üretim Teknolojisi

Fosil yakıtların yerini alacak alternatif enerji araştırmaları, biyodizel, metanol, etanol, butanol, dimetil eter, dietil eter, biyoetanol, sentetik doğal gaz (SNG) ve hidrojen gibi birçok seçenek ortaya koymaktadır. Araştırmalar çevre sağlığının devamlılığı ve ekonomik sürdürülebilirlik açısından hidrojen enerjisini alternatif bir enerji kaynağı olarak göstermektedir. Hidrojen üretim teknolojisinin geliştirilmesi için

geniş bir altyapı ve alternatif üretim teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Hidrojen üretimi için doğrudan ve dolaylı üretim yöntemleri bulunmaktadır [16] Biyolojik hidrojen üretimi, makromoleküler maddelerin maya, bakteri veya enzim gibi mikroorganizmalar tarafından düşük basınç altında geniş bir sıcaklık aralığında enzimatik olarak parçalanmasını içerir [17].

1.4.1. Biyofotoliz

Mikroalgler ve siyanobakteriler gibi foto-ototrofik organizmalar biyofotoliz işleminde hidrojen ve karbon dioksit üretebilirler. Sudan hidrojeni ayırmak için enerji kaynağı olarak ışığı ve karbon kaynağı olarak da CO₂'i kullanırlar [18]. Bu mikroorganizmalar anaerobik koşullar altında suyun doğrudan fotoliziyle biyolojik hidrojen üretirler. Bu tepkime denklem (1.1) olarak aşağıda gösterilmiştir [19].

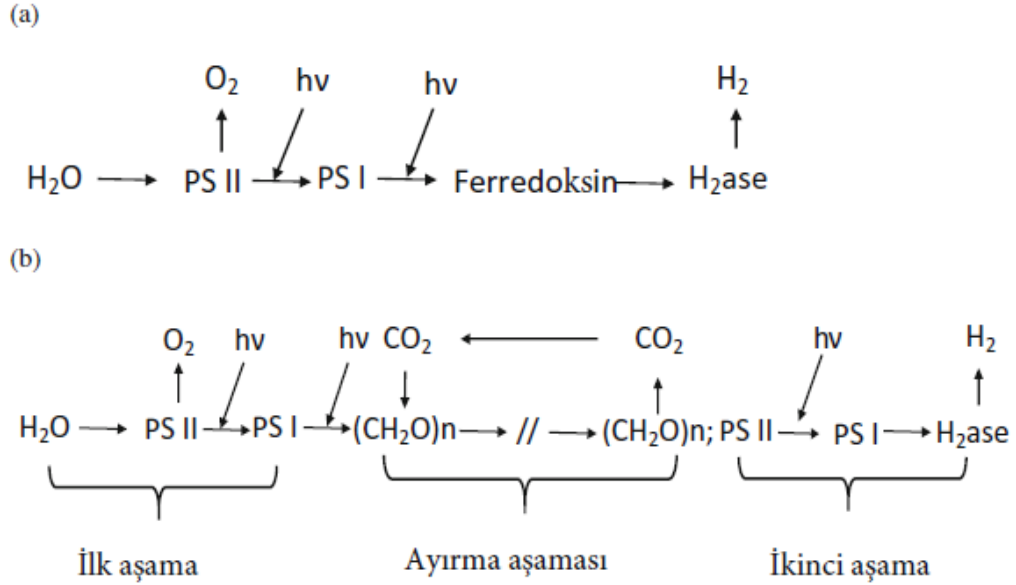


Bir biyokimyasal reaksiyonda hidrojen üretimi için potansiyele sahip üç mikrobiyal grup tanımlanmıştır. Birinci grup, ışığın varlığında, moleküler hidrojene ve oksijene direkt olarak bölünmüş suyun bulunduğu ototrofik fotosentetik yeşil algleri ve siyanobakterileri içerir [20]. Bu biyolojik ayrışma siyanobakteriler veya yeşil alglerin kullanıldığı doğrudan biyotoliz ve siyanobakteriler veya mikroalglerin kullanıldığı dolaylı biyofotoliz olmak üzere iki kategoriye ayrılır [21].

1.4.1.1. Doğrudan Biyofotoliz

Bu üretim prosesinde sorumlu enzim olan hidrojenaz enzimi;

$2\text{H}^+ + 2\text{X}_{\text{ind.}} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{X}_{\text{yüks.}}$ reaksiyonunu katalizler ve su bir elektron verici olarak işlev görürken ferrodoksin (X), elektron taşıyıcı olarak görev alır. Ferrodoksinin indirgenmesinden dolayı yeşil algler teorik olarak suyu ayrıştıran mikroorganizmalar olarak düşünülür [22].



Şekil 1.2 Siyanobakteri ve yeşil alglerden biyohidrojen üretiminde a) Doğrudan biyofotoliz a) solunumla oksijenin ayrıştırılmasına dayalı biyofotoliz (PS I: fotosistem I, PS II: fotosistem II, H₂ase : hidrojenaz enzimi)[22]

Doğrudan biyofotoliz işlemi ile hidrojen üretiminde, güneş enerjisi ve alglerin fotosentetik sistemleri kullanılarak suyu bir veya iki aşamalı olarak parçalayan bir mekanizma kullanılır. Direkt biyofotolizde, hidrojen üretimi ve elektronların ferredoksin'e taşınması için fotosistem I (PSI) ve fotosistem II (PSII) tarafından ışık absorbe edilir. Denklem (1.2), PSII tarafından soğurulan ışık, suyun elektronlara, protonlara (H⁺) ve oksijen moleküllerine oksidasyonu için gereklidir.



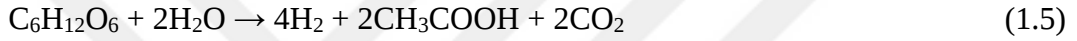
Bu elektronlar daha sonra, elektron iletim döngüsünde, PSI'de absorbe edilen ışık enerjisini denklem (1.3) gibi ferredoksin'e hidrojenaz enzimine aktarır ve enzimler proton ve elektronların hidrojen gazı dönüşümü için için katalizör görevi görürler.



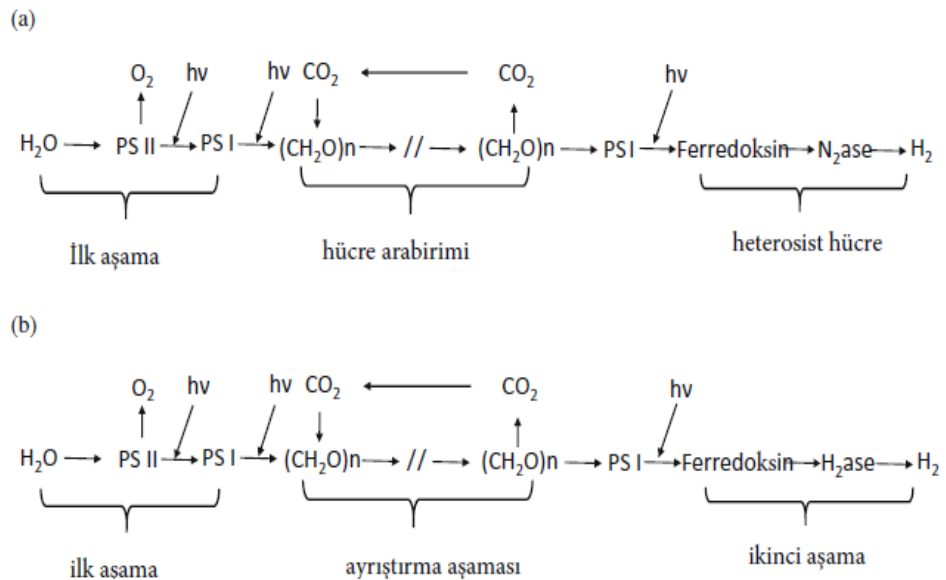
Bu mekanizma biyolojik hidrojenin doğrudan sudan ve güneş enerjisinden alg fotosentezi sistemi vasıtasıyla üretildiği tek aşamalı doğrudan biyofotolizdir [23].

1.4.1.2. Dolaylı Biyofotoliz

Dolaylı biyofotoliz, mikroalglerle sudan hidrojen üretimine ve güneş enerjisini siyanobakterilerin fotosentetik sistemleri vasıtasıyla kimyasal enerjiye dönüştüren iki aşamalı bir mekanizmadan meydana gelmiştir. İlk adım denklem (1.4) olup fotosentetik sistem vasıtasıyla biyokütle üretimidir. Denklem (1.5) ise hidrojen üretimi için gerekli olan zengin karbonhidrat kaynağı olan biyokütlenin fermantasyonu aşamasıdır.



Bu proseste hidrojen ve oksijenin ayrışmasının farklı basamaklardaki ayrışması temeline dayanmaktadır. Bu yolla fotosentez süresince üretilen oksijenin hidrojenaz enzim aktivitesini engellemesi ortadan kalkmıştır. Bu yöntemde *Gloebacter sp.*, *Synechocystis sp.* ve *Synechococcus sp.* gibi dolaylı biyofotoliz gerçekleştiren siyanobakteriler kullanılmaktadır [22].



Şekil 1.3 a) Siyanobakterilerle gerçekleştirilen tek aşamalı dolaylı biyofotoliz b) mikroalgler tarafından gerçekleştirilen iki aşamalı biyofotoliz [22]

Biyofotolizin avantajı, besleyici olarak ek substratlar gerekmemesi, hidrojen üretme işleminin basit olması ve doğrudan elektron donörü olarak suyun kullanılmasıdır. Mikroalg ve siyanobakterilerin büyümesi için temel olarak güneş ışığı ve karbon dioksit gerektirmesi bir diğer avantaj olarak ifade edilmiştir. Ancak bu işlemlerin yüksek ışık yoğunluğu gerektirmesi ve yeşil algler ve siyanobakterilerin daha düşük ışık dönüştürme verimliliğine sahip olmaları dezavantaj olarak belirtilmiştir [23].

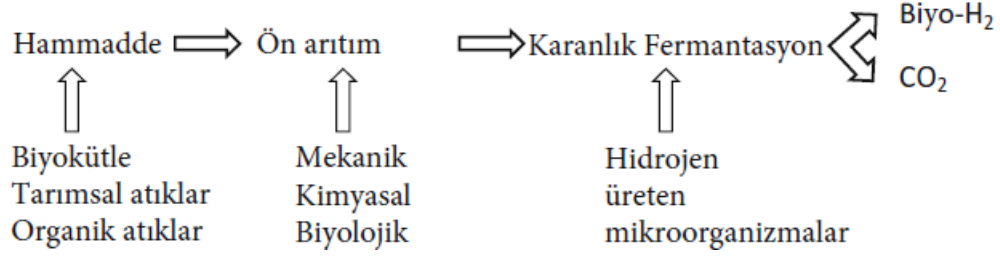
1.4.2. Fermantasyon

Anaerobik bakteriler tarafından fermentatif hidrojen üretimi, bu organizmaların biyokütle ve organik atıkları biyolojik hidrojene dönüştürme kabiliyetleri nedeniyle önemli bir biyolojik yöntem olarak kabul edilmektedir. Karanlık, kombine ardışık karanlık ve aydınlık, fotofermantasyon gibi çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemlerin her biri için çok sayıda mikroorganizma birçok çalışmada kullanılmıştır [17].

1.4.2.1. Karanlık Fermantasyon ile Biyohidrojen Üretimi

Karanlık fermantasyonla hidrojen üretiminde anaerobik bakteriler kullanılmaktadır [24]. Clostridium cinsi gram-pozitif bakteriler, yüksek hidrojen üretim oranı sağladığı için birçok çalışmada kullanılmıştır. Hızlı spor üretmeleri ve çabuk büyümeleri sebebiyle endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedirler [25, 26].

Hidrojen üretebilen anaerobik bakteriler ayrıca Enterobacter [27], Bacillus [28] ve Thermotoga [29] türlerini içerir. Karanlık fermantasyonla hidrojen üretiminde tarımsal atıklar, belediye atıkları, gıda ve işletme atıkları gibi yenilenebilir biyokütle kaynakları kullanılabilir. Aşağıda karanlık fermantasyonla biyohidrojen üretim döngüsü verilmiştir [17].



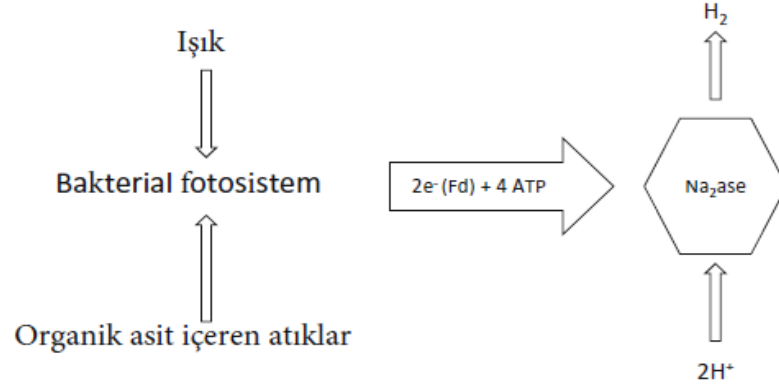
Şekil 1.4 Karanlık fermantasyonla biyohidrojen üretimi [30]

Bakteri kültürleri ile glikozdan hidrojen üretiminde metabolik mekanizma ve son ürünler verimi etkilemektedir. Hidrojen üreten bakteriler mezofilik (25-40 °C), termofilik (64-80 °C) aşırı termofilik (65-80 °C), hipertermofilik (> 80 °C) gibi çok geniş bir sıcaklık aralığında çeşitli aktiflikte dirler [28, 31].

1.4.2.2. Fotofermantasyonla Biyohidrojen Üretimi

Fotoheterotrofik bakteriler anaerobik koşullar altında asetik asit, bütirik asit, laktik asit gibi organik asitleri ışık altında hidrojen ve CO₂'e dönüştürebilirler. Böylece, organik hammaddelerin anaerobik parçalanmasının asidojenik fazı sırasında üretilen organik asitler, bu fotoheterotrofik anaerobik mikroorganizmalarla H₂ ve CO₂'ye dönüştürülebilir [30].

Siyanobakteriler oksijensiz fotosentezle hidrojen üretimi yapabilirlerken, Rhodobacter cinsi bakteriler, oksijenik fotosentez ve fotofermantasyon yoluyla hidrojen üretimi için kullanılmaktadırlar [32, 33]. Biyohidrojen üretimi, anaerobik koşullar altında optimum büyüme sıcaklığı olan 30 ila 35 °C aralığında ve pH 7'de gerçekleşir [34, 35, 36]. Hidrojen üretim oranları, ışık yoğunluğuna, karbon kaynağına ve mikrobik kültürün türüne bağlı olarak değişir.



Şekil 1.5 Fotofermantasyonla biyohidrojen üretimi (Fd: ferredoksin, Na₂ase: nitrojenaz enzimi) [30]

Nitrojenaz, hidrojen gaz üretimini fotosentetik bakteriler tarafından katalize eden anahtar enzimdir (Şekil 1.5). Oksijen, amonyak veya yüksek N/C oranı enzimatik aktiviteyi etkileyebilmektedir [37]. Işık yoğunluğu fotofermantasyonun performansını etkileyen bir diğer faktördür. Işık yoğunluğunun artırılması, biyolojik hidrojen verimi ve üretim oranını arttırmaktadır [38, 39]. Işık yoğunluğu, organik asitlerin tüketim oranlarını da etkilemektedir. Örneğin etkin butirat tüketimi, asetat ve propiyonat ile karşılaştırıldığında daha yüksek ışık yoğunlukları gerektirmektedir [17].

1.4.2.3. Ardışık Karanlık ve Fotofermantasyon ile Biyohidrojen Üretimi

Ardışık karanlık ve fotofermantasyonla biyolojik hidrojen üretimi kombine bir yöntemdir. Bu yöntemle hidrojen üretim verimi karanlık fermantasyon ve fotofermantasyonla hidrojen üretiminden elde edilen hidrojene göre daha yüksektir. Çünkü karanlık fermantasyondan sağlanan organik asitler fotofermantasyon aşamasında kullanılmaktadır [30]. Bununla birlikte, karanlık fermantasyon çıkışındaki amonyak konsantrasyonu ve C/N oranı fotosentetik bakteriler için önleyici olmaması açısından sistemin çalışma koşulları kontrol edilmelidir [40].

1.4.3. Termokimyasal Biyohidrojen Üretimi

Hammaddenin yüksek sıcaklıkta ve düşük oksijenli ortamda yakıt gazlarına dönüştürülmesi olarak tanımlanan gazlaştırma ve anaerobik koşullar altında yürütülen ve birincil ürün olarak sıvılar üreten piroliz ana termokimyasal dönüşüm işlemleri olarak tanımlanmaktadır. Termokimyasal yollar, arıtılmış hammaddenin organik kısmının tamamını enerjiye dönüştürebilir [41].

1.4.3.1. Biyohidrojen Üretimin İçin Biyokütlenin Gazlaştırılması

Biyokütlenin gazlaştırılması, son yıllarda yoğun bir gelişim içindedir. Ancak yüksek maliyet, çevresel zararlar, biyokütlenin gazlaştırılması çalışmalarında aşılması gereken önemli engellerdendir [42]. Biyolojik hidrojen enerjisine yönelik artan talepler bu yöntemin maliyetinin azaltılmasına yönelik çalışmaları da hızlandıracaktır. Gazlaştırma ürünleri H_2 , CO ve CH_4 'den oluşur ve bunlar da buhar reformasyon işlemi yoluyla H_2 ve CO'ya dönüştürülür [43]. Gazlaştırma işlemine tabi tutulmuş ürünün hidrojen içeriği yaklaşık %15-20 oranındadır, gazlaştırma için gereken havanın bir kısmı buhar ile değiştirilmesiyle bu oran %30-40'a kadar yükseltilebilmektedir [17].

1.4.3.2. Biyohidrojen Üretimin İçin Biyokütlenin Pirolizi

Piroliz, oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklarda (~ 600 °C) biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesidir. İşlem, biyokütlerdeki depolanan enerjinin yaklaşık %80'inin geri kazanımını sağlamaktadır [44]. Bu yöntemde farklı reaktör tipleri kullanılabilir. Chen ve ark.'nın [45] kullandığı tipik iki aşamalı reaktörün birinci bölümünde düşük sıcaklık, ikinci bölümünde yüksek sıcaklık sağlanmış ve burada hammaddenin tamamen yanması sağlanmıştır.

Pirolizden elde edilen enerjinin 2004 yılında 45.000 MW iken, 2013 yılında yaklaşık %88'lik artışla 84.500 MW'a yükselmiştir. Bu kapasitenin 2021 yılına kadar 140157 MW olacağı tahmin edilmektedir [46, 47].

Biyohidrojen üretiminde kullanılan çeşitli biyolojik proseslerin avantaj ve dezavantajları çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Biyohidrojen üretiminde kullanılan çeşitli biyolojik proseslerin avantaj ve dezavantajları [17]

Proses	Mikroorganizma	Avantajları	Dezavantajları
Doğrudan biyofotoliz	Yeşil Alg	Hidrojen doğrudan sudan ve güneş ışığıyla üretilir	Yüksek ışık yoğunluğu gerekir
		Bitkisel dönüşümlere kıyasla güneş ışığının enerjiye dönüşümü on kat daha yüksektir	Oksijen sistem için tehlikelidir
Dolaylı biyofotoliz	Siyanobakteriler	Sudan hidrojen üretilir	Hidrojenin bozunumunu önlemek için hidrojenaz enzimlerinin uzaklaştırılması gerekir
		Atmosferden azot gidirelir	Düşük fotokimyasal verimlilik
			%30 oranında oksijen varlığı
			Oksijenin nitrojenaz üzerindeki inhibisyon etkisi
Karanlık Fermantasyon	Fermantatif bakteriler	Geniş hammadde çeşitliliği	Gaz karışımından CO ₂ ’in giderimi zordur
		Karanlıkta hidrojen üretimi	Nispeten düşük hidrojen verimi
		Metabolitler katma değerli ürünler üretir	
Fotofermantasyon	Fotosentetik bakteriler	Geniş spektrumlu bir ışık enerjisi kullanımı	Düşük ışıktaki dönüşüm verimliliği
		Geniş hammadde çeşitliliği	Oksijenin varlığı hidrojenaz enzimini inhibe eder

1.5. Biyohidrojen Üretiminde Kullanılacak Organik Atıkların Karakteristik Özellikleri

Çevresel zararları azaltmak ve temiz enerji üretimi açısından fermentatif hidrojen üretiminin önemini arttırmaktadır. Biyokütle kaynakları karakteristik özelliklerine göre dört gruba ayrılabilir. Birinci grupta mısır unu, buğday unu, patates, yulaf gibi karbonhidratça zengin biyokütle kaynakları yer almaktadır.

İkinci grupta proteince zengin olan soya atıkları, tavuk eti, balık kalıntıları, restoran atıkları gibi biyokütle kalıntıları bulunmaktadır. Üçüncü grupta meyve, sebze atıkları, mısır koçanı, meyve kabukları gibi atıkların yer aldığı tarımsal endüstriyel atıklar yer almaktadır. Son grupta ise mısır, pirinç, saman, kamış gibi bitki sap ve yapraklarının yer aldığı tarımsal atıklar yer almaktadır [48].

Çizelge 1.2 Bazı biyokütle kaynaklarının maksimum hidrojen verimleri (H_{max}) ve bazı karakteristik özellikleri [48]

		H_{max}	Karbonhidratlar	Proteinler	H_{max} aındaki asetat miktarı	H_{max} aındaki bütirat miktarı	H_{max} aındaki propiyonat miktarı	H_{max} aındaki laktat miktarı
		(mL _{H2} /g)	(mg _{glukoz} /gTKM)	(mg _{BSA} /gTKM)	(mg/gTKM)	(mg/gTKM)	(mg/gTKM)	(mg/gTKM)
Biyokütle Kaynağı								
Karbonhidratça zengin kaynaklar	Elma	112.9	683	290	96	88	11	0
	Havuç	137.2	513	0	189	289	9	24
	Buğday unu	146.7	834	0	148	149	0	16
	Yerelması kökü	119.5	772	13	18	176	0	32
	Mısır unu	224.3	952	3	158	336	6	0
	Yulaf	169.3	727	3	85	223	2	12
	Patates	173.3	-	-	126	151	2	189
Proteince zengin kaynaklar	Soya sütü keki	16.1	7	765	111	69	3	0
	Tavuk eti	6.9	0	190	89	38	6	0
	Samanlı inek gübresi	3.1	88	192	9	5	0	0
	Balık kalıntıları	2.0	1	143	177	20	14	0
	Restoran et atıkları	6.4	40	151	75	44	3	0
	Üzüm posası	1.0	61	720	9	0	0	0
Endüstriyel tarımsal kaynaklar	Restoran yemek atıkları	71.0	230	100	55	71	1	0
	Meyve kabukları	13.1	289	11	28	2	0	286
	Mısır koçanları	61.7	243	76	55	106	0	48
	Kolza tohum yağı	43.3	103	97	15	67	4	0
	Ayçiçek yağı kalıntıları	15.8	69	68	36	41	1	0
	Restoran sebze kalıntıları	45.9	-	-	60	77	2	0
Tarımsal kaynaklar	Kamış yaprakları	25.1	138	51	11	13	0	6
	Kamış sapları	34.2	69	34	24	19	0	14
	Yerelması yaprakları	14.9	-	-	207	141	35	0
	Yerelması sapları	68.7	293	0	55	109	0	20
	Mısır sapları	4.1	-	-	-	-	-	-
	Pirinç samanı	24.3	152	33	8	5	0	4
	Süpürge darısı	34.8	-	-	-	-	-	-

Guo ve ark. [48] tarafından yapılan çalışmaya göre en yüksek hidrojen veriminin karbonhidratça zengin kaynaklardan sağlandığı ortaya konulmuştur. Tarımsal ve endüstriyel tarımsal biyokütle kaynaklarından hidrojen veriminin daha düşük değerlerde olduğu saptanmıştır. Protein içerikli biyokütle kaynaklarından hidrojen veriminin ise çok daha düşük değerlerde olduğu yaptıkları çalışmada ortaya konulmuştur.

En yaygın organik katı atıklar yiyecek atıkları ve lignoselülozik biyokütle kaynaklarıdır. Birçok ülkede gıda atıkları, belediye katı atıklarının önemli bir bölümünü oluşturmakta ve yeraltı sularının kirlenmesi, koku ve toksik gaz emisyonu gibi önemli sorunlara neden olmaktadır [49, 50]. Bunlara mutfak atıkları, belediye atıkları ve gıda sanayi atıkları da dahildir. Yemek atıkları zengin karbonhidrat içeriği ve kolay hidroliz edilebilirlikleri nedeniyle fermantatif hidrojen üretimi için uygun bir substrattır. Yapılan çalışmalara göre yemek atıklarından elde edilen hidrojen miktarları 50 ile 194 ml H₂/g UKM aralığında değişmektedir [51, 52].

Lignoselülozik atıklar aynı zamanda fermantatif hidrojen üretimi için ham madde olarak kullanılabilen, bol miktarda bulunan ve kolayca temin edilebilen organik atıklardır. Bunlar çoğunlukla tarımsal atıklar, tahrip edilmiş enerji bitkileri, odun artıkları ve belediye kâğıt atıkları kaynaklı olarak üretilir. Ren ve ark. [53] dünya genelinde lignoselülozik biyokütle atıklarının yıllık veriminin 220 milyar ton olduğunu ve bunun 60-80 milyar ton ham petrole eşdeğer olduğunu tahmin etmektedir. Lignoselülozik biyokütle kaynakları içerik olarak selüloz (%32-47), hemiselüloz (%19-27) ve ligninden (%5-24) oluşur. Hem hemiselüloz hem de lignin selülozun etrafında koruyucu bir kılıf oluşturur ve bu yüzden ön işlemden geçmesi gerekir. Ön işlem lignin'in alınması, hemiselülozun kısmen hidrolize edilmesi ve lignoselülozik yapının değiştirilmesi ile enzimlerin karbonhidrat polimerleri fermente edilebilir şekerlere dönüştürebilmesini sağlar [54, 55]. Mısır sapından hidrojen elde etmek için yapılan bir çalışmada % 0.2'lik HCl çözeltisi ile elde edilen hidrojen veriminin 149.69 ml H₂/g-UKM ile ön işlemsiz yapılan çalışmaya oranla 47 kat daha verimli olduğu ortaya çıkmıştır [56].

Hayvansal atıklar çamur, sıvı veya katı gübre gibi çeşitli biçimlerde boşaltılır. Çoğunlukla protein açısından zengin olduğu için, hayvancılıktan elde edilen biyolojik

hidrojen verimleri, gıdalardan gelen atıklardan veya lignoselülozik biyokütleden çok daha düşük olup, değerleri, 4 ila 29 ml-H₂/g-UKM arasında değişmektedir [57, 58]. Hayvansal atıklara glikoz eklenmesi hidrojen üretimini artırabilir, ancak pratik değildir [59, 60]. Bu nedenle, geleneksel metan üretimi veya asit üretimi için çiftlik hayvanlarında atıkların ortam sıcaklığında geleneksel iki aşamalı bir işlemle işlenmesi daha iyidir. Ancak, hayvansal atıklara, besin açısından verimli, tamponlama kapasitesi yüksek, karbonhidratça zengin atıkların takviye edilmesi bu atıkların kullanımı açısından daha uygun görülmektedir. Gıda işleme atıkları genellikle pH'ı 5'in altında, hayvansal atıkların pH değeri ise 7.5'in üstündedir. Bu nedenle, hayvansal atıkların eklenmesi, fermentatif hidrojen üretimi için optimal 6-8 pH aralığında işlem yapılması açısından yararlı olmaktadır [61, 62].

1.6. Organik Katı Atıklardan Biyohidrojen Eldesi

1.6.1. Kesikli İşletme ile Organik Atıklardan Hidrojen Eldesi

Gıda atıkları, tarımsal atıklar, hayvancılık atıkları ve kanalizasyon atıkları gibi birçok organik katı atık, potansiyel olarak hidrojen üretimi için bol miktarda ve ucuz bir hammadde kaynağı olarak kullanılabilir [48]. Kesikli işletmelerde çeşitli organik katı atıklardan biyolojik hidrojen üretim potansiyelini değerlendirmek için çok sayıda çalışma yapılmıştır ve sonuçlar Çizelge 1.3'te özetlenmiştir. Hidrojen üretimi üzerine yapılan araştırmalarda bildirilen azami hidrojen üretimi, 16 ml-H₂ / g-UKM 'dan [63] 194 ml-H₂ / g-UKM'ye [52] kadar geniş çeşitlilik göstermiştir. Gıda atıkları en yaygın olarak incelenen substrat olmuştur ve ortalama hidrojen üretim verimi, hayvancılık atıklarından ve kanalizasyon çamurundan elde edilen değerlerden önemli ölçüde daha yüksektir.

Çizelge 1.3 Kesikli işletmelerde organik katı atıklardan hidrojen üretimi [64]

Substrat	Ön işlem	pH	Sıcaklık	Hidrojen verimi	Kaynak
Evsel yemek atıkları	Yok	6,5	50	57 ml-H ₂ /g-UKM	[65]
Kafeterya yemek atıkları	Isıtma	7	35	154 ml-H ₂ /g-UKM	[66]
Kafeterya yemek atıkları	Yok	6,5	35	120 ml-H ₂ /g-UKM	[60]
Belediyesel katı pirinç atığı	Yok	5.5	37	134 ml-H ₂ /g-UKM	[51]
Belediyesel katı patates atığı	Yok	5.5	37	106 ml-H ₂ /g-UKM	[51]
Belediyesel katı marul atığı	Yok	5.5	37	50 ml-H ₂ /g-UKM	[51]
Meyve ezmesi	Amonyak	7	37	101 ml-H ₂ /g-TKM	[67]
Kafeterya yemek atıkları	Yok	7.2	30	105 ml-H ₂ /g-UKM	[68]
Evsel yemek atıkları	Ultrasonikasyon	5.5	37	80 ml-H ₂ /g-UKM	[69]
Buğday çöpü atıkları	Asit ön işlem	7	36	68 ml-H ₂ /g-TUKM	[70]
Mısır sapı atıkları	Asit ön işlem	7	36	150 ml-H ₂ /g-TUKM	[56]
Mısır atıkları	Asit+buhar patlaması	5.5	35	66 ml-H ₂ /g-UKM	[71]
Mısır sapı atıkları	Biyo ön işlem	5.5	36	176 ml-H ₂ /g-TKM	[72]
Kassava sapı	Yok	6	60	68 ml-H ₂ /g-UKM	[73]
Buğday atıkları	Asit+ısı ön işlem		36	141 ml-H ₂ /g-UKM	[74]
Şeftali posası	Isı ön işlem	6-7.2	37	123 mLH ₂ /gTOC	[75]
İnek çiftliği atıkları	Yok		60	29 ml-H ₂ /g-UKM	[58]
Mandıra gübresi	Asit ön işlem	7	36	28 ml-H ₂ /g-UKM	[76]
Atık aktif çamur	Sterilizasyon	7	37	16 ml-H ₂ /g-UKM	[63]
Atık aktif çamur	Isı ön işlem	10	37	27 ml-H ₂ /g-UAKM	[77]
Atık aktif çamur	Enzimatik ön işlem	6	36	43 ml-H ₂ /g-UAKM	[78]
Yiyecek atığı + katı çamur + lağım atığı	Yok	5	37	180 ml-H ₂ /g-TUKM	[79]
Yiyecek atığı + lağım atığı	Yok	6	35	60 ml-H ₂ /g-UKM	[80]
Yiyecek atığı + lağım atığı	Yok	5	36	194 ml-H ₂ /g-UKM	[52]
Yiyecek atığı + lağım atığı	Yok		30	101 ml-H ₂ /g-UKM	[81]

Dong ve ark. [51] pirinç, patates, marul, yağsız et, bitkisel yağ, iç yağı ve hint inciri yaprakları dahil olmak üzere belediye katı atıkların organik fraksiyonunun yedi tipik bileşeninden hidrojen üretim potansiyeli üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında, karbonhidratça zengin olan pirinç 134 ml-H₂/g-UKM ile çok yüksek bir hidrojen verimi gösterdiğini; protein ve lipid açısından zengin substratların ise çok düşük veya hiç hidrojen üretimi göstermediğini ortaya koymuşlardır. Gıda atıkları ön işleme tabi tutulduğunda sadece bir substrat olarak değil aynı zamanda hidrojen üreten bakteri kaynağı olarak da kullanılabilir [64].

Çiftlik atıkları da önemli bir hidrojen üretim kaynağıdır. Xu ve Deshusses'in [82] su mercimeğinden hidrojen üretimi üzerine yapmış oldukları çalışmada farklı işletme koşullarındaki hidrojen üretim verimlerini araştırmış ve asit ön işleme ile 35 °C sıcaklıkta pH 5.5'te en yüksek hidrojen verimini 75.3 ml H₂/g TKM olarak hesaplamıştır.

Aslan'ın [83] su mercimeği kullanarak yapmış olduğu çalışmada farklı işletme koşullarında en yüksek hidrojen veriminin 40 g/L katı madde konsantrasyonunda, pH 5.5'te ve 35 °C sıcaklıkta 37 ml H₂/g-TKM olarak hesaplamıştır.

Gıda atıkları, yüksek organik içeriği ve kolayca hidrolize edilebilen doğası nedeniyle hidrojen üretmek için uygun bir substrat olmasına rağmen, hidrojen üreten bakterilerin büyümesi için hayati bir besin olan azot yetersizdir. Kanalizasyon çamuru azot kaynağı gereksinimini karşılamak için iyi bir destekleyici substrattır. Sreela ve ark. [81], çamurun gıda atığına eklenmesinin daha dengeli bir karbon-nitrojen oranını sağladığını ve bu suretle hidrojen üretimini arttırdığını bulmuştur. Lay ve ark. [79] ve Li ve ark. [52] gıda atıklarının ve kanalizasyon çamurunun karıştırılması ile çok yüksek bir hidrojen üretim verimi ortaya koymuşlardır. Sadece yiyecek atıkları değil aynı zamanda tarımsal atıklar da fermentatif hidrojen üretimi için uygun bir substrat olabilir. Çünkü tarımsal atıklar genellikle kabul edilebilir düzeyde selüloz, hemiselüloz ve lignin içerirler. Tarımsal atıklardan biyohidrojen üretimi için asit, sıcaklık ve biyolojik işlem gibi çeşitli işlemlere tabi tutulmaktadır. Fan ve ark. [72] mısır koçanı atıklarına mikrop kalıntıları ekleyerek uyguladıkları biyoön işlem işlemi ile yaptıkları çalışmada 176 ml-H₂ / g-TKM hidrojen verimi elde etmişlerdir.

Birçok çalışma organik katı atıkların hidrojen üretim kapasitesini doğrudan göstermek için bir verim birimi olarak uçucu katı madde başına hidrojen üretim miktarını ($\text{ml-H}_2/\text{g-UKM}$) ifade etmiştir. Bununla birlikte, karbonhidratların diğer bileşenlerden (diğer bir deyişle yağlar ve proteinlerden) daha yüksek bir hidrojen üretim potansiyeline sahip olduğu ve her organik katı atığın farklı bir karbonhidrat içeriğine sahip olması nedeniyle hidrojen üretim verimliliklerini yalnızca UKM'ye göre karşılaştırmak güçtür. Bu nedenle substratın özellikleri, karbonhidrat içeriği ve hidrojen üretim potansiyelini, karbonhidrat veya heksoz başına hidrojen üretim miktarının verim birimi ile karşılaştırması tavsiye edilmiştir [84].

1.6.2. Sürekli İşletmelerde Organik Katı Atıklardan Hidrojen Üretimi

Kesikli biyoreaktörlerin kullanımı kolay ve organik katı atıklardan hidrojen üretim potansiyelini belirlemek için kullanılmış olsa da organik katı atıkların yönetimi ile ilgili pratik uygulamalar için sürekli prosesler önerilir. Katı atıklardan sürekli hidrojen üretimi mezofilik ve termofilik şartlarda gerçekleşir. Çizelge 1.4'e bakıldığında hidrojen üretim oranının termofilik şartlarda ($2.2\text{-}19.9 \text{ litre H}_2/\text{litre/gün}$) mezofilik şartlara ($2.0\text{-}3.4 \text{ litre H}_2/\text{litre/gün}$) göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu, daha hızlı bir biyokimyasal tepkimeden, hidrolizin artırılması veya hidrojen üretimi için uygun olan mikrobiyal popülasyon dinamiklerindeki hızlı değişimden kaynaklanır. Sürekli mezofilik fermentör kullanan Li ve ark. [85] hacimsel yüklenme oranının, mutfak atıklarından hidrojen üretimi üzerine etkilerini araştırdı. En yüksek hidrojen üretim verimi, $46 \text{ g-KOI}/\text{litre/gün}$ yükleme oranı ile $96 \text{ ml-H}_2/\text{g-UKM}$ idi; en yüksek spesifik hidrojen üretim hızı, $100 \text{ g-KOI}/\text{litre/gün}$ yükleme oranı ile $3,4 \text{ litre-H}_2/\text{litre/gün}$ olarak hesapladılar. Tawfik ve ark. [86] mezofilik koşullarda seri bağlı iki özdeş anaerobik bölmeli reaktör işlettiler. İlk reaktörde $58 \text{ g-KOI}/\text{litre/gün}$ lük yükleme oranı hidrojen verimi $250 \text{ ml H}_2/\text{g-UKM}$ iken, ikinci reaktörde $35 \text{ g-KOI}/\text{litre/gün}$ oranı ile $370 \text{ ml H}_2/\text{g-UKM}$ 'ye yükseltilmiştir. İki aşamalı bu çalışma ile toplam $4.9 \text{ mol H}_2/\text{mol}$ heksozluk hidrojen verimine ulaşmışlardır.

Çizelge 1.4 Sürekli işletmelerde Organik katı atıklardan hidrojen üretimi

Sıcaklık	Substrat	Reaktör	Organik Yükleme oranı	Hidrolik Bekleme Süresi	Maksimum Hidrojen üretimi verimi	Maksimum H ₂ üretim oranı (Litre-H ₂ /litre/gün)	Kaynak
Mezofilik	Belediyesel katı atık		11 g-UKM-ıslak kütle reaktörü/gün		165 ml-H ₂ /g-UKM		[62]
	Yiyecek atıkları	SCRD*	22.65 kg-UKM/m ³ /gün		65 ml-H ₂ /g-UKM		[62]
	Şeker kamışı	PBR*		6 saat		2.8	[87]
	Yiyecek atıkları	SBHR*	45.9 g KOİ/litre/gün	2 saat		2.8	[88]
	Yiyecek Atıkları	ABR*	35 g KOİ/litre/gün	26 saat	370 ml-H ₂ /g-UKM		[86]
	Mutfak atıkları	I-CSTR*	46 g KOİ/litre/gün	2 saat	96 ml-H ₂ /g-UKM	2	[85]
	Mutfak atıkları		100 g KOİ/litre/gün	1.3 saat	86 ml-H ₂ /g-UKM	3.4	[85]
	Belediyesel atıklar		11 g-UKM-ıslak kütle reaktörü/gün		360 ml-H ₂ /g-UKM		[62]
	Çöplük+kağıt	CSTR*	97 g KOİ/litre/gün	1.2 gün	2.4 mol-H ₂ /mol heksoz	5.4	[89]
	Domuz atığı	CSTR*	24.9 g-UKM/gün	1 gün	3.65 ml-H ₂ /g-UKM		[57]
Termofilik	Hidrolize buğday atığı	CSTR*		3 gün	178 ml-H ₂ /g-UKM		[90]
	Yiyecek atığı	CSTR*	39 g KOİ/litre/gün	1.9 gün		11.1	[91]
	Niştalı mutfak atıkları	I-CSTR*	39 g KOİ/litre/gün	8 gün	2.1 mmol-H ₂ /g-COD	2.2	[55]
	Soya peyniri işletme atığı	MBR*		8 saat	1.87 mol-H ₂ /mol heksoz	12.8	[92]
	Soya peyniri işletme atığı	MBR*		4 saat	1.45 mol-H ₂ /mol heksoz	19.9	[92]

*SCRD, yarı sürekli dönen tambur; PBR, sıkıştırılmış yatak reaktör; SBHR, sonike biyolojik hidrojen reaktörü; ABR, anaerobik bölmeli reaktör; ICSTR, aralıklı-sürekli karıştırılmalı tank reaktörü; CSTR, sürekli karıştırılmalı tank reaktörü; MBR, membran biyoreaktörü

Termofilik koşullardaki hidrojen üretim oranı genellikle mezofilik şartlardan daha yüksektir. [62] mezofilik (35 °C) ve termofilik (50 °C) şartlar altında yarı süreklili katı substrat anaerobik reaktörlerin performanslarını kıyaslamışlar ve termofilik biyoreaktördeki hidrojen verimi (360 ml H₂/g-UKM) mezofilik biyoreaktördeki hidrojen veriminden (165 ml-H₂/g-UKM) önemli ölçüde yüksek bulmuşlardır. Kim ve ark. [92] bir membran biyoreaktör (MBR) kullanarak tohum işleme atıklarından hidrojen verimi üzerine yaptıkları çalışmada termofilik şartlar altında (60 °C) 4 saatlik hidrolik bekleme süresinde (HRT) 19.9 litre-H₂/litre/gün hidrojen elde ettiklerini belirtmektedirler.

Fermantatif hidrojen üretimi için büyük ölçekli biyoreaktörler konusunda çeşitli çalışmalar yayınlanmıştır [32, 93, 94]. Wang ve Zhao [94] hidrojen üretimi (200 litrelik çalışma hacmi) için bir hidroliz/asetogenez döner tambur ve bir metan fermantasyon reaktörü (800 litrelik çalışma hacmi) içeren pilot ölçekli iki aşamalı fermantasyon sürecini test etti. Gıda atıklarındaki doğal mikroorganizmaların pilot ölçekli entegre fermantasyon sürecinde hidrojen ve metan üretimi için uygulanabileceğini gösterdiler. Benzer şekilde Lee ve Chung [32] hidrojen fermantasyon tankı (500 litrelik çalışma hacmi) ve yukarı akış anaerobik çamur tankı (UASB, 2300 litre çalışma hacmi) içeren pilot ölçekli bir kombine hidrojen/metan fermantasyon prosesi üzerinde çalıştılar. Bu çalışma ile mezofilik koşullarda 1,82 mol-H₂/mol glikoz değerinde yüksek bir hidrojen verimi elde ettiklerini belirtmişlerdir.

1.7. Katı Atıklardan Hidrojen Üretim Verimini Arttırma

1.7.1. Hammaddeye Uygulanan Ön İşlem

Organik katı atıklar hidrojen üretimi için bol miktarda ve düşük maliyetli substratlardır. Ancak organik katı atıkların kullanıldığı hidrojen üretim prosesinin verimliliği ve dönüşüm verimi, organik katı atıkların karmaşık yapısı ve hidrojen tüketen ve hidrojen üretmeyen bakteriler nedeniyle genellikle düşüktür. Bu yüzden de etkili bir hidrojen verimi için kullanılan hammaddeye ön işlemin uygulanması gerekmektedir [84].

Hidroliz: Özellikle lignoselülozik biyokütle türü organik katı atıklar temel olarak karmaşık karbonhidrat polimerleri (selüloz, hemiselüloz gibi) ve lignin gibi bileşenler içerirler. Bu bileşenleri içeren bazı farklı tipteki lignoselülozik meteryaller Çizelge 1.5’te gösterilmiştir. Hem hemiselüloz hem de lignin, selüloz etrafında koruyucu bir bariyer oluşturur ve bu durum biyohidrojen verimini etkileyen bitkinin hücre bozunumunu engeller. Bu sebeple biyokütleden biyohidrojen elde etmeden önce lignoselülozik yapının fermente edilebilir şekerlere dönüştürülmesi için hidroliz edilmesi gerekir. Hidrolizin ilk aşamasında biyokütleden lignin giderimi ve kısmen hemiselülozun parçalanması sağlanır. Sonraki aşamada selülozdaki karbonhidrat zincirleri, yapıyı oluşturan şekerlere parçalanarak hidrolize edilir. Hidroliz adımı genellikle biyolojik hidrojen üretiminde pahalı bir işlem olmasına rağmen, organik katı atıklardan hidrojen veriminin artırılmasında oldukça önemlidir [84]

Çizelge 1.5 İçerisinde Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren bazı tarımsal atıklar [95]

Lignoselülozik madde	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Sert ağaç gövdeleri	40-55	24-40	18-25
Yumuşak ağaç gövdeleri	45-50	25-35	25-35
Fındık kabukları	25-30	25-30	30-40
Mısır koçanları	45	35	15
Otlar	25-40	35-50	10-30
Kağıt	85-99	0	0-15
Buğday samanı	30	50	15
Öğütülmüş atıklar	60	20	20
Yapraklar	15-20	80-85	0
Pamuk çekirdeği	80-95	5-20	0
Gazeteler	40-55	25-40	18-30
Kağıt atıkları	60-70	10-20	5-10
Birincil atıksu katıları	8-15	-	24-29
Domuz atıkları	6	28	-
Katı sığır gübresi	1.6-4.7	1.4-3.3	2.7-5.7
Kıyı Bermuda otu	25	35.7	6.4
Dallı darı	45	31.4	12

Biyokütlenin hidrolizi için uygulanan fiziksel (mekanik parçalama, ultrasonik parçalama), kimyasal (ozonlama, asidik hidroliz, bazik hidroliz), fizikokimyasal (buharla parçalama, amonyak lifli parçalama), biyolojik (beyaz çürükçül mantar) ve elektriksel teknik gibi birçok ön işlem yöntemi vardır [53, 96]. Bir ön işlem yöntemi seçilirken, aşağıdaki koşullar göz önünde bulundurulmalıdır: (1) yüksek verimde fermente edilebilir şeker elde etmek, (2) karbonhidratın bozulmasını veya kaybını önlemek, (3) verimi olumsuz etkileyecek yan ürünlerin oluşumunu önlemek ve (4) düşük maliyet [84].

Fiziksel ön işlem selüloz kristallerinin parçalanması için etkili bir yöntemdir. Lignoselülozik biyokütle çeşitli öğütme işlemleri ile parçalanabilir. Mekanik parçalamada genellikle öğütme ve kırma işlemleri ile 10-30 mm'lik talaş boyutlarına ve 0.2-2 mm'lik toz boyutlarına getirilir [95]. Selülozun kristallliğini yok eder ve katı parçacıkların erişilebilir özgül yüzey alanını arttırarak biyokütleyi daha sonra enzimatik hidrolize daha uygun hale getirir. Fakat mekanik parçalama oldukça pahalı ve enerji gerektiren bir yöntemdir. Dahası lignini gidermediği için selülozun erişilebilirliğini sınırlar ve inhibe eder [97].

Anaerobik organik maddelerin ultrasonikasyonu ile ön işleme tabi tutmak, organik maddenin çözünürlüğünü arttırmada anaerobik sindirim için yaygın olarak kullanılan mekanik bir ön işlem yöntemidir. Ultrasonikasyon, sulu fazda düşük ve yüksek basınçlı dalgalar üretir ve mikro kabarcıkların oluşumuna ve şiddetli biçimde çökmeye neden olur. Bu yolla kavitasyon olarak adlandırılan ve katı parçacıkları aşındıran güçlü hidrodinamik kesme kuvvetine yol açar [98]. Elbeshbishy ve ark. [69] ultrasonikasyon ile ilgili yaptıkları çalışmada karbonhidratların ve proteinlerin sıvı faza salınmasını ve gıda posası atığından biyohidrojen üretimini arttığını ortaya koymuşlardır. Bu çalışmaya göre 30 dakikalık sonikasyon ile 141 ml H₂/g-UKM verim elde edilmişken, sonikasyon uygulanmadan elde edilen hidrojen verimi ise 80 ml H₂/g-UKM olarak bulunmuştur.

Ön işlemlerinden bir diğeri ise kimyasal önattırımıdır. Bu yöntemle lignin ve hemiselüloz giderilken, selülozun biyolojik olarak parçalanabilirliği arttırılır, selülozun polimerizasyon derecesi ve kristalinitesi düşürülür. Ozonlama kimyasal ön işlem yöntemlerinden biri olup lignoselülozik yapılı biyokütlenin bozunabilirliğini

arttırmada kullanılır. Ozon temel olarak lignini, kısmen hemiselülozu parçalarken selülozu parçalamada yetersiz kalmaktadır [96]. Ozonlama toksik kalıntılar bırakmadığı için aynı zamanda çevre dostu bir yöntemdir. Dahası ozon, katalitik bir tabaka veya sıcaklık yardımı ile kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılabilir. Ancak bu yöntem çok fazla ozon gerektirdiğinden oldukça pahalı bir yöntemdir [84].

Asit ön işlem yöntemleri, fermente edilebilir şekerlerin oluşumunu sağlayan lignoselülozik biyokütlenin enzimatik hidrolizini geliştirmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem seyreltik ve derişik asidik hidroliz olmak üzere ikiye ayrılır. Selülozun hidrolizi için kullanılan H_2SO_4 ve HCl gibi derişik asitler çok güçlü maddelerdir. Fakat bu kimyasallar zehirli, aşındırıcı ve tehlikelidir. Derişik asit işlemi aşınmaya dirençli, yüksek maliyetli reaktörler gerektirir. Derişik asidin hidrolizden sonra geri dönüşümle tekrar elde edilmesi bu yöntemi biraz daha ekonomik hale getirebilir [99]. Seyreltik asitle ön işlem tarımsal atıklarda, belediyesel katı atıklarda ve bitkisel atıklarda başarıyla uygulanabilen bir yöntemdir. Seyreltik asit biyokütle ile $160-200\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta karıştırılır ve birkaç dakika sonra hemiselüloz, ksiloz ve diğer şekerlere hidroliz olur. Daha sonra ksiloz ise furfurala parçalanır. Genellikle iki şekilde uygulanır. Birincisi yüksek sıcaklıkta ($160\text{ }^{\circ}C$ üstü) ve düşük katı yükleme (%5-10 w/w) için sürekli akış prosesiyle ve ikincisi düşük sıcaklıkta ($160\text{ }^{\circ}C$ altında) yüksek katı yükleme (%10-40 w/w) için kesikli işletme prosesiyle uygulanır. Cao ve ark. [100] hidrojen üretimi için kullandıkları mısır atıklarına seyreltik sülfirik asit ile ön işlem uyguladılar. Sülfirik asidin derişimi ve reaksiyon süresinin hemiselüloz, hidrolizat ve şeker konsantrasyonunun bileşimi üzerine etkilerini araştırdılar. %1,69 luk sülfirik asit ve 117 dakikalık reaksiyon süresinde en yüksek hidrojen verimi olan $2.24\text{ mol }H_2/\text{mol-şeker'lik verim değerine}$ ulaştılar.

Bazik ön işlem genellikle düşük lignin içerikli lignoselülozik biyokütle kaynaklarında etkili bir yöntemdir [101]. Bu yöntemle biyokütleden lignin giderimi sağlanarak polisakkaritlerin reaktivitesi azaltılır. Dahası hemiselülozdaki asetil ve çeşitli üronik asit bileşenlerinin giderimi sağlanabilir. Diğer ön işlem yöntemleri ile kıyaslandığında bazik ön işlemde daha düşük sıcaklık ve basınç koşulları uygulanır ancak reaksiyon süresi saatler veya günler sürebilen daha uzun bir zaman gerektirir. Asidik ön işlemde farklı olarak bazı alkali, geri dönüşümsüz tuzlara dönüştürülür ya

da alkali hidroliz sırasında biyokütleye tuzlar halinde dahil edilir [102]. Sodyum, potasyum, kalsiyum ve amonyum hidroksit bazik ön işlem için uygun kimyasallardır. Termal ön ısıtma uygulanmış çamurla küspeden biyohidrojen üretimi üzerine yapılan bir çalışmada küspe bazik ön işleme tabi tutulmuştur [103]. Bu çalışmada küspe ile NaOH çözeltisi karıştırılarak 100 °C'de 2 saat kaynatıldı ve daha sonra damıtılmış suyla yıkanarak nötralize edildi. Ön işleminden geçmemiş küspeden hidrojen üretimi ile karşılaştırıldığında, bazik ön işlemin selüloz hidroliz etkinliğini, 0.25-0.79 g indirgenmiş şeker/g-küspe değeri ölçülmüş ve böylece hidrojen üretimi verimliliğinin nötr koşulunkinden 13 kat daha fazla arttırdığını ortaya koymuşlardır.

Buhar patlaması, lignoselüloz yapısını parçalamak için hem fiziksel hem de kimyasal teknikler uygulayarak yapılan bir ön işlem yöntemidir. Bu hidrotermal ön işlem yönteminde biyokütle ile doldurulmuş bir reaktör içerisine yüksek basınçlı buhar enjekte edilir. Buhar enjeksiyonu ile sıcaklık 160 °C'den 260 °C'ye kadar arttırılarak birkaç dakika uygulanır. Reaktör daha sonra hızla bastırılmakta, bu da biyokütleyi hemiselüloz parçalanması ve lignin matris bozulması ile patlayıcı dekompresyona uğratmaktadır [96]. Böylece selüloz yüzey ortaya çıkmakta ve enzimlerin selüloz mikrofibrillere ulaşmasını kolaylaştırmaktadır. Datar ve ark. [71] mısır koçanından hidrojen üretiminde buhar patlatma yönteminin hemiselüloz zenginleştirme için uygun olduğunu ortaya koymuşlardır. Mısır koçanından buhar patlamasıyla elde edilen sıvı fraksiyonlardaki şekerlerin çoğunun oligomerik olduğunu bulmuşlardır. 220 °C sıcaklıkta 3 dakika boyunca buharla ön işlem uygulamış ve en yüksek hidrojen verimini 2.84 mol H₂/mol-heksoz olarak bulmuşlardır. Ancak bu süre 5 dakikaya çıkarıldığında hidrojen veriminin azaldığını gördüler. Bunun toplam şeker kaybına veya furfural gibi inhibitör ürünlerin oluşumuna yol açtığını ileri sürmüşlerdir. Ren ve ark. [104] *Clostridium acetobutylicum* X9 ile mısır saplarından biyohidrojen üretimini substrata H₂SO₄, NaOH ve NH₃ ile ön işlem uygulaması ile buhar ön işleminin uygulanmasını karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada buhar ile ön işlemin diğer üç uygulamaya nazaran hidrojen üretiminde çok daha etkili ve verimli bir metod olduğunu ortaya koymuşlardır.

Amonyum buharı ile ön işlemde ise buharla ön işleme benzeyen bir diğer fizikokimyasal ön işlem yöntemidir. Bu yöntemde biyokütle sıvı amonyumun

enjeksiyonu ile yüksek basınç ve 60 °C den 100 °C'ye sıcaklığın arttırılması ile birkaç dakika uygulanır. Aynen buharla ön işlemden olduğu gibi amonyum ve biyokütle karışımı basınçlı bir reaktör içinde doyurulur ve basınç aniden düşürülür. Böylece amonyak gazı hızlı bir şekilde genişler, bu da lignoselülozik maddenin şişmesine, lignin-karbonhidrat bağlantısının bozulmasına ve hemiselülozun hidrolize edilmesine neden olur [84].

1.7.2. Hidrojen Tüketen Bakterilerin Giderilmesi

Biyolojik hidrojen, çeşitli organik katı atıklardan elde edilse de hidrojen üretimi genellikle zararlı mikroorganizmalar tarafından önlenir. Organik katı atıklar içerisinde hidrojen tüketen birçok bakteri türü ve hidrojen üretmeyen asidojenler içerdiğinden istenmeyen bir aşı oluştururlar [105]. Bu nedenle, hidrojen üretimini arttırmak için, organik katı atıklar, metanojenler, homoasetojenler ve laktik asit bakterileri gibi istenmeyen organizmaların faaliyetlerini bastırmak için ön işleme tabi tutulmasını gerektirir. Aslında, Clostridium gibi hidrojen üreten bakteriler, hidrojen üretmeyen bakterilerden fizyolojik olarak farklıdır [106]. Clostridium, yüksek sıcaklık, aşırı asidite ve alkalinite gibi sert koşullar altında koruyucu sporlar oluşturabilirken, metanojenler bunu yapamaz. Böylece, araştırmacılar organik katı atıklardan hidrojen üretimine katılmayan bakterilerin aktivitesini ortadan kaldırmak veya bastırmak için çeşitli pastörize etme yöntemleri uyguladılar (Çizelge 1.6).

Çizelge 1.6 Hidrojen üretmeyen bakterilerin giderimi metodları [84]

Substrat	Uygulanan ön işlem	Aşı çamuru	İşletme koşulları	H ₂ üretim verim veya oranı	Kaynak
Yiyecek atıkları	Baz (pH 12.5, 1 gün)	Isıl işlem görmüş çamur	Ardışık kesikli	62.6 ml-H ₂ /g-UKM	[107]
	Isı (90 °C, 20 dakika)	Aşı ilavesi yok	Kesikli	96.9 ml-H ₂ /g-UKM	[66]
	Asit (pH 1, 1 gün)	Aşı ilavesi yok	Kesikli	89.5 ml-H ₂ /g-UKM	[66]
	Baz (pH 13, 1 gün)	Aşı ilavesi yok	Kesikli	50.9 ml-H ₂ /g-UKM	[66]
	Düşük sıcaklık (4 °C)	Isıl işlem görmüş çamur	Sürekli	2000 ml-H ₂ /gün	[108]
Yiyecek atıkları+lağım atığı	Isı (100 °C, 10 dakika)	Sindirilmiş çamur	Sürekli	48-ml/g-UKM	[109]
Bira kalıntıları atığı	Asit + ısı (30 dakika)	Isıl işlem görmüş inek gübresi	Kesikli	60.2 ml-H ₂ /g-UKM	[110]
	Baz + ısı (30 dakika)	Isıl işlem görmüş inek gübresi	Kesikli	11.5 ml-H ₂ /g-UKM	[110]
Mısır sapı atıkları	Asit + ısı (30 dakika)	İnek gübresi	Kesikli	149.7 ml-H ₂ /g-UKM	[56]

Termal ön işlem hidrojen üretimine katılmayan bakterilerin baskılanması için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Noike ve ark. [111] soya peyniri üretim atıklarından hidrojen üretmek amacıyla yaptıkları çalışmada substrattaki laktik asit bakterilerini gidermek için hammaddenin 50-90 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca ısıtmışlardır. Benzer şekilde, gıda atıkları ve kanalizasyon çamurundan oluşan bir karışımdan hidrojen üretimi üzerine yapılan bir araştırmada, hammaddenin sıcaklıkla arıtımının (100 °C, 10 dakika), yarı sürekli akış reaktöründe metanojenik aktivitenin ortadan kaldırılmasında etkili olduğunu bildirmiştir [112]. Aşı ilavesi olmadan da yiyecek atıklarından hidrojen üretmek mümkündür. Kim ve ark. [66] yaptıkları çalışmada yiyecek atıklarının sadece bir substrat olmadığını aynı zamanda eğer ısıtma (90 °C'de 20 dakika), asit (pH:1 de 1 gün boyunca) veya bazik ortamda (pH:13'te 1 gün boyunca)

ön işlem uygulanırsa bir hidrojen üreten bakteri kaynağı olarak kullanılabileceğini ortaya koydular.

Bu ön işlem yöntemleri, laktat üretimini engelleyip hidrojen ve bütirat üretimini arttırmıştı. Bu ön işlem metotları arasında ısı ile arıtmada en yüksek hidrojen verimi (97 ml-H₂/g-UKM) elde edilirken ardından asidik ön işlem (90 ml H₂/ g UKM) gelmekte ve bazik ön işlem verimi (51 ml H₂/g-UKM) en düşük hesaplanmıştır.

Bununla birlikte, düşük sıcaklık laktik bakterilerinin aktivitesini baskılayabilir. Jo ve ark. [108] yaptıkları çalışmada bir gıda atık beslemeli anaerobik reaktör içindeki *Clostridium spp.*den *Lactobacillus spp.* olan mikrobiyal topluluktaki değişimi incelemiş ve hidrojen fermantasyonunun laktik asit fermantasyonuna dönüştürülmesine yol açtığını ortaya koymuşlardır. Bu çalışmaya göre substratın hidrojen üreten bakteriler ile diğer bakteriler arasında sürekli hidrojen üretiminde istikrarsızlığa neden olan bir rekabet olduğu bulmuşlardır. Ancak, besleme çözeltisi depolama tankı düşük sıcaklıkta (4 °C) kontrol edildiğinde, mikrobiyal toplumdaki rekabeti giderdiğini ve hidrojen üretimi istikrarlı bir şekilde muhafaza edildiğini göstermiştir.

Çoğu metanojenler 6-8'lik dar bir pH aralığında nötrofiliktirler, ancak hidrojen üreten bakteriler nispeten geniş bir pH aralığında büyüyebilir. Asit/baz ile arıtım metanojenik aktiviteyi bastırmak ve spor oluşturan bakterilerin büyümesine izin vermek için etkilidir. Kim ve Shin [107] asit ve baz ön işlemlerinin hidrojen fermantasyonundaki gıda atıkları ve mikrobiyal popülasyondaki bakterilerin azaltılması üzerine etkilerini araştırdı. Bazik ön arıtmanın, gıda atıklarındaki zararlı anaerobik bakterileri azalttığı ve 90 gün boyunca istikrarlı bir şekilde hidrojenin 62,6 ml-H₂/g-UKM verimle çalışmaya olanak sağladığını ancak asitle hammaddenin ön işleminde hidrojen verimini olumsuz etkilediğini ortaya koymuşlardır.

1.8. İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu

Organik katı atıklar hidrojen üretimi için düşük maliyetli ve bol bulunabilen substratlardır. Bununla birlikte, organik katı atıklar kullanarak hidrojen üreten proseslerin üretkenliği ve dönüşüm verimi, kompleks organik maddeler ve birçok

hidrojen tüketen bakteriden dolayı genellikle oldukça düşüktür. Bu nedenle hammaddeler genellikle termal, kimyasal veya fiziksel metotlarla ön işleme tabi tutulmaktadır. Bu ön işlemler laboratuvar ölçekli reaktörlerde hidrojen üretiminin iyileştirilmesi açısından etkili olsalar da tam ölçekli uygulamalarda pratik olmayabilirler. Çünkü büyük miktarda hammaddenin ön işleme tabi tutulması gerekir. Eğer biyolojik reaktördeki işletme koşulları iyileştirilirse hidrojen verimi de arttırılabilir [84].

1.8.1. pH Etkisi

pH faktörü, hidrojenaz bakterilerin aktifliği açısından fermantatif hidrojen üretiminde en önemli parametrelerden biridir. Genellikle hidrojen üretiminde rol alan hidrojenaz bakterileri için en uygun pH'ın 5 ile 7 aralığında olduğunu yapılan çalışmalar ortaya koymuştur [83]. Bununla birlikte, bazı çalışmalar, hidrojen tüketen metanojenik aktivitenin pH 5'te bile tespit edildiğini ve pH 4.5'te tamamen inhibe edildiğini bulmuştur [49, 113].

Organik katı atıklardan biyolojik hidrojen üretimi için uygulanan pH değeri, hidroliz oranını, asitojenik metabolitlerin tip ve miktarını ve hidrojen üretiminin hızını ve miktarını etkiler [82]. Zhang ve ark. [114], mutfak atıklarının anaerobik bozunmasında atığı hidroliz ve asidojeniz aşamalarında pH'ı 7'ye ayarlamışlardır. Bu pH'ta toplam uçucu yağ asitlerinin konsantrasyon verimi 0,27 g / g-toplam katı (TK) iken toplam organik karbonun (TOK) % 86 ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) % 82 olarak hesaplanmıştır. Bu değer pH ayarlanmaksızın elde edilen verimden iki kat daha yüksek bulunmuştur. Xu ve Deshusses [82] pH değişiminin (pH: 5.0, 5.5, 6.0 ve 6.5) su mercimeğinden hidrojen üretimi üzerine etkisi üzerine yapmış oldukları çalışmada hidrojen üretimini önemli ölçüde etkilediğini bulmuştur. 35 °C sıcaklıkta asit ön işlem uygulanmış ve dört farklı pH değeri kıyaslanmıştır. En yüksek hidrojen verimi pH 5.5'te 75,3 ml H₂/g TKM hesaplanmıştır. En düşük hidrojen verimi ise pH 6.5'da ise 30 ml H₂/g TKM olarak hesaplanmıştır. Fan ve ark. [54] bira fabrikası atıklarından fermantatif hidrojen üretimi sırasında pH 6 ve daha düşük değerlerde asetat ve bütiratın başlıca ürünler olduğunu ortaya koymuşlardır.

Aslan'ın [83] su mercimeği ile yapmış olduğu çalışmada üç farklı pH aralığında (pH: 5.0, 5.5 ve 6.0) deneyler yapılmış ve elde edilen verilere göre en yüksek hidrojen verimi pH 5.5'te 39 ml H₂/ L substrat olarak hesaplanmıştır.

Birçok çalışmada pH değerinin başlangıç değerinden bağımsız olarak 4-5 aralığına düştüğünü göstermiştir [115, 116, 117, 118]. pH'taki bu düşüş fermantasyon sırasında açığa çıkan ve ortamın tamponlama kapasitesini azaltan organik asitlerden kaynaklanmaktadır. pH düşüşü, metabolik yolu hidrojensiz proseslere dönüştürebilmekte veya substrat kullanımını inhibe edebilmektedir [119]. Dahası hidrojenaz aktivitesi düşük pH'larda azaldığı için hidrojen verimini doğrudan sınırlanmaktadır [30]. Bu sebeple özellikle kesikli bir işletmede başlangıç pH'ı işletme pH'ından ayrılabilir. Aktif mikrobiyal konsorsiyum belli bir başlangıç pH'sında hazırlanmış olsa dahi, ilerleyen süreçte pH kontrol edilmediği takdirde yüksek performans sağlanamamaktadır [119]. Temel olarak optimal düzeyde işletme pH için iki temel yaklaşım vardır. Birincisi pH'ın anlık takibi ile ortama asit veya baz eklenerek pH kontrol edilebilmesidir. Ancak bu yöntemi geniş alanda uygulamak oldukça zordur. İkincisi ise hammadde ortamına pH'taki düşüşü önlemek için tampon madde ilave etmektir. Yiyecek atıklarından kesikli asidojenik bozunma ile hidrojen üretimi üzerine yapılan bir araştırmada 0.1 M'lık fosfat tampon çözeltisi kullanılarak 28 ml H₂/g-UKM elde edilmiştir. Tampon ilave edilmediği durumda ise bu verimin çok daha düşük olduğu görülmüştür [109]. Bu çalışmada tampon ilavesi durumunda pH 7'den 3 saat sonra 6,4 değerine düştüğü ve 25 saat boyunca bu değer 6'nın üzerinde kaldığı görülmüştür. Ancak tampon ilavesi olmadığında ise pH değerinin 3 saat sonra 7'den 4'e düştüğünü göstermiştir.

1.8.2. Sıcaklığın Etkisi

pH etkisi ile birlikte sıcaklık da hidrojen üretimi ve mikrobiyal metabolizma için en önemli işletme parametrelerinden biridir. Organik katı atıklardan hidrojen üretimi için en uygun sıcaklık, karışık mikrobiyal topluluk ve ana bileşenler nedeniyle hammaddenin içeriğine göre değişmektedir [120]. Anaerobik bozunma, genellikle mezofilik şartlar (30-40 °C) veya termofilik şartlar (50-60 °C) altında gerçekleştirilir.

Ekonomik açıdan, mezofilik biyohidrojen üretimi, ilave ısı gereksinimi az olduğundan tercih sebebi olup, termofilik biyolojik hidrojen üretimi, hidrojen tüketen bakterilerin bastırılması ve substrat kullanımının artırılması, yani hidroliz nedeniyle yüksek bir hidrojen verimi gösterir [121].

Aslan [83] 25 °C (oda koşulları), 35 °C ve 55 °C'lik koşullarda su mercimeğinden biyolojik hidrojen üretimi üzerine sıcaklığın etkilerini araştırmış ve 35 °C'deki çalışmadan elde edilen hidrojen veriminin, 25 °C ve 55 °C sıcaklıklardan daha yüksek olduğunu (39 ml-H₂/L substrat) göstermiştir. Sıcaklığın etkisi üzerine yapılan bir diğer çalışmada ise çim atıklarından biyolojik hidrojen üretimi denenmiş ve sıcaklık 33 °C'den sırasıyla 55 °C'ye ve 70 °C'ye yükseldiğinde hidrojen verimi 3.2 ml'den 7.2 ml'ye ve 16 ml-H₂/g-UKM'ye yükselmiştir [122]. Bununla birlikte, maksimum hidrojen verimine ulaşma süresi 55 °C sıcaklıkta 10 gün ve 35 °C 3-4 gün iken 70 °C'de 25 gün hesaplanmıştır. Bu da daha uzun bir süre gerektirdiğini göstermiştir.

Termofilik şartlar metan ve propiyonat üretimine karşı inhibitör etki oluşturabilir. Shin ve ark. [123] yemek atıklarından hidrojen üretimi üzerine yaptıkları çalışmada termofilik koşullarda asidojenik kültürden biyogaz üretimi işleminde metan oluşmadığı ancak mezofilik asidojenik kültürden elde edilen biyogazda metan oluşmuştur. Ayrıca termofilik uygulamada bütirat temel asid ürünüyken propiyonat önemsiz miktarda ölçülmüştür. Buna karşılık, propiyonat, mezofilik uygulamadaki en önemli asit ürünlerinden biridir. Mezofilik koşullara kıyasla, termofilik koşullarda daha yüksek hidrojen üretiminin, hidrojen tüketen metan ve ihmal edilebilir düzeydeki propiyonat üretiminden kaynaklandığı sonucuna varmışlardır [123]. Diğer çalışmalarda asetat ve bütirat oluşumunun hidrojen üretimine eşlik ettiği, hidrojenin ise propiyonat üretimi sırasında tüketildiğini bildirmiştir [124, 125].

Anaerobik fermantasyonda sıcaklık mikrobiyal topluluğun yapısı değiştirerek hidrojen verimini etkileyebilir. Yokoyama ve ark. [58] günlük inek gübresinden 36, 50, 55, 60 ve 75 °C lik farklı sıcaklıklarda hidrojen üretimi ve mikrobiyal topluluk üzerine fermantasyon sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Genel olarak, hidrojen üretimi veriminin sıcaklığın artmasıyla birlikte artış gösterdiğini, ancak 60 °C ve 75

°C'de (sırasıyla 392 ve 248 ml-H₂/L-gübre) iki optimal hidrojen üretimi gözlemlenmiştir.

Yüksek sıcaklık hidrolizi destekleyebilmekte ve hidrojen üretimine uygun mikrobiyal çeşitliliği sadeleştirebilmektedir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklığın özellikle organik katı atıklara muamele edilmesinde, monoton mikrobiyal çeşitlilik substrat bozulmasının yetersiz kalmasına yol açmaktadır. Diğer bir olumsuzluk ise yüksek sıcaklıkta hidrojen fermantasoyununun pahalı ve yoğun enerji gerektirdiğidir. Bu yüzden uygun sıcaklık seçilirken sadece hidrojen verimi değil aynı zamanda substrat bozunması ve ekonomik analizde yapılmalıdır [84].

1.8.3. Besin İlavesi

Organik katı atıklar, elde edildikleri kaynaklar, toplanma yöntemleri, iklimsel koşullar vb. ile değişen çok çeşitli bileşenler içerirler. Hidrojen üretiminin başarılı olabilmesi için kullanılan hammaddenin mikroorganizmaların ihtiyacı olan karbon ve azot içermesi gerekir. Buna ilave olarak fosfor, demir ve diğer iz metaller de mikrobiyal metabolizma için gerekli besinlerdir. Çeşitli besinler arasında bakteriyel büyüme için en önemli olan ise azottur. Azot genellikle amonyum, maya özütü ve pepton gibi farklı formlarda temin edilir. Li ve Chen [126] buhar uygulanmış mısır saplarından hidrojen üretimi için kullanılan *Clostridium butyricum* AS1.209 için NH₄HCO₃, üre ve maya özütü azot kaynağı olarak kesikli deneylerde kullanmışlar. Bu çalışmada organik azot kaynaklarından hidrojen verimi inorganik bir azot kaynağından çok daha yüksek ölçülmüştür. İlave edilen ürenin farklı konsantrasyonları denenmiş ve en yüksek verim 0.15g/g-substrat olarak tespit edilmiştir. Daha yüksek ya da düşük üre konsantrasyonlarında ise hidrojen verimi düşmüştür. Bu çalışma ile mısır saplarından C. Butyricum kullanarak hidrojen eldesinde C/N oranının önemli olduğunu ortaya koymuşlardır.

Yokoi ve ark. [117], C. butyricum kullanarak azot kaynağının (%0.1 polipepton) eklenmesiyle tatlı patates nişastasından elde edilen en yüksek hidrojen verimi elde etmişlerdir. Bununla birlikte, polipepton ilave edilmediğinde ise hidrojen üretimini gözlemlememişlerdir.

Anaerobik bakterilerde bulunan hidrojenaz enzimi, moleküler hidrojen üretmek için ferredoksini oksitlediğinden, harici eklenen demir konsantrasyonunun fermentatif hidrojen üretimini etkileyebildiği de literatürde görülmektedir. Liu ve Shen [115] eklenen demir konsantrasyonunun artmasıyla mısır nişastasından hidrojen üretiminin arttığını bildirmiştir. 10 mg/litrelik bir demir konsantrasyonunda maksimum spesifik hidrojen oranı ve hidrojen verimi sırasıyla 171 ml-H₂/g-UKM/gün ve 140 ml-H₂/g-nişasta idi. Ancak 20 mg/litreden daha yüksek demir konsantrasyonlarında hidrojen üretimi engellenmiştir.

Lay ve ark. [127] Clostridium açısından zengin gıda atıklarından hidrojen üretiminde optimum besin konsantrasyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada en yüksek hidrojen verimini 132 mg-Fe²⁺/litre, 537 mg-NH₄⁺/litre ve 1331 mg-PO₄³⁻ iyon konsantrasyonlarında elde etmişlerdir. Bu çalışma ile demir konsantrasyonunun etkisini ortaya koymuşlardır.

Valdez-Vazquez ve ark. [128] germinant olarak adlandırılan özel besinlerin, Clostridium ve Bacillus cinsinin spor çimlenmesini ve dolayısıyla hidrojen üretimini etkilediklerini bildirilmiştir. Bu germinantlar genelde amino asitler, şekerler, pürin nükleositleri veya besin maddelerinin bir karışımıdır. Valdez-Vazquez ve ark. [128] germinantların toplu hidrojen üretimi üzerindeki etkilerini belediye katı atıkların organik fraksiyonundan araştırmıştır. En yüksek hidrojen üretimini L-alanin ile desteklenmiş reaktörde elde etmişlerdir. Germinant ilavesi olmadığında ise fermentasyonun çok zayıf olduğu ve hidrojen üretiminin çok düşük olduğunu ortaya koymuşlardır.

1.8.4. Hidrolik Bekletme Süresi

Hidrolik bekletme süresi (HBS), birim zaman başına ele alınabilen substrat miktarı ile yakından ilişkilidir ve bu nedenle bir biyoprosesin ekonomik fizibilitesi üzerinde doğrudan bir etkisi vardır. HBS, biyolojik reaktörün boyutunu azaltarak daha yüksek bir hidrojen üretim hızı sağlar ve maliyeti düşürür. Genel olarak, hidrojen üreten bakteriler için kısa HBS tercih edilir, çünkü hidrojen üreten bakterilerin büyüme oranı, metanojenler gibi hidrojen tüketen bakterilerin büyüme oranından çok daha

yüksektir. Bununla birlikte, HBS çok kısa olursa, hidrojen üretimi için gerekli olan bakterilerin yavaş büyümesi nedeniyle bu bakteriler sistemde kalamayacak ve sistem başarısız olacaktır. Ayrıca, kısa süreli HBS, substrat bozunumunun etkinliğini de azaltacaktır [129].

Zhang ve ark. [130] HBS'yi 8 saatten 6 saate değiştirdikten sonra hidrojen verimi arttığını ortaya koymuşlardır.

Shin ve Youn [131] yapmış oldukları çalışmada organik katı atıklardan biyolojik hidrojen üretimi için en uygun HBS'nin genellikle hammaddenin hidrolizi için gereken süreden daha uzun olduğunu ortaya koymuşlardır. Gıda atığından biyolojik hidrojen üretimi üzerine yaptıkları çalışmada, HBS'nin 5, 3 ve 2 güne kısaltıldığı zaman, hidrojen üretim oranının 1 litre- H_2 /litre/gün'den 0,5 litre- H_2 /litre/güne ve hidrojen üretim veriminin 2,2 mol- H_2 /mol-heksoz'dan 1.0 mol- H_2 /mol-heksoza düştüğünü göstermişlerdir. Ayrıca, HBS'nin 5 günden 2 güne düşürüldüğünde gıda atığındaki karbonhidrat ayrışma etkinliğinin %90'dan %76'ya düştüğünü de göstermişler.

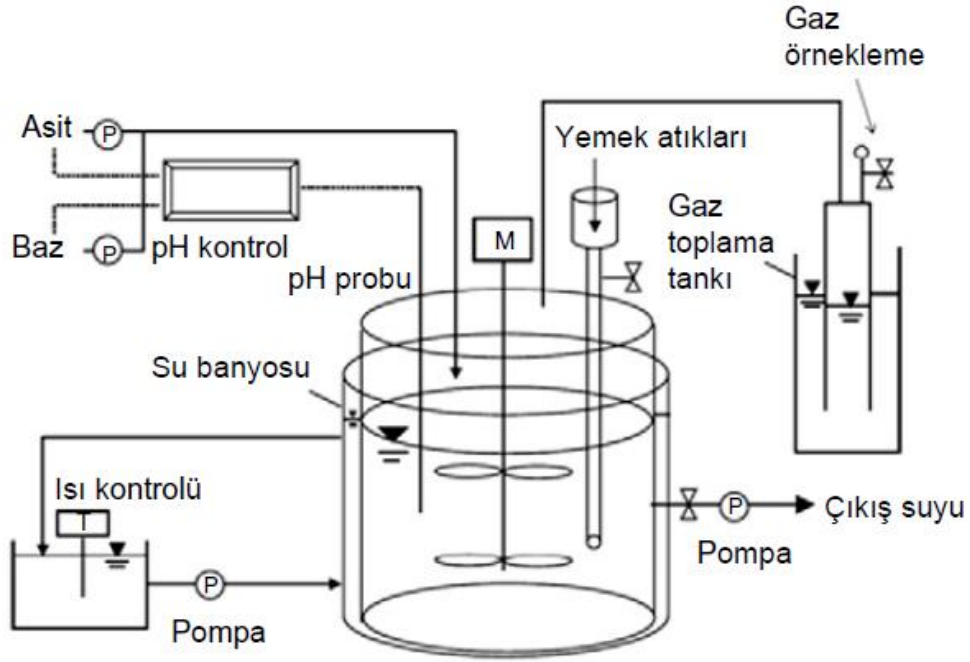
Ueno ve ark. [89] şeker atık suyundaki karbonhidratın daha uzun HBS'de daha çok ayrıştığını ancak hidrojen veriminin ise düştüğünü bildirmiştir. Ayrıca hidrojen üreten homoasetojenik fermantasyonun, daha uzun HBS'de kademeli olarak baskın bir süreç haline gelebileceğini ve/veya hidrojen üreten asidojenlerin metabolizmasının büyüme hızındaki düşüşten ötürü hiçbir hidrojen oluşumuna geçemeyeceğini düşünüyorlardı. Li ve Fang [105], organik katı atıklardan biyolojik hidrojen üretimi için en uygun HBS'lerin soya peyniri atığı için 6-9 saatten 5 güne kadar ölçümler yapılmış ve önemli farklılıklar gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Bunun kullanılan substratın tipine, işletme koşullarına, proses aşamalarına ve reaktör tiplerine bağlı olduğunu göstermiştir.

1.8.5. Reaktör Konfigürasyonu

Reaktör konfigürasyonu, organik katı atıklardan biyolojik hidrojen üretiminde önemli bir faktördür; zira substrat ve mikroorganizmalar arasındaki teması, substrat hidrolizi, biyokütle alıkonma zamanı gibi üretim faktörlerini etkiler. Genel olarak,

besleme biçimlerine göre, fermantatif hidrojen üretimi kesikli veya sürekli biyoreaktörlerde yürütülmüştür. Kesikli sistemlerin işletme ve kontrolü kolaydır. Bu yüzden kesikli biyoreaktörler sıcaklık, pH, aşı konsantrasyonu gibi parametrelerin etkilerinin incelenmesi açısından çeşitli organik katı atıklardan hidrojen eldesinde sıklıkla kullanılırlar. Dong ve ark. [51] pilav, patates, marul, yağsız et, yağ, içyağı ve incir yaprakları dahil olmak üzere belediyesel katı atıkların organik kısmının yedi farklı bileşeninin hidrojen potansiyelini tahmin etmek için toplu deneyler gerçekleştirdi. Bu çalışma ile lipid, protein ve lignoselülozla kıyaslandığında fermantatif hidrojen üretimi için en önemli substratın karbonhidratlar olduğunu ortaya koymuşlardır. Sreela-or ve ark. [68] organik atıklardan hidrojen üretimi için temel faktörlerin optimizasyonu için kesikli bir reaktör kullanmışlardır. Bu çalışmada 2.30 g-UAKM/litre aşı konsantrasyonu, 2.54 g UKM/litre substrat konsantrasyonu ve 0.11 M sitrat tampon konsantrasyonu altında en yüksek hidrojen verimine (105 ml H₂/g-UKM) ulaşılar.

Birçok çalışmada organik katı atıklardan hidrojen eldesinde kesikli reaktörler kullanılmasına rağmen sürekli hidrojen üretim prosesleri ekonomik koşullar ve pratik uygulamalar açısından daha yüksek oranda tavsiye edilmektedir [120]. Tek aşamalı bir sistem olan sürekli karışım tank reaktörler (CSTR) sürekli hidrojen üretimi için kullanılan en yaygın sistemlerdir [57, 85, 131]. CSTR'de, hidrojen üreten bakteriler genellikle askıda bırakılır ve hammaddeyle iyice karıştırılır ancak biyokütle düşük bir hidrolik bekletme süresinde kolaylıkla kayba uğrayabilir.



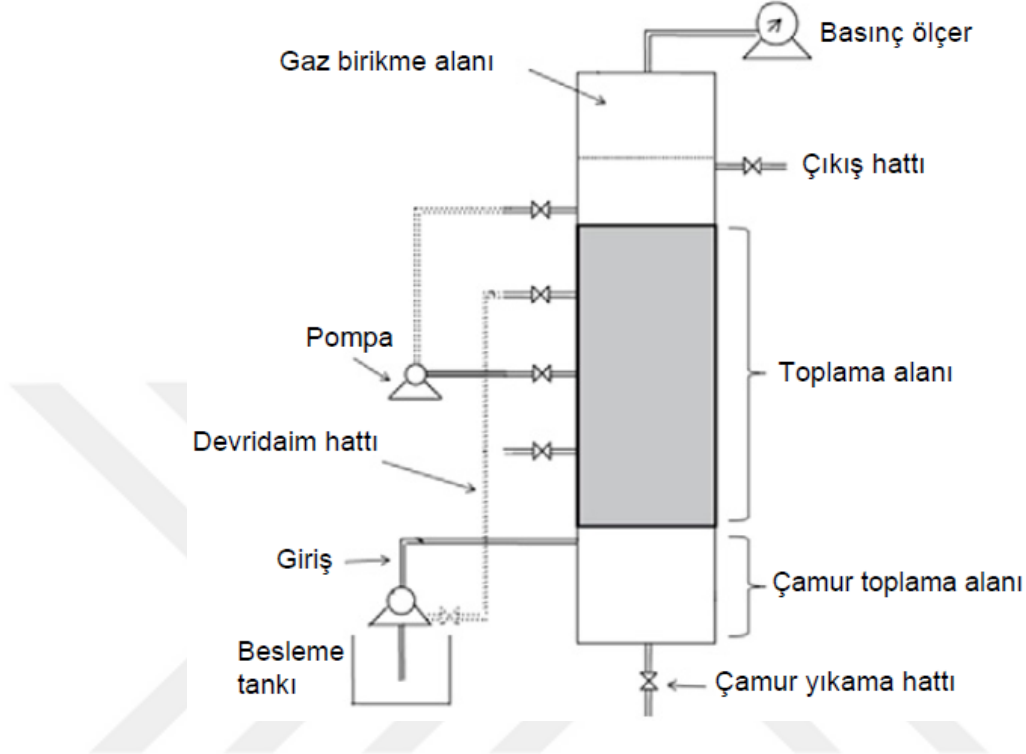
Şekil 1.6 Sürekli karışimli tank reaktörü (CSTR) [131]

Ren ve ark. [121] geleneksel askıda çamur içeren CSTR'yi, normal çamur içeren CSTR ile aynı çalışma koşulları altında doğrudan karşılaştırdılar. Bu çalışmada hidrojen üretimi ve substrat kullanımı açısından normal çamurlu CSTR'nin askıda çamurlu CSTR'den daha kararlı olduğunu ortaya koymuştur. Bu da hidrojen üretimini arttırmak için yüksek bir biyokütle konsantrasyonunu muhafaza edebilen bir reaktör konfigürasyonunun gerekli olduğunu göstermiştir.

Benzer şekilde Show ve ark. [132] immobilize hücre sistemleri ile granüller, biyofilmler ve floklar biçimindeki biyokütle büyümesine dayanan askıda hücre sistemlerini karşılaştırmışlar. Bu çalışma ile granüllerin veya biyofilmlerin yapısının, hidrojen üretiminde önemli ölçüde etkin olduğunu gösterdiler.

Birçok çalışma, yüksek biyokütle konsantrasyonunu koruyabilen bir reaktör konfigürasyonunun, organik katı atıklardan hidrojen üretiminde yüksek performansa sahip olduğunu göstermiştir. Vijayaraghavan ve ark. [133] meyve işleme endüstrisinde üretilen katı atıkların arıtılması için yukarı akışlı bir anaerobik temas filtresi kullandılar (Şekil 1.7). Mikroorganizmaları desteklemek için katı gözenekli plastik

toplar kullanıldılar. Yüksek hidrojen üretiminin (396 ml-H₂/g-UKM) sürekli çalışma koşullarında anaerobik temas filtresinde uygun olduğunu gösterdiler.

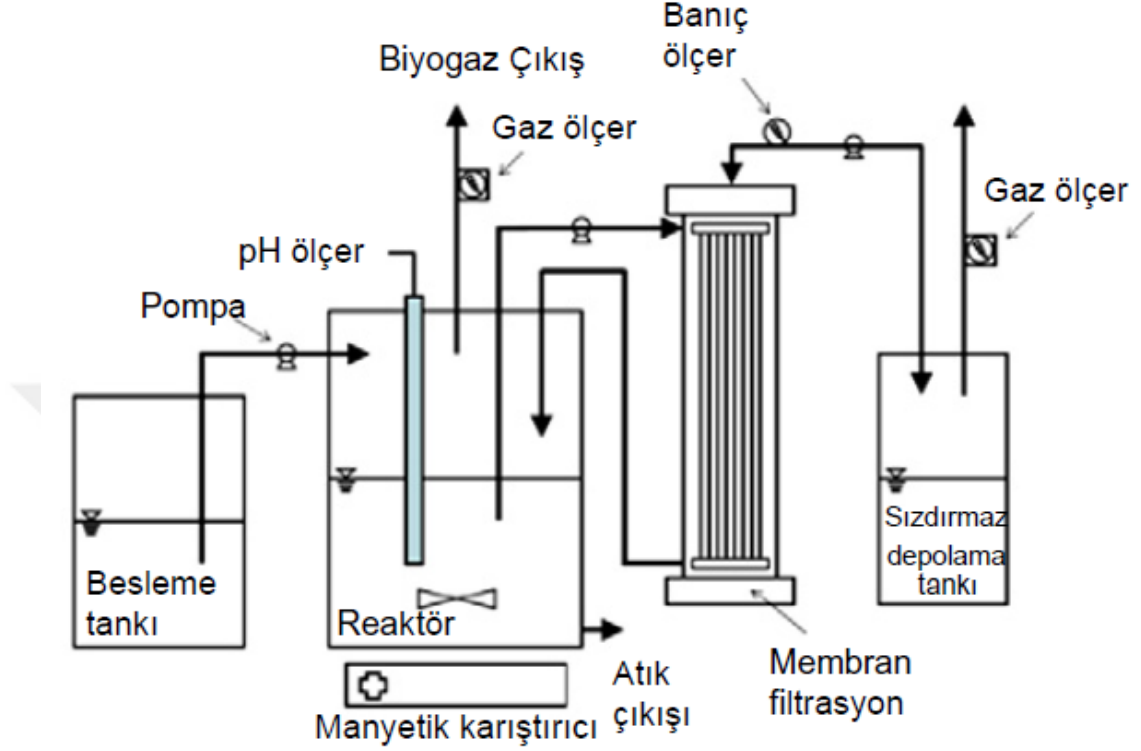


Şekil 1.7 Yukarı akışlı çamur yataklı reaktör (UASB) [133]

Biyokütlenin korunması ve hidrojen üretim hızlarını iyileştirmek için yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktör (UASB) ve anaerobik filtre (AF) reaktörü de kullanılmıştır. Kongjan ve Angelidaki [134], hidrolize buğday samanından daha yüksek hidrojen üretiminin, CSTR'ye kıyasla UASB ve AF reaktörlerinden elde edildiğini bildirmiştir. Bunun temelinde ise granüller (UASB) ve plastik taşıyıcılar (AF) üzerinde daha yüksek ve daha istikrarlı bir biyokütle konsantrasyonu olmasıdır. Çalışmalarında hem UASB hem de AF reaktörleri 1 saatte düşük bir HBS'de istikrarlı bir performans sergilediğini rapor etmişler ancak HBS 2,5 güne düşürüldüğünde CSTR'de biyokütle kaybı gözlemlenmiştir.

Kim ve ark. [92], hallow-fiber membranla birleştirilmiş sürekli karıştırılmalı tank reaktöründen oluşan bir membran biyoreaktör (MBR) kullanılarak soya peyniri işleme atığından sürekli biyolojik hidrojen üretimi gerçekleştirmiştir (Şekil 1.8). Bu

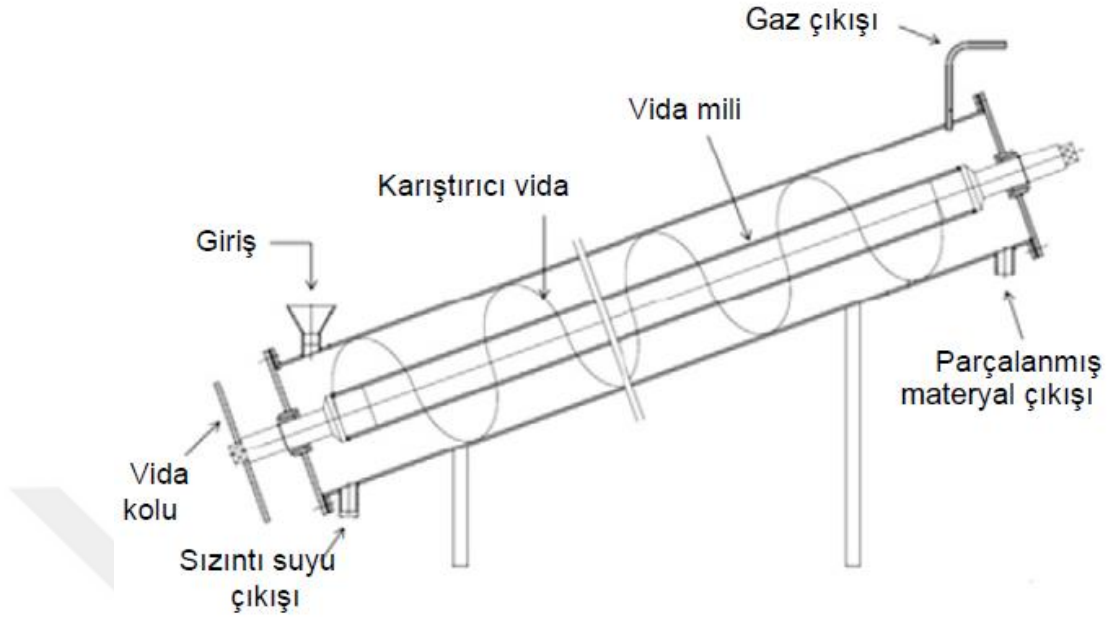
çalışmada MBR'nin, katı bekletme süresini ve biyokütle konsantrasyonunu arttırarak hidrojen üretiminde belirgin bir artış olmasını sağladığını göstermiştir.



Şekil 1.8 Membran biyoreaktör (MBR) [92]

Tek bir reaktörde hem substrat hidrolizi hem de hidrojen üretiminde aynı anda yüksek verim elde etmek zordur. Chen ve ark. [135] nişasta hidrolizini ve hidrojen fermantasyonunu birleştiren, nişastanın bir ardışık kesikli reaktörde (SBR) hidrolize edildiği ve ardından bir CSTR'de hidrojen üretimi için nişasta hidrolizatının kullanıldığı iki aşamalı bir süreç geliştirdi. SBR'den stabil bir nişasta hidroliz oranı (1.86 g-nişasta/saat/litre) ve CSTR'den de yüksek bir hidrojen üretim hızı (0.52 litre- H_2 /saat/litre) elde ettiler.

Jayalakshmi ve ark. [136], mutfak atıklarından biyolojik hidrojen üretimi için yeni bir reaktör konfigürasyonu geliştirdi. Reaktör içindeki atıkların kolay hareket etmesini kolaylaştırmak için yatay ile 20 °C açıda tutulmuş olan eğimli bir silindirik şekilli yukarı akışlı reaktör geliştirdiler (Şekil 1.9).



Şekil 1.9 Silindirik şekilli yukarı akışlı reaktör (IPFR) [136]

Karıştırma işlemini gerçekleştirmek ve hammaddeyi, taban tarafındaki girişten üst taraftaki çıkışa itmek için reaktörün içine bir pervane düzeneği yapılmıştır. Pervane, günde iki vidayı döndürerek 7 günlük tutma süresini korumak için 14 uçlu olarak tasarlandı. Bu da organik katı atık için yeterli hidroliz süresini sağladı.

2. MATERİYAL VE METOT

2.1. Çalışmada Kullanılan Biyokütle Kaynakları

Bu çalışmada hammadde olarak fıstığın dış kabuğu, şeker pancarı küspesi ve zeytin küspesi kullanılmıştır. Fıstık kabuğu Şanlıurfa fıstık kavlama tesisinden, şeker pancarı küspesi Konya şeker fabrikası atık bölümünden, zeytin küspesi ise Adıyaman Ünal yağ üretim tesisi atık bölümünden temin edilmiştir.

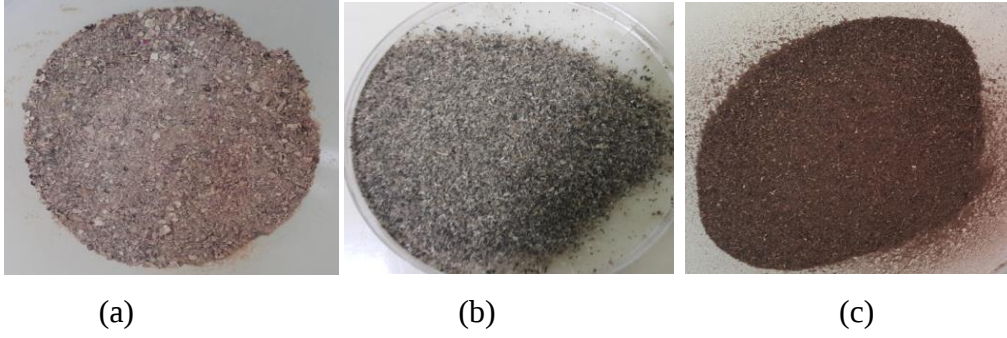


Resim 2.1 Biyokütle kaynakları: a) fıstık kabuğu, b) şeker pancarı küspesi c) zeytin küspesi

Her üç hammadde de özgül yüzey alanını arttırmak için önce öğütücüde öğütülmüş ve gözenek boyutu 0.25 mm olan elekten geçirilmiştir (şekil 2.2).



Resim 2.2 Gözenek boyutu 0.25 mm olan elek



Resim 2.3 Öğütülmüş ve elekten geçirilmiş biyokütle kaynakları: a) fıstık kabuğu, b) şeker pancarı küspesi, c) zeytin küspesi

2.2. Ön İşlemler

Mikrobiyal etkiyi artırmak ve hammaddelerdeki hücre duvarının yapısını parçalayarak hidrojen üretimi için gerekli lignoselülözik yapıya ulaşabilmek için fiziksel bir işlem olan öğütme [137] ile hammaddelerin özgül yüzey alanı artırılmıştır. Hammaddeler 250 ml lik balon jojelere alınarak her 1g hammadde için 5ml saf su eklenmiştir. Termal ön işlemleri ile 120 °C de 60 dakika boyunca hammaddeler saf suda kaynatılmış, balonlar saf su ile 250 ml'ye tamamlanmıştır (Şekil 2.4) [82].



Resim 2.4 Farklı substrat konsantrasyonlarında hazırlanmış ve ön işlemden geçirilmiş biyokütle çözeltileri (önden arkaya doğru: zeytin küspesi, şeker pancarı küspesi, fıstık küspesi) (soldan sağa doğru substrat derişimleri: 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L, 50 g/L)

2.3. Biyokütlelerin Fermantasyonu

2.3.1. Aşının Hazırlanması

Deneylerde kullanılacak karışık kültür kaynağı için Pakmaya Maya Endüstrisi Düzce tesislerinin anaerobik arıtma tankından arıtma çamuru temin edilmiş, çamur 90 °C de 20 dakika süre ile ısıtılarak metanojenik bakterilerin ve diğer mikroorganizmaların arıtımı sağlanmıştır [138, 139, 140]. Bu yöntemle hidrojen üretecek asidojenik bakterilerin aşı çamurunda kalması amaçlanmıştır.



(a)

pH	9.1
TKM (mg/L)	0.0292
TUKM (mg/L)	0.0136
TUOKM (mg/L)	0.0156
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	1045
Toplam protein (mg/L)	1.94
Toplam karbonhidrat (mg/L)	5.09
Toplam azot (mg/L)	168
Toplam fosfor (mg/L)	1.23

(b)

Şekil 2.1 Pakmaya Maya Endüstrisi Düzce tesislerinin anaerobik arıtma tesisi çamur çürütücü tankından alınan arıtma çamuru (a) ve çamurunun karakterizasyonu (b)

2.3.2. Besi Maddesinin Hazırlanması

Hidrojen üreten bakterileri aktif hale getirmek için kullanılan besi maddesi için 0.01 g MnSO₄.H₂O, 0.96 g NH₄Cl, 0.12 g MgSO₄.7H₂O, 0.22 g KH₂PO₄, 0.01 g CaCl₂, 0.043 g FeCl₂ katıları bir balon jojeye konulmuş ve saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır [141].

2.3.3. Fermantasyonun Başlatılması

Önceden hazırlanmış, ön işlemden geçirilmiş (zeytin küspesi, fıstık kabuğu, şeker pancarı küspesi) biyokütle kaynaklarından 97.5 ml alınarak 250 ml'lik serum şişelere konulmuştur. Daha sonra şişelere 2'şer ml aşı ve 0.5 ml iz element ilave edilmiştir. Şişelerden 1 dakika süre ile azot gazı geçirilerek şişedeki oksijen giderilmiş, şişeler hava geçirmez kauçuk kapakla kapatılmış ve fermantasyona hazır hale getirilmiştir.



Resim 2.5 Biyohidrojen üretimi için hazırlanmış farklı derişimlerdeki fıstık kabuğu çözeltileri



Resim 2.6 Biyohidrojen üretimi için hazırlanmış farklı derişimlerdeki şeker pancarı küspesi çözeltileri



Resim 2.7 Biyohidrojen üretimi için hazırlanmış farklı derişimlerdeki zeytin küspesi çözeltileri

2.4. Analitik Metotlar

Deneyde kullanılan her bir hammadde için toplam katı madde (TKM), toplam uçucu katı madde (TUKM), toplam uçucu olmayan katı madde (TUOKM), toplam karbonhidrat, toplam protein, toplam azot, toplam fosfor ve toplam yağ-gres miktarları ölçülmüştür.

2.4.1. Toplam Katı Madde ve Toplam Uçucu Katı Madde

Toplam katı madde tayini için 2540 no'lu standart metod kullanılmıştır. Her bir çözeltiden 10'ar ml alınarak darası alınmış krozelere konulmuş ve etüvde 105 °C'de 2 saat süre ile ısıtılmıştır. Fırından çıkarılan krozeler desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu yöntemle nem tayini ve katı madde miktarı hesaplanmıştır. Daha sonra aynı krozeler toplam organik madde ve kül tayini için 550 °C'deki kül fırınına alınarak 40 dakika süre ile organik maddenin tamamen yanması sağlanmış, fırından alınan krozeler desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan krozeler tartılarak her bir madde için toplam uçucu katı madde ve uçucu olmayan katı madde miktarları tespit edilmiştir.

2.4.2. Toplam Azot ve Toplam Fosfor Tayini

Toplam azot ve fosfor tayinleri için MERCK Spectroquant® Nova 60 cihazı ile azot ve fosfor kitleri kullanılmıştır (Şekil 2.8).



Resim 2.8 Toplam azot ve fosfor tayini için kullanılan cihaz

2.4.2.1. Toplam Azot Tayini

Toplam azot tayini için Spectroquant® hazır azot kitleri kullanılmış ve bu kitler için belirlenen yöntem ile ölçüm yapılmıştır.

Kapaklı cam tüplere her bir numuneden 1'er ml örnek alınmış, üzerine 9 ml distile su eklenmiş ve 1 mikrokاشık N-1K ilave edilmiştir. Daha sonra her bir tüpe 6 damla N-2K eklenip ve tüplerin kapağı kapatılarak çalkalanmıştır. Tüpler termoreaktörde 120 °C'de 1 saat süre ile ısıtılmış, termoreaktörden alınan tüpler oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelen tüpler çalkalanıp her bir numuneden 1 ml alınarak hazır azot ölçüm kitlerine konulmuştur. Üzerlerine 1 ml N-3K ajanı eklenip iyice çalkalandıktan sonra 10 dakika bekletilmiş ardından tüpler spektrofotometreye yerleştirilmiş ve toplam azot ölçümleri yapılmıştır.

2.4.2.2. Toplam Fosfor Tayini

Toplam fosfor tayini için Spectroquant® hazır toplam fosfor kitleri kullanılmış ve bu kitler için belirlenen yöntem ile ölçüm yapılmıştır.

Kapaklı cam tüplere her bir numuneden 1'er ml örnek alınıp üzerine 1 doz P-1K eklenmiştir. Tüplerin kapakları kapatılıp ve çalkalanmıştır. Daha sonra 120 °C'de 30 dakika süre ile termoreaktörde ısıtılmış, termoreaktörden alınan tüpler oda sıcaklığına gelene kadar soğumaya bırakılmıştır. Soğumuş tüplerin üzerine 5'er damla P-2K eklenerek numunelerin kapağı kapatılmış ve tüpler çalkalanmıştır. Üzerlerine 1 doz P-3K eklenip dipte katı kalmayana kadar çalkalanmış ve 5 dakika sonra tüpler toplam fosfor tayini yapılmak üzere spektrofotometreye konulup ve ölçüm yapılmıştır.

2.4.3. Toplam Karbonhidrat ve Protein Analizleri

Her bir numune için toplam protein ve karbonhidrat miktarlarını belirlemek amacıyla Bradford [142] yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre protein ve karbonhidrat tayini yapılacak maddelerde hem çözelti hem de pelette analizler yapılarak toplam protein ve karbonhidrat miktarları tespit edilmiştir.

Üst faz için;

- Her bir numuneden 5'er ml alınarak santrifüj tüplerine konuldu.
- 4000 ×g'de 4°C'de 10 dakika santrifüjlendi.
- Üst faz steril bir tüpe alındı ve 13200 ×g ile 4°C'de 20 dakika tekrar santrifüjlendi.
- Üst fazda çözünmüş protein ve karbondihidrat analizleri aşağıdaki işlemlere göre yapıldı

Pelet için işlem basamakları:

- Üst faz için uygulanan işlem basamaklarından sonra kalan pelet üzerine 5 ml deiyonize su eklendi
- 6 µl formaldehit (%37'lik) eklenerek, karışım 4°C'de 1 saat bekletildi.
- Daha sonra 500 µl NaOH (1N) eklenerek ve 4°C'de 3 saat bekletildi
- Bu süspansiyon 13200×g, 20 dakika 4°C'de santrifüjlendi.
- Üst fazda protein ve karbondihidrat analizleri yapıldı.

2.4.3.1. Toplam Protein Analizi

Bradford reaktifi için 50 mg Coomassie Brilliant Blue alınarak 50 ml etanolde çözülmüş, %85'lik (w/v) 100 ml fosforik asit (H_3PO_4) çözeltisi ilave edilerek, çözelti saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır.

Protein kalibrasyonunda standart protein çözeltisi olarak Bovin Serum Albumin (BSA) kullanılmıştır. Standart proteinden 0-50 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış. Her numune ve farklı konsantrasyonlardaki standartlardan 1.5 ml alınarak üzerlerine 1.5 ml Bradford reaktifi ilave edilmiş, Vortex ile karıştırılıp 10 dakika bekletilmiştir. Daha sonra standartlar ve numuneler 595 nm'de spektrofotometrede okuma yapılmıştır.

2.4.3.2. Toplam Karbonhidrat Analizi

Kalibrasyonda standart çözelti olarak glikoz kullanılmış, standart glikozdan 0-80 mg/L aralığındaki konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır.

Analizde %80'lik fenol çözeltisi ve derişik %95-97'lik H_2SO_4 kullanılmış, santrifüjden kalan süzüntü ve pelet için ayrı ayrı ölçüm yapılmıştır. Numunelerden 1'er ml alınarak 25 µl %80'lik fenol ve 2.5 ml H_2SO_4 eklenmiş, 30 °C'de 15 dakika su banyosunda bekletilmiştir. Spektrofotometre'de 490 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur.

2.4.4. Toplam Biyogaz ve Toplam Biyohidrojen Hacimleri

Toplam gaz ve hidrojen gazının hesaplanması için her bir numune kabının basınç, sıcaklık değerleri günlük olarak takip edilmiş ve ölçülen değerler kaydedilmiştir. Basınç ölçümleri için HMG 01 basınç ölçer cihazı, sıcaklık ve pH ölçümü için Hanna instruments HI-221 pH ve sıcaklık ölçer cihazı kullanılmıştır. Toplam biyogaz ve toplam hidrojen gazı konsantrasyonu için Shimadzu GC-2010 gaz kromatografisi (GC) kullanılmıştır (Resim 2.9).



Resim 2.9 Shimadzu GC-2010 gaz kromatografi cihazı

GC’de Supel-Co 30mx0,32mm kolon ve TCD dedektör kullanılmıştır. Dedektörde taşıyıcı gaz olarak helyum ve azot gazı kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 235 °C, kolon sıcaklığı 35 °C ve dedektör sıcaklığı 250 °C olarak ayarlanmıştır. Her bir numune şişesinden gaz sızdırmaz şırıngalarla 500 mikrolitre gaz alınarak GC cihazının TCD dedektöründen enjekte edilmiş ve açığa çıkan veriler bilgisayara kaydedilmiştir.

2.5. Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) her bir numune için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu hesaplama 5220B nolu standart metoda göre belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. Hammadde Kompozisyonu

Bu çalışmada Antep fıstığı kabuğu, şeker pancarı küspesi ve zeytin küspesi hammadde olarak kullanılmıştır. Bu hammaddeler için Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/L), toplam katı madde (TKM) (mg/L), toplam uçucu katı madde (TUKM) (mg/L), toplam uçucu olmayan katı madde (TUOKM) (mg/L), toplam azot (TN) (mg/L), toplam fosfor (TP) (mg/L), pH, alkalinite (mg CaCO₃/L), toplam karbonhidrat (mg/L), toplam yağ-gres (% substrat) ve toplam protein (mg/L) parametreleri belirlenmiştir. Toplam biyogaz (ml/g substrat) ve hidrojen gazı (ml/g substrat) analizleri ise GC ile ölçülmüştür.

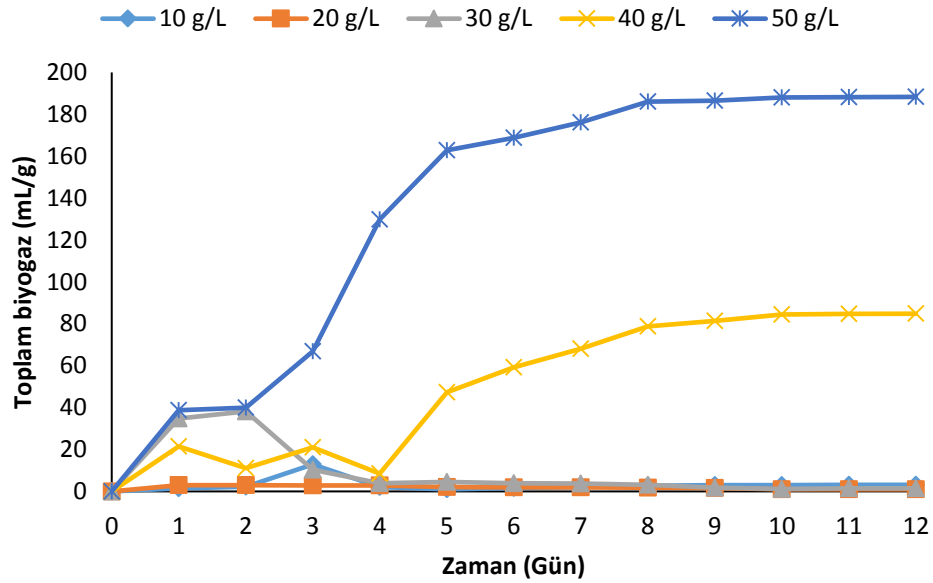
Kullanılan biyokütle kaynakları için ölçülen bu parametreler çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Biyohidrojen ve biyogaz üretimi için kullanılan substratların özellikleri

Substrat	Derişim (g/L)	pH	KOİ (mg/L)	TKM (mg/L)	TUOKM (mg/L)	TUKM (mg/L)	Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	Toplam-N (mg/L)	Toplam-P (mg/L)	Toplam Karbonhidrat (mg/L)	Toplam protein (mg/L)	Toplam yağ-gres (% katı madde)
Zeytin Küspesi	10	6,99	1228.8	11.26	0.6	10.66	280	33	3.12	6.12	2.88	6.40
	20	7.06	9830.4	13.11	0.81	12.29	300	70	4.21	4.48	3.08	
	30	6.85	11059.2	13.58	0.89	12.69	435	82	4.68	5.78	2.71	
	40	6.60	13137.6	24.29	1.92	22.37	580	95	4.94	5.95	2.2	
	50	6.50	18432.1	44.07	2.45	41.67	585	121	5.12	6.08	3.33	
Şeker pancarı küspesi	10	6.91	3225.6	7.27	0.59	6.68	150	76	3.44	6.53	2.26	1.37
	20	6.16	3686.4	14.61	1.01	13.60	400	109	3.78	6.65	2.57	
	30	6.04	5529.6	22.22	1.51	20.70	525	112	4.86	6.75	4.2	
	40	5.68	4758.4	24.45	1.45	23.00	530	114	5.21	5.21	4.48	
	50	5.41	11673.6	25.56	2.48	22.41	650	123	5.34	5.8	4.65	
Fıstık	10	6.47	6144.1	16.90	0.65	16.25	695	78	4.11	5.87	4.58	8.8
	20	6.38	11366.4	19.21	3.69	18.52	1055	171	5.22	5.93	4	
	30	6.18	15744.1	30.56	5.83	24.73	1455	199	5.86	5.83	3	
	40	6.16	20889.6	36.58	4.97	31.61	1960	248	6.14	5.79	3.99	
	50	6.15	26451.3	61.42	6.45	37.61	2425	321	6.78	5.36	4.09	

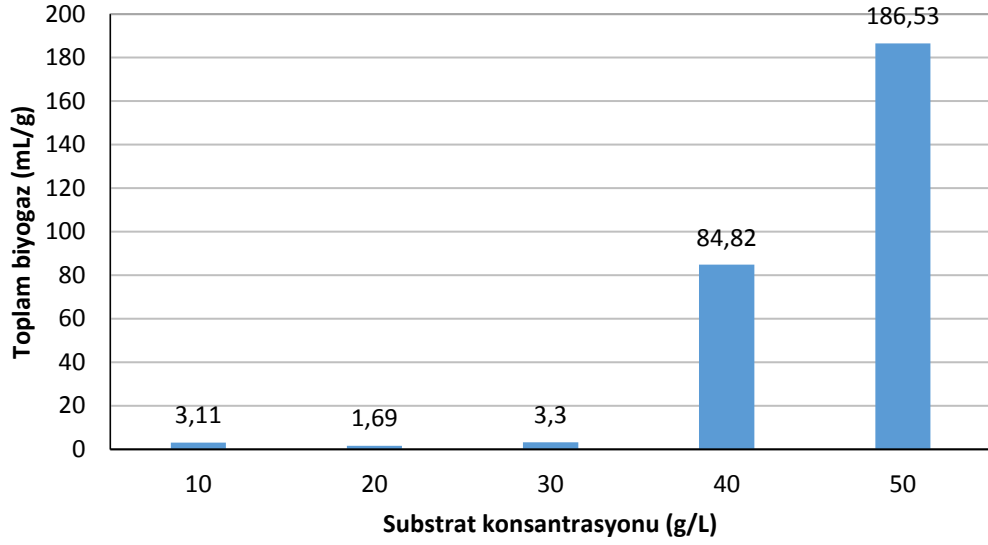
3.2. Substrat Konsantrasyonunun Fıstık Kabuğundan Biyogaz Üretimi ve Hidrojen Üretim Verimi Üzerine Etkisi

Fıstık kabuğundan 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L ve 50 g/L konsantrasyonlarda hazırlanmış olan çözeltiler fermantasyona hazır hale getirilmiştir. Toplam basınç, toplam biyogaz ve toplam hidrojen gazı ölçümleri 24 saat ara ile günlük olarak takip edilmiş ve hidrojen üretimi durana kadar deney takipleri yapılmıştır. GC'den alınan verilere göre fıstık kabuğundan elde edilen toplam biyogaz konsantrasyonu şekil 3.1. de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Farklı konsantrasyonlardaki fıstık kabuğu çözeltilerinin zamana bağlı toplam biyogaz üretimi

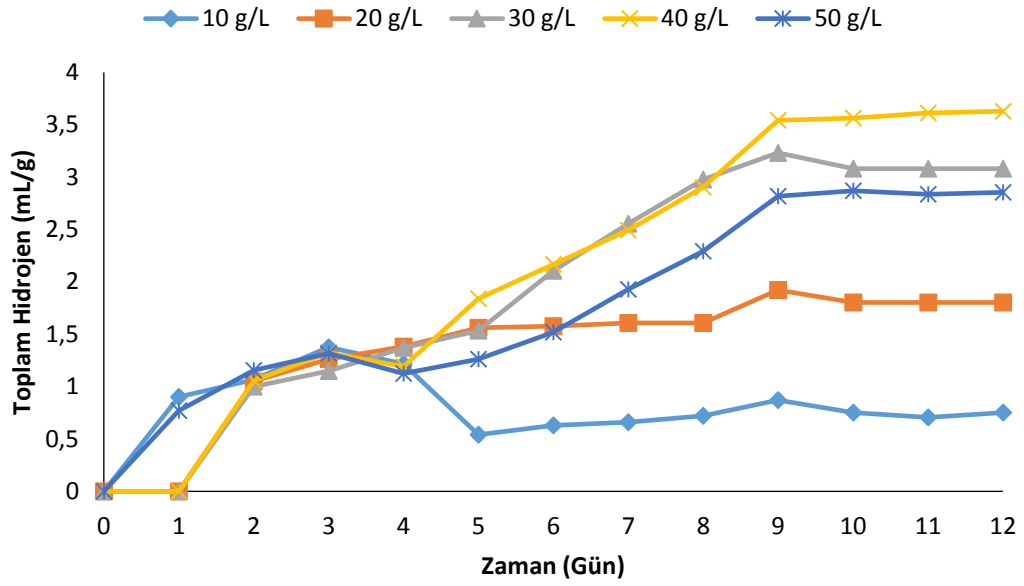
Grafiğe göre zamana bağlı olarak biyogaz üretiminin arttığı ve 10. gün sonunda tüm şişelerde gaz üretiminin durduğu gözlenmiştir. En yüksek biyogaz üretimi 50 g/L fıstık kabuğu konsantrasyonunda ve 186.53 mL/g gaz olarak ölçülmüştür. 40 g/L derişimli çözeltilerde ise en yüksek verim 84.82 mL/g biyogaz olarak ölçülmüştür. Azalan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak biyogaz üretim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. 30 g/L, 20 g/L ve 10 g/L derişimli çözeltilerin toplam gaz verimleri ise sırası ile 3.30 mL, 1.69 mL ve 3.11 mL olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.2 Artan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen biyogaz hacimleri

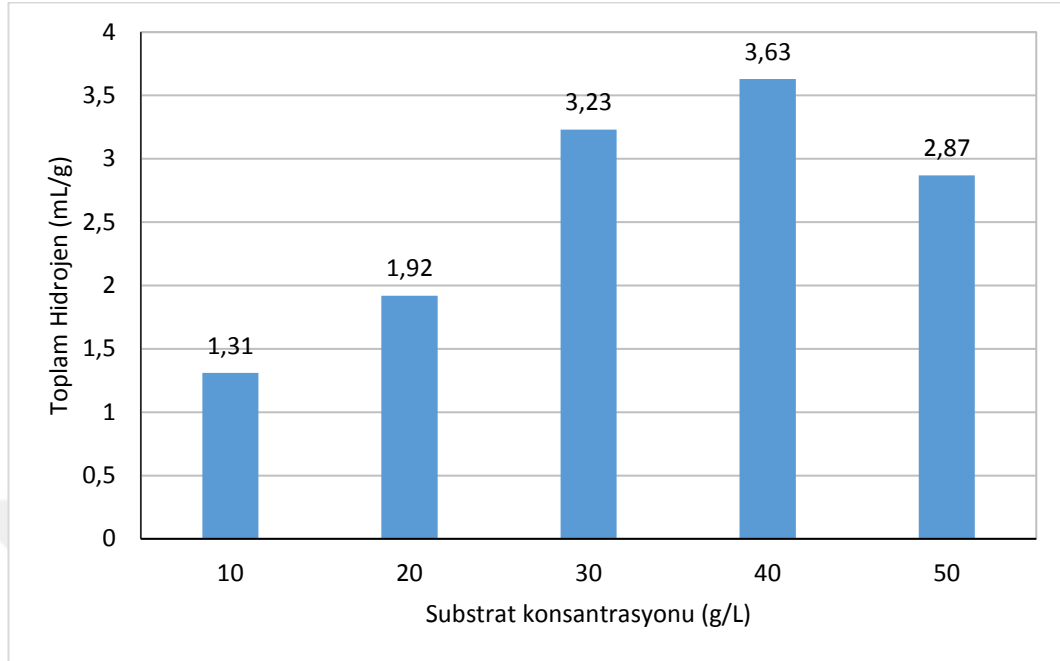
Şekil 3.2. de verilen grafiğe göre fıstık kabuğu çözelti konsantrasyonunun artması mikroorganizmaları için besin miktarını arttırmakta ve buna bağlı olarak üretilen toplam gaz konsantrasyonunu da arttırmaktadır.

Aslan [83] su mercimeğinden hidrojen ve biyogaz eldesi için yapmış olduğu çalışmada substrat konsantrasyonunun toplam biyogaz üretimi üzerine etkisini araştırmıştır. Fıstık kabuğundan biyogaz eldesine benzer şekilde substrat konsantrasyonunun hidrojen üretim verimi üzerine etkili olduğunu, artan konsantrasyonun toplam biyogaz verimini arttırdığını göstermiştir.



Şekil 3.3 Farklı konsantrasyonlardaki fıstık kabuğu çözeltilerinin zamana bağlı olarak hidrojen üretimi

Grafiğe göre zamana bağlı olarak hidrojen gaz verimlerinin arttığı ve 9. gün sonunda tüm şişelerde gaz üretiminin durduğu gözlenmiştir. En yüksek hidrojen gazı verimi 40 g/L fıstık konsantrasyonda ve 3.63 mL/g hidrojen olarak ölçülmüştür. 30 g/L derişimli çözeltide ise en yüksek verim 3.23 mL/g olarak ölçülmüştür. 50 g/L substrat konsantrasyonunda ölçülen hidrojen verimi 2.87 mL/g, 20 g/L substrat konsantrasyonunda ölçülen hidrojen verimi 1.92 mL/g, 10 g/L substrat konsantrasyonunda ise bu verim 1.31 mL/g değerindedir.



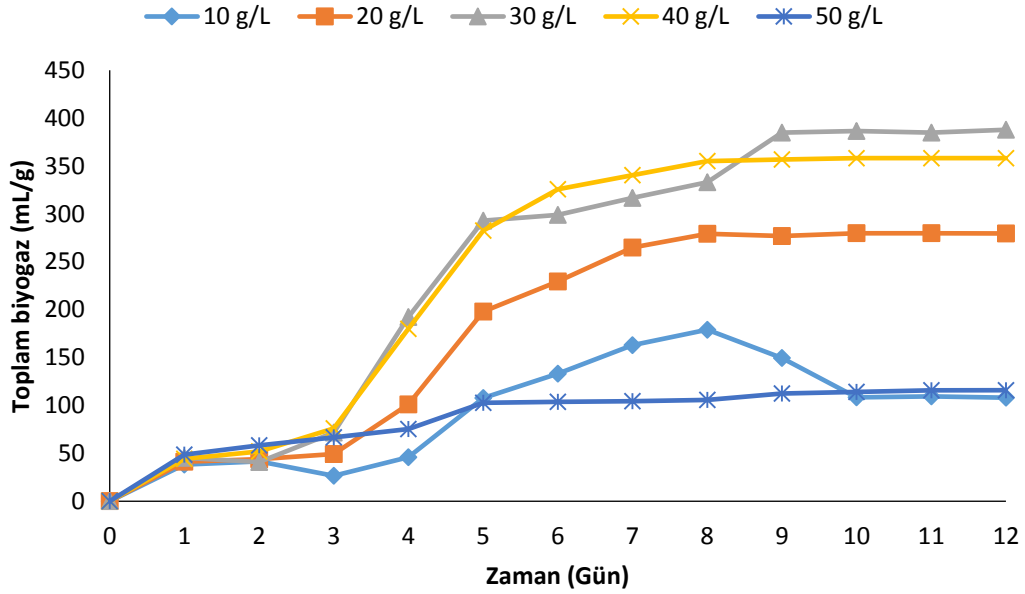
Şekil 3.4 Artan substrat konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı hacimleri

Bu verilere göre fıstık kabuğundan hidrojen eldesinde konsantrasyonun artmasının belli bir değerden sonra hidrojen verimini düşürdüğünü göstermiştir. Buna göre fıstık kabuğundan hidrojen eldesi için gerekli en ideal fıstık konsantrasyonunun 40 g/L olduğu görülmüştür. Burada fıstık konsantrasyonunun artması mikroorganizmalar için besin miktarını arttırmakta ancak 40 g/L'nin altında düşük besin olması, 40 g/L'nin üzerindeki değerlerde ise mikroorganizmaların aktivitesi düştüğü için hidrojen üretimi düşmektedir.

3.3. Substrat Konsantrasyonunun Şeker Pancarı Küspesinden Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimi Üzerine Etkisi

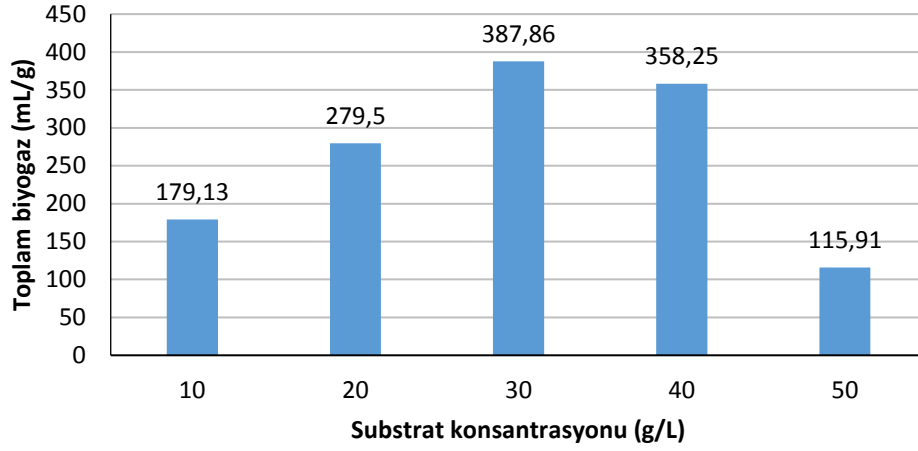
Hidrolize edilmiş şeker pancarı küspesinden 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L ve 50 g/L konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlamak için serum şişelerine 2'şer ml aşısı ve 0,5 ml besi maddesi ilave edilmiş ve hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır. Şişeler 5 dakika süre ile argon gazından geçirilerek boşluktaki hava alınmıştır. Şişeler hava geçirmez kauçuk kapakla kapatılmış ve fermantasyona hazır hale getirilmiştir. Toplam

basınç, biyogaz ve toplam hidrojen gazı ölçümleri 24 saat ara ile günlük olarak takip edilmiş ve hidrojen üretimi durana kadar deney takipleri yapılmıştır. Şeker pancarı küspesinden elde edilen biyogaz konsantrasyonu ve hidrojen konsantrasyonları şekil 3.5 ve 3.7 de verilmiştir.



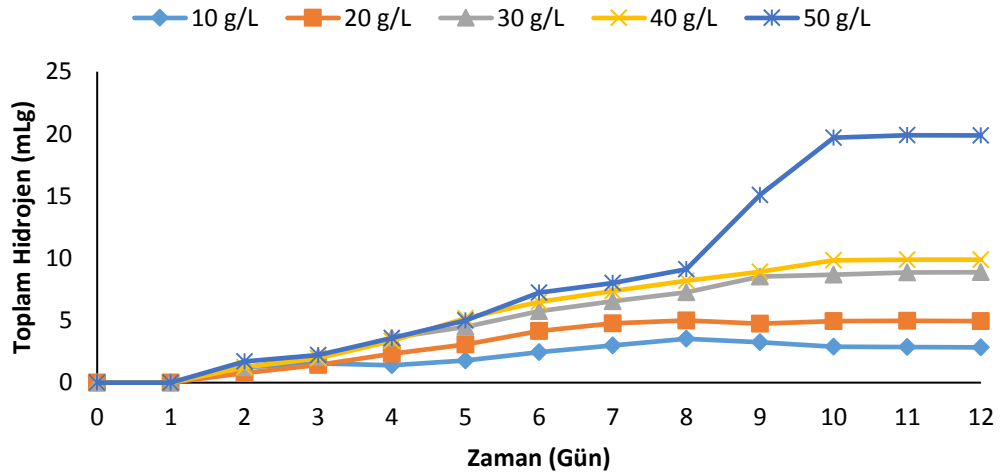
Şekil 3.5 Farklı konsantrasyonlardaki şeker pancarı küspesi çözeltilerinin zamana bağlı biyogaz üretimi

Grafiğe göre zamana bağlı olarak toplam gaz üretiminin arttığı ve 10. gün sonunda tüm şişelerde gaz üretiminin durduğu gözlenmiştir. En yüksek biyogaz üretiminin 30 g/L şeker pancarı küspesi konsantrasyonunda ve 387.86 mL/g olarak ölçülmüştür. 40 g/L derişimli çözeltide ise en yüksek verim 358.25 mL/g olarak ölçülmüştür. 20 g/L konsantrasyondaki toplam gaz hacmi 279.50 mL/g, 10 g/L konsantrasyonda 179.13 mL/g, 50 g/L konsantrasyonda ise 115.91 mL/g ile en düşük miktarda toplam gaz elde edilmiştir.



Şekil 3.6 Artan şeker pancarı küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen toplam gaz hacimleri

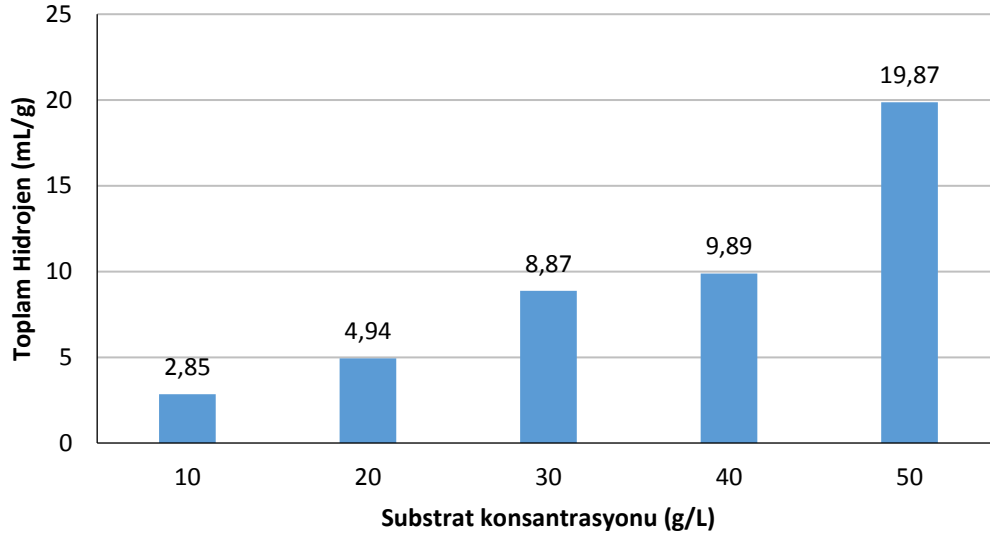
Şekil 3.6'ya göre substrat konsantrasyonunun artması ile 30 g/L derişime kadar gaz üretim verimi artmış ancak daha yüksek konsantrasyonda bu değerin azaldığı görülmüştür. Buna göre en ideal gaz üretim konsantrasyonunun 30 g/L olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 3.7 Farklı konsantrasyonlardaki şeker pancarı küspesi çözeltilerinin zamana bağlı olarak hidrojen üretimi

Grafiğe göre zamana bağlı olarak hidrojen gaz verimlerinin arttığı ve 10. gün sonunda tüm şişelerde gaz üretiminin durduğu gözlenmiştir. En yüksek hidrojen gazı

veriminin şeker pancarı küspesinin 50 g/L konsantrasyonunda ve 19.87 mL/g hidrojen olarak ölçülmüştür. 40 g/L derişimli çözeltide ise en yüksek verim 9.89 mL/g olarak ölçülmüştür. 30 g/L substrat konsantrasyonunda ölçülen hidrojen verimi 8.87 mL/g, 20 g/L substrat konsantrasyonunda ölçülen hidrojen verimi 4.94 mL/g, 10 g/L substrat konsantrasyonunda ise bu verim 2.85 mL/g değerindedir.



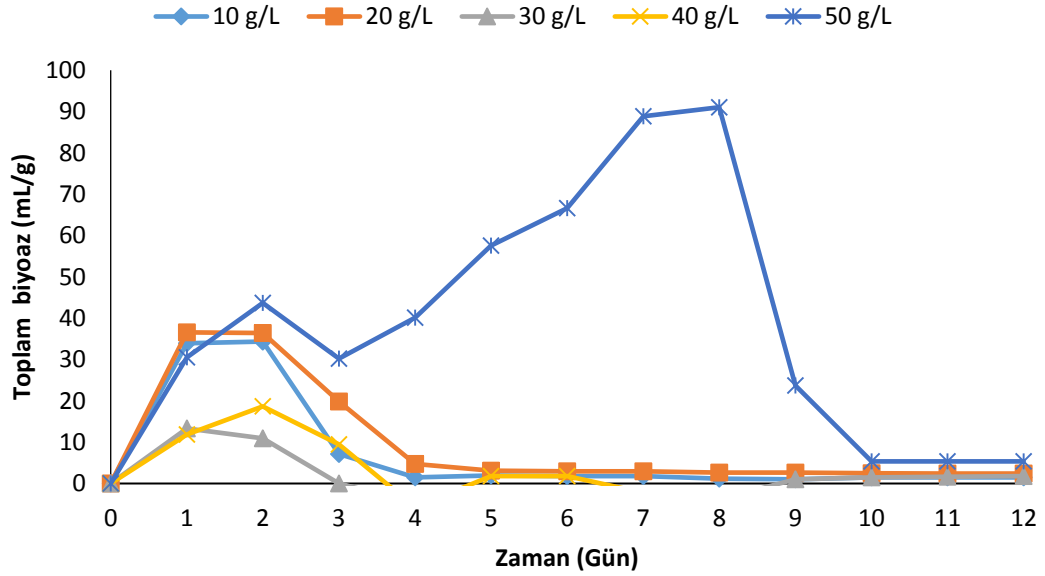
Şekil 3.8 Artan şeker pancarı küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı hacimleri

Şekil 3.8'e göre artan şeker pancarı küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen üretim veriminin de arttığı görülmektedir. Buna göre mikroorganizmalar için artan besin miktarına bağlı olarak hidrojen üretimi de artmıştır.

3.4. Substrat Konsantrasyonunun Zeytin Küspesinden Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimi Üzerine Etkisi

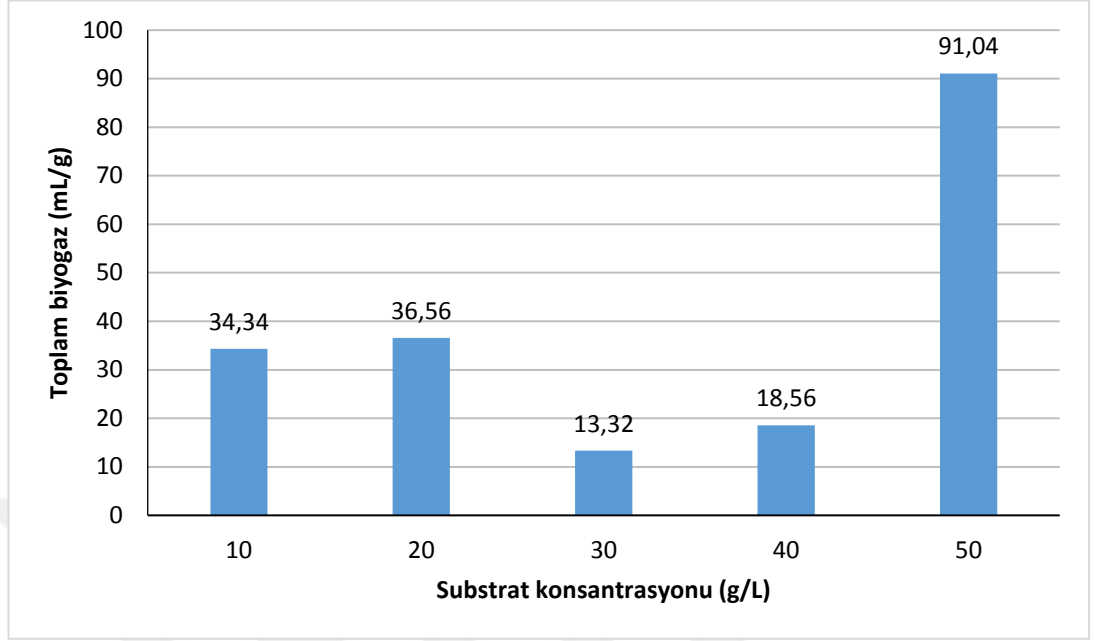
Hidrolize edilmiş zeytin küspesinden 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L ve 50 g/L konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlamak için serum şişelerine 2'şer ml aş ve 0.5 ml besi maddesi ilave edilmiş ve 100 mL'ye tamamlanmıştır. Şişeler 5 dakika süre ile argon gazından geçirilerek boşluktaki hava alınmıştır. Şişeler hava geçirmez kauçuk kapakla kapatılmış ve fermentasyona hazır hale getirilmiştir. Toplam basınç, biyogaz

ve toplam hidrojen gazı ölçümleri 24 saat ara ile günlük olarak takip edilmiş ve hidrojen üretimi durana kadar deney takipleri yapılmıştır. Şeker pancarı küspesinden elde edilen toplam gaz konsantrasyonu ve hidrojen konsantrasyonları şekil 3.9 ve 3.11 de verilmiştir.



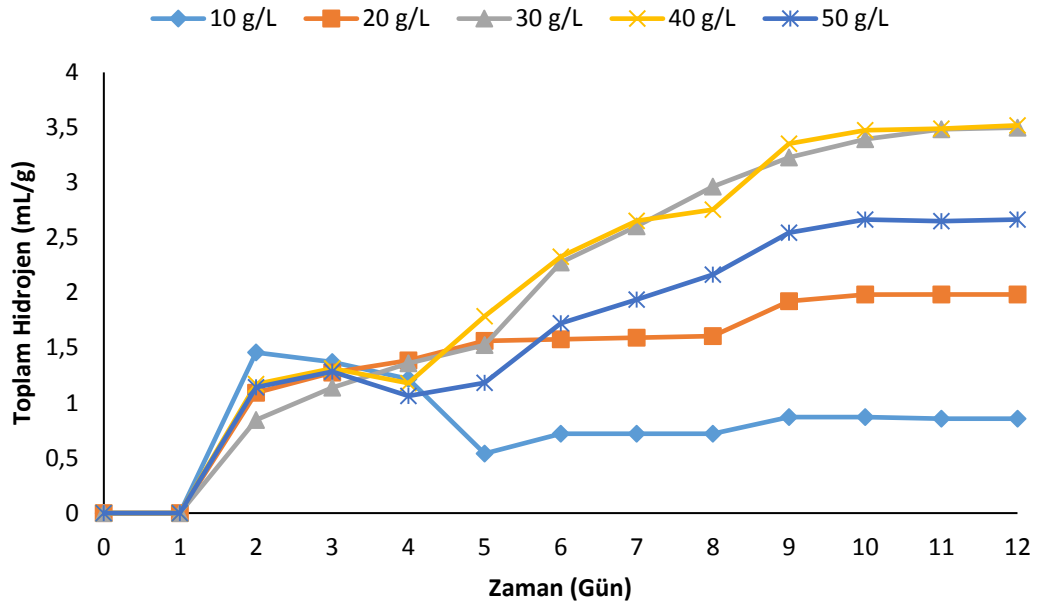
Şekil 3.9 Farklı konsantrasyonlardaki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı toplam gaz üretimi

Grafiğe göre zamana bağlı olarak toplam gaz üretiminin arttığı ve 10. gün sonunda tüm şişelerde gaz üretiminin durduğu gözlenmiştir. En yüksek biyogaz üretimi 50 g/L zeytin küspesi konsantrasyonunda ve 91.04 mL/g olarak ölçülmüştür. 20 g/L derişimli çözeltide ise en yüksek verim 36.56 mL/g olarak ölçülmüştür. 10 g/L konsantrasyondaki toplam gaz hacmi 34.34 mL/g, 40 g/L konsantrasyonda 18.65 mL/g, 30 g/L konsantrasyonda ise 13.32 mL/g ile en düşük miktarda toplam gaz elde edilmiştir.



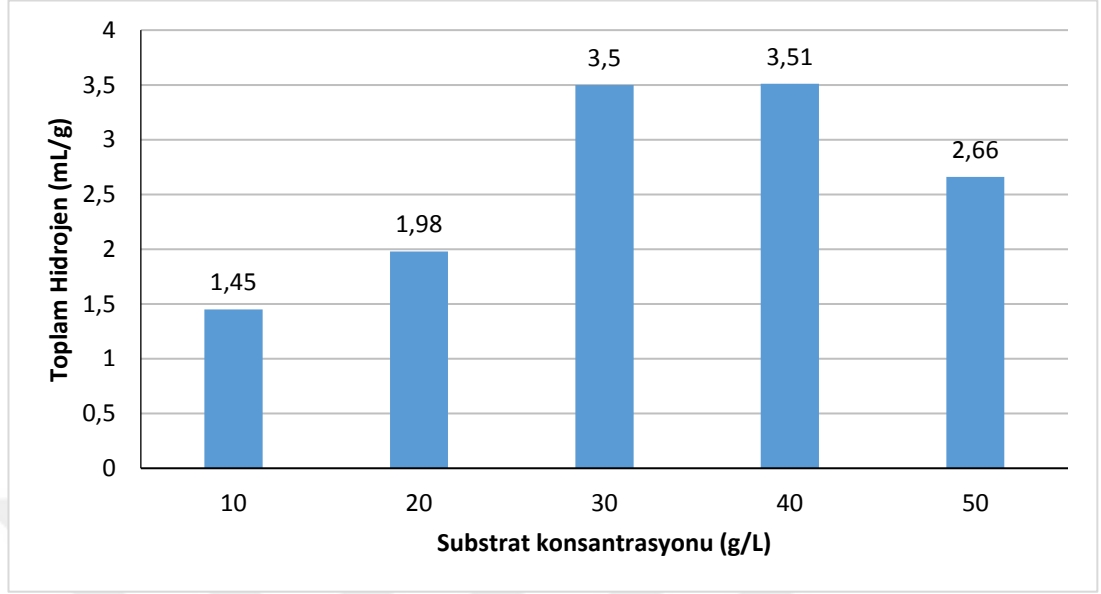
Şekil 3.10 Artan zeytin küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen toplam gaz hacimleri

Şekil 3.10'a göre substrat konsantrasyonunun artması ile düşük derişimlerde çok fazla farklılık olmamasına karşın 50 g/L konsantrasyonda bu değer artış göstermiştir. Buna göre ideal gaz üretim konsantrasyonunun 50 g/L olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.11 Farklı konsantrasyonlardaki zeytin küspesi çözeltilerinin zamana bağlı olarak hidrojen üretimi

Grafiğe göre zamana bağlı olarak hidrojen gaz verimlerinin arttığı ve 10. gün sonunda tüm şişelerde gaz üretiminin durduğu gözlenmiştir. En yüksek hidrojen gazı veriminin zeytin küspesinin 40 g/L konsantrasyonunda ve 3.51 mL/g hidrojen olarak ölçülmüştür. 30 g/L derişimli çözeltide ise en yüksek verim 3.50 mL/g olarak ölçülmüştür. 50 g/L substrat konsantrasyonunda ölçülen hidrojen verimi 2.66 mL/g, 20 g/L substrat konsantrasyonunda ölçülen hidrojen verimi 1.98 mL/g, 10 g/L substrat konsantrasyonunda ise bu verim 1.45 mL/g değerindedir.

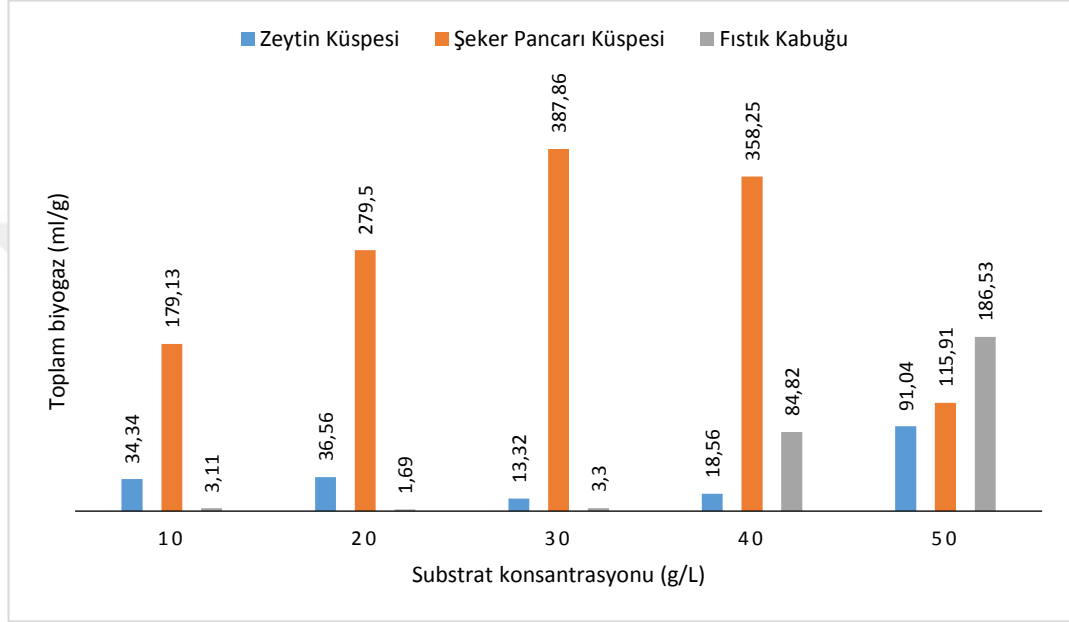


Şekil 3.12 Artan zeytin küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı hacimleri

Şekil 3.12'ye göre artan zeytin küspesi konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen üretim veriminin 40 g/L konsantrasyona kadar arttığı görülmektedir. Ancak daha yüksek substrat konsantrasyonunda hidrojen üretim veriminin düştüğü görülmektedir. Buna göre zeytin küspesinden hidrojen üretiminde en ideal verimin 40 g/L konsantrasyonda olduğu anlaşılmaktadır.

3.5. Farklı Substratların Toplam Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimlerinin Karşılaştırılması

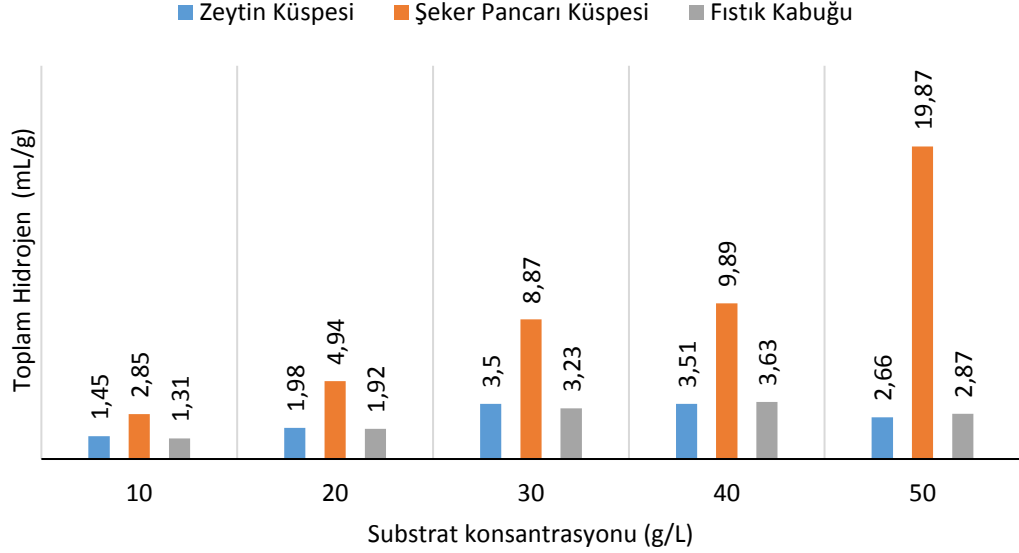
Çalışmada kullanılan farklı besin kaynaklarından elde edilen toplam gaz verimleri şekil 3.13 teki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 3.13 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan substratların toplam gaz verimleri

Şekil 3.13'teki grafiğe göre şeker pancarı küspesinin 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L ve 40 g/L konsantrasyonlarda gaz üretiminin fıstık kabuğu ve zeytin küspesine göre çok fazla olduğu gözlenmiştir. Ancak 50 g/L konsantrasyonda hazırlanan fıstık kabuğu küspesinden üretilen toplam gaz miktarının 186.53 mL/g ile en yüksek değerde olduğu görülmüştür. Şeker pancarı için en uygun konsantrasyonun 387.86 mL/g'lık gaz üretimi ile 30 g/L olduğu grafikten anlaşılmıştır. Fıstık kabuğu ve zeytin küspesi için ise en uygun konsantrasyonun 50 g/L olduğu görülmüştür.

Çalışmada kullanılan farklı besin kaynaklarından elde edilen hidrojen verimleri şekil 3.14 teki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 3.14 Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan substratların toplam hidrojen verimleri

Şekil 3.14'e göre tüm konsantrasyonlarda en yüksek hidrojen üretim verimi şeker pancarı küspesinde olmuştur. Zeytin küspesi ve fıstık kabuğu küspelerinde ise birbirine yakın değerlerde hidrojen verimi elde edilmiştir. Bu grafiğe göre şeker pancarı küspesinin yüksek şeker konsantrasyonu mikroorganizmaların hidrojen verimini arttırmıştır.

3.6. Toplam Yağ-Gres Miktarına Bağlı Toplam Biyogaz ve Hidrojen Üretim Verimlerinin Karşılaştırılması

Çalışmada kullanılan biyokütle kaynaklarının toplam yağ-gres miktarları hesaplanmış ve en yüksek yağ-gres miktarının fıstık kabuğunda olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.13 ve şekil 3.14'teki veriler dikkate alındığında en düşük yağ-gres oranına sahip olan şeker pancarı küspesinin (%1.37) toplam biyogaz (30 g/L substrat

konsantrasyonda 387.86 ml/g) ve hidrojen veriminin (50 g/L substrat konsantrasyonda 19.87 ml/g) en yüksek değerde çıktığı gözlenmiştir.

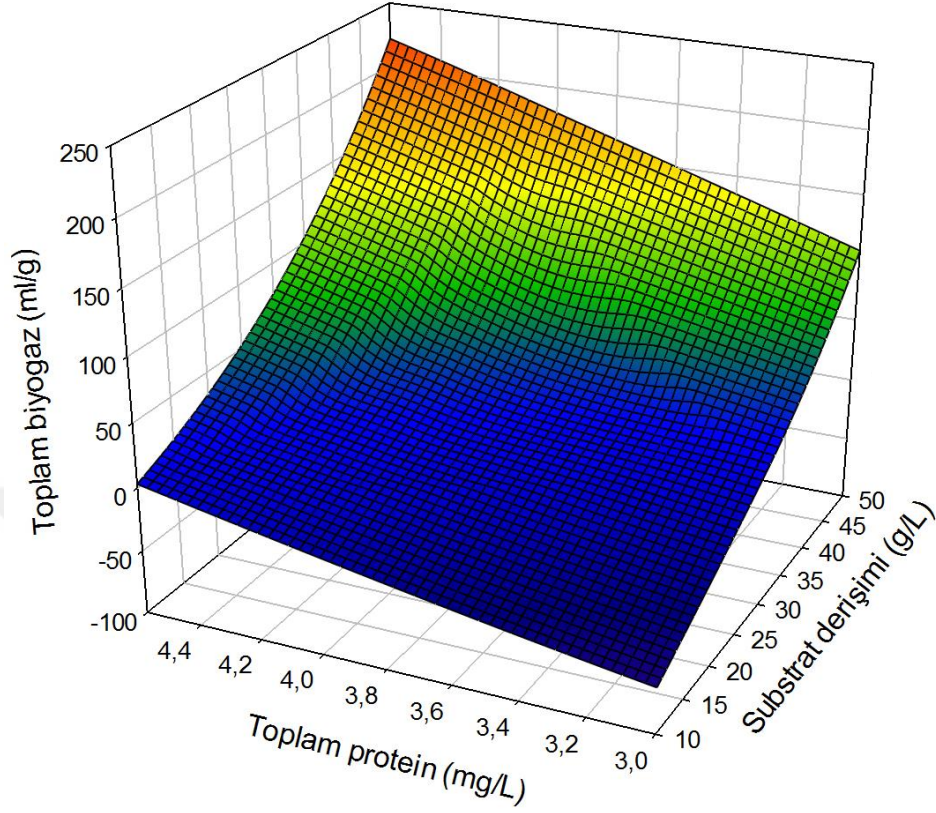
Yağ-gres miktarı şeker pancarına göre oldukça yüksek olan zeytin küspesinin (%6.40) biyogaz verimi 50 g/L substrat konsantrasyonda 91.04 ml/g iken hidrojen verimi 50 g/L substrat konsantrasyonda 3.51 ml/g olarak hesaplanmıştır. Fıstık kabuğunun (%8.8) çok daha yüksek bir yağ-gres oranına sahip olduğu, maksimum biyogaz veriminin 50 g/L substrat konsantrasyonda 186.53 ml/g olduğu hesaplanmıştır. Hidrojen veriminin ise 40 g/L substrat konsantrasyonda 3.63 ml/g olduğunu bulunmuştur.

Bu durum artan yağ-gres miktarının biyogaz ve hidrojen üreten mikroorganizmaların verimliliğini düşürdüğünü göstermiştir [143].

3.7. Toplam Protein Miktarının Toplam Biyogaz ve Hidrojen Verimine Etkisi

3.7.1. Fıstık Kabuğundan Elde Edilen Toplam Biyogaz ve Hidrojen Veriminin Derişim ve Toplam Protein Miktarlarına Göre Değişimi

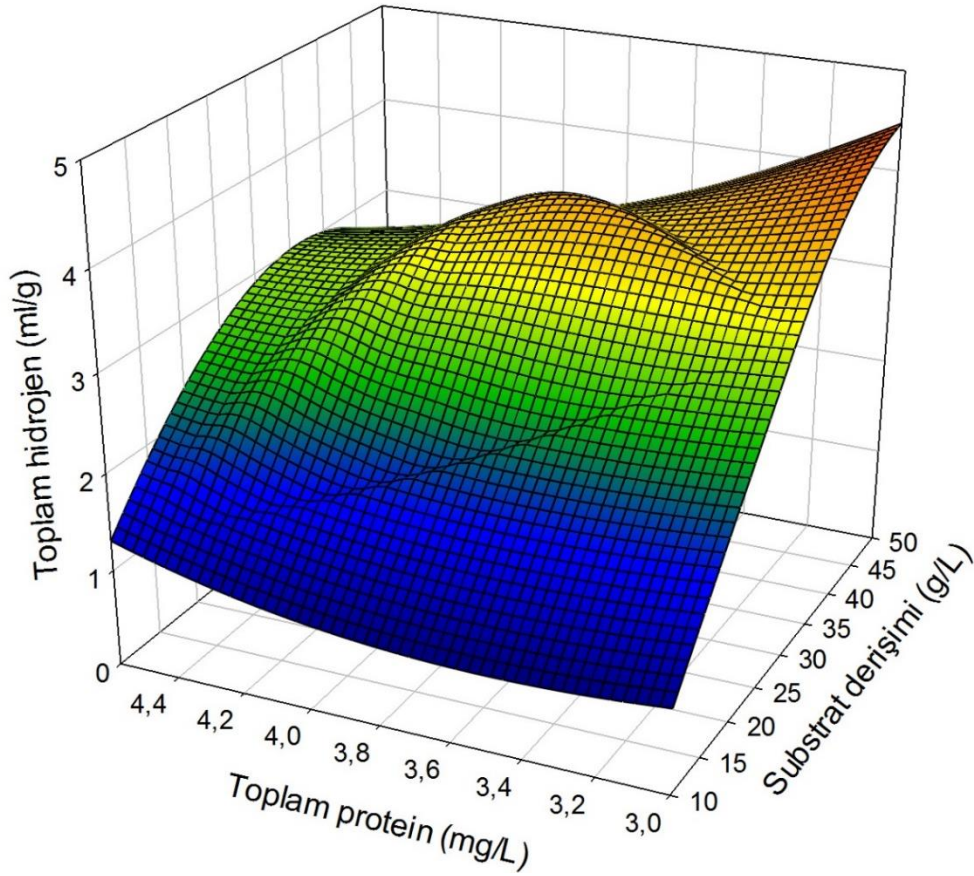
Fıstık kabuğunun farklı derişimlerde hazırlanmış çözeltilerinin toplam protein miktarları ölçülmüş ve bu konsantrasyonlarda elde edilen toplam biyogaz verimleri incelenmiştir. Elde edilen veriler şekil 3.15'te gösterilmiştir.



Şekil 3.15 Fıstık kabuğundan elde edilen biyogaz veriminin substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi

Şekil 3.15 incelendiğinde toplam protein ve derişim miktarının maksimum olduğu noktada toplam biyogaz miktarının da maksimum olduğu görölmüştür. En yüksek biyogaz verimi fıstık derişiminin 50 mg/L ve toplam protein miktarının 4.09 mg/L olduğu konsantrasyonda 186.53 ml/g biyogaz olarak ölçölmüştür. Fıstık kabuğunda derişimin artması ile toplam protein miktarı artmış ve buna bağlı olarak gaz veriminin arttığı da anlaşılmıştır.

Derişim ve toplam protein miktarının toplam hidrojen üretim verimi üzerine etkisi ise şekil 3.16’da verilmiştir.

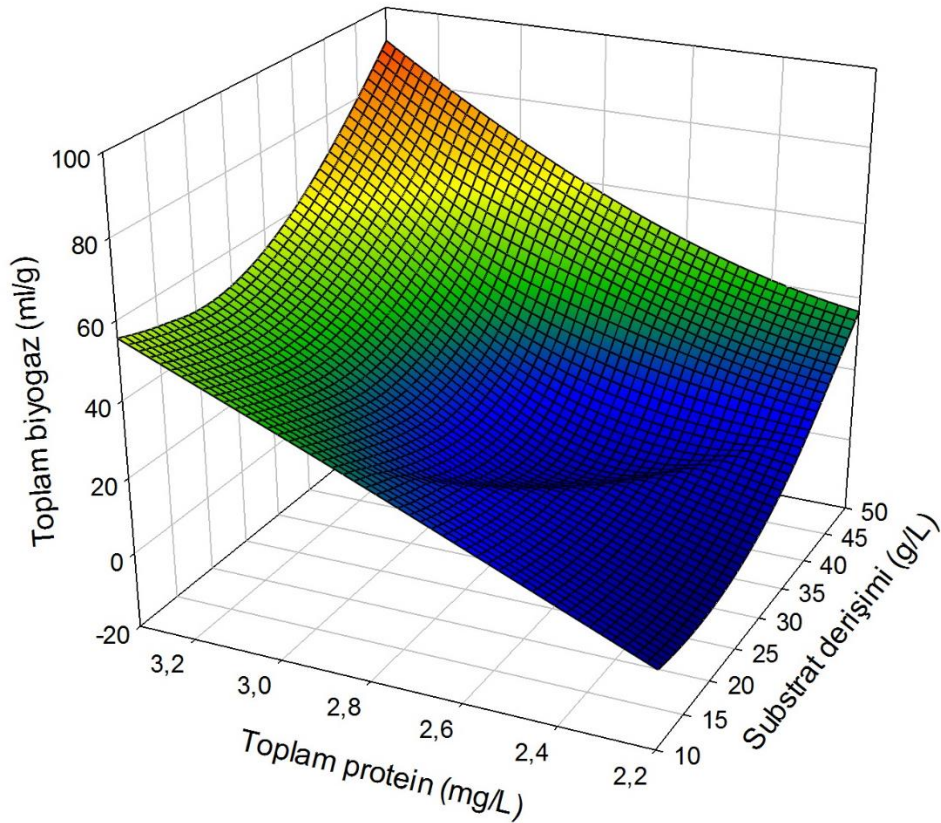


Şekil 3.16 Fıstık kabuğundan elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi

Şekil 3.16'ya bakıldığında fıstık kabuğunun düşük protein miktarlarında substrat derişiminin artması ile hidrojen veriminin arttığı ancak düşük derişimlerde tam tersi bir etkide bulunduğu görülmüştür. Grafiğe göre uygun substrat derişimi ve protein miktarlarında hidrojen üretim veriminin artacağı da anlaşılmıştır. Substrat derişimi 40 g/L iken en yüksek hidrojen verimi 3.63 ml/g ölçülmüştür. Bu derişimdeki toplam protein miktarı ise 4.09 mg/L olarak hesaplanmıştır. Grafiğe göre toplam protein miktarının 3 mg/L değerlerinde tutulması durumunda artan derişime bağlı olarak gaz üretiminin de artacağı anlaşılmıştır.

3.7.2. Zeytin Küspesinden Elde Edilen Toplam Biyogaz ve Hidrojen Veriminin Derişim ve Toplam Protein Miktarlarına Göre Değişimi

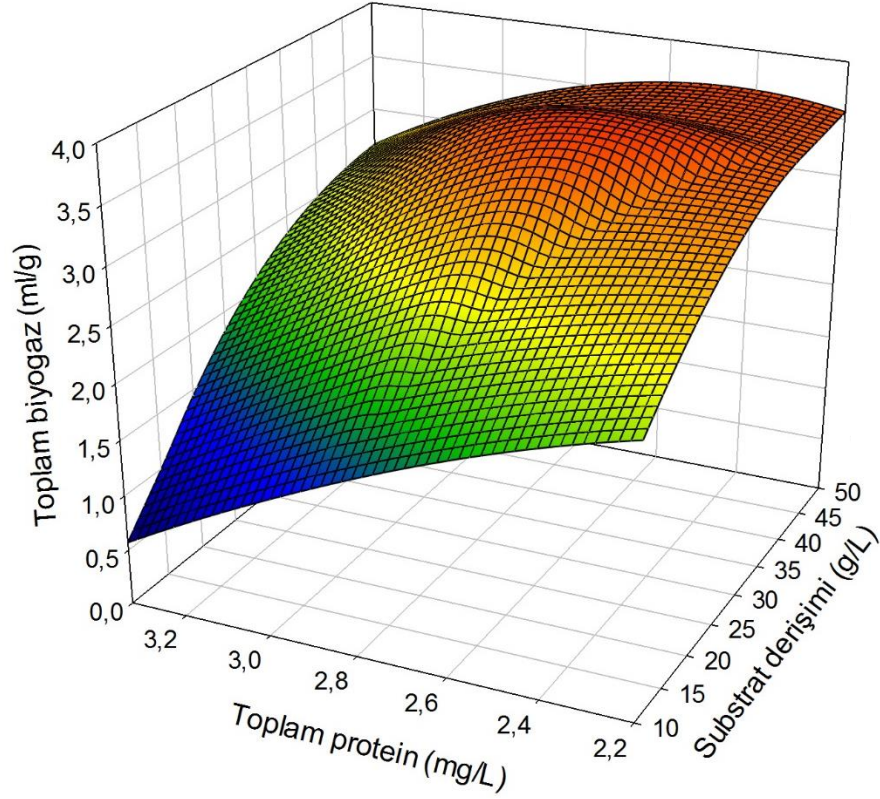
Zeytin küspesinin farklı derişimlerde hazırlanmış çözeltilerinin toplam protein miktarları ölçülmüş ve bu konsantrasyonlarda elde edilen toplam hidrojen üretim verimleri incelenmiştir. Elde edilen veriler şekil 3.17’de gösterilmiştir.



Şekil 3.17 Zeytin küspesinden elde edilen biyogazın substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi

Şekil 3.17 incelendiğinde artan protein ve derişim miktarlarına bağlı olarak toplam biyogaz verimininde arttığı görülmüştür. Substrat konsantrasyonunun 50 g/L olduğu çözeltide toplam protein miktarı 3.33 mg/L olarak ölçülmüş ve bu değerlerde maksimum biyogaz değeri olan 91.04 ml/g’a ulaşılmıştır.

Zeytin küspesinin değişen derişimlerine bağlı toplam protein miktarının toplam hidrojen üretim verimi üzerine etkisi ise şekil 3.18’de verilmiştir.

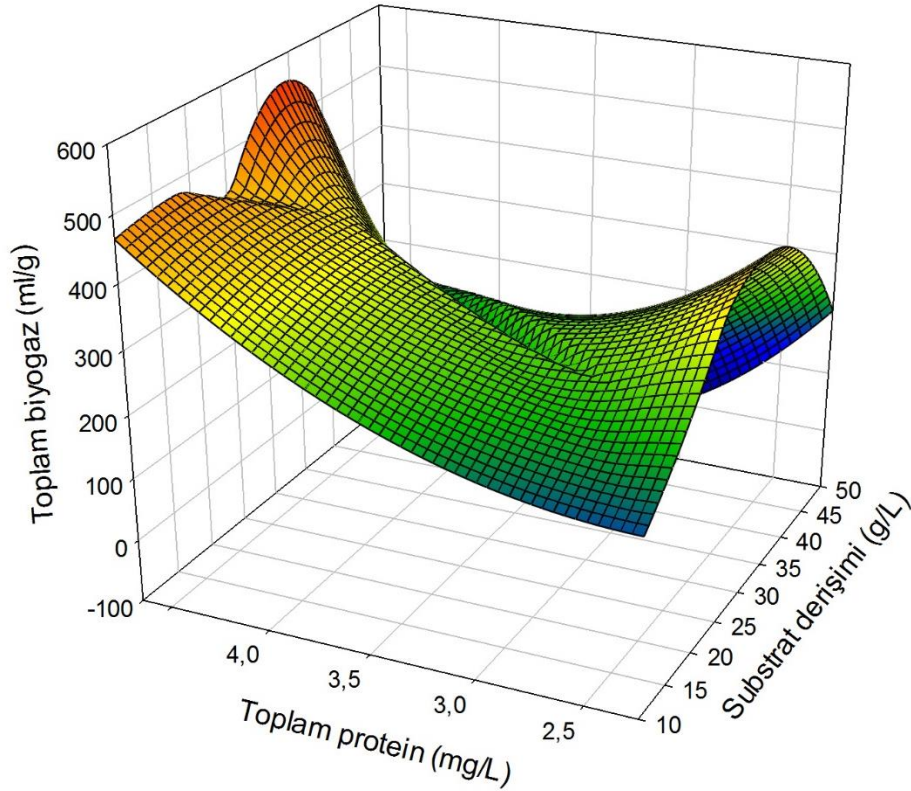


Şekil 3.18 Zeytin küspesinden elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi

Şekil 3.18'e bakıldığında zeytin küspesinin düşük protein miktarlarında hidrojen üretim veriminin arttığı yüksek protein miktarlarında ise verimin azaldığı görülmüştür. Substrat derişimi bağlı hidrojen üretim verimi 40 g/L substrat konsantrasyonunda 3.51 ml/g ölçülmüştür. Bu derişimdeki toplam protein miktarı ise 2.2 mg/L olarak hesaplanmıştır. Grafiğe göre toplam protein miktarının artması ile hidrojen üretimi artmakta ancak substrat derişiminin 35-40 g/L konsantrasyonlarda tutulması ile hidrojen veriminin de artacağı anlaşılmıştır.

3.7.3. Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Toplam Biyogaz ve Hidrojen Veriminin Derişim ve Toplam Protein Miktarlarına Göre Değişimi

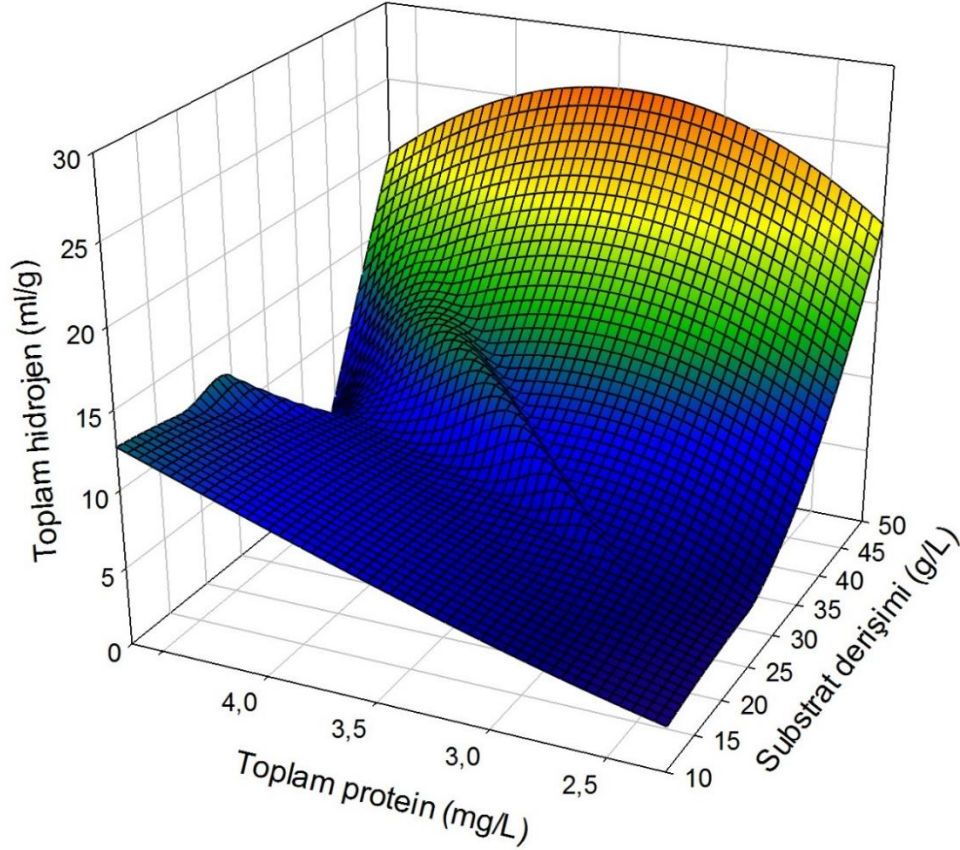
Şeker pancarı küspesinin farklı derişimlerde hazırlanmış çözeltilerinin toplam protein miktarları ölçülmüş ve bu konsantrasyonlarda elde edilen toplam biyogaz üretim verimleri incelenmiştir. Elde edilen veriler şekil 3.19’da gösterilmiştir.



Şekil 3.19 Şeker pancarı küspesinden elde edilen biyogazın substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değişimi

Şekil 3.19 incelendiğinde artan protein miktarına bağlı olarak toplam biyogaz veriminin de arttığı görülmüş ancak derişime bakıldığında yüksek veya düşük konsantrasyonlarda verimin düşük olduğu anlaşılmıştır. Toplam biyogaz üretimi için en uygun substrat derişimi 30-40 g/L değerleri arasında olduğu, konsantrasyonunun 30 g/L olduğu çözeltide toplam protein miktarı 4.2 mg/L iken biyogaz miktarı 387.86 ml/g olarak ölçülmüştür.

Şeker pancarı küspesinin değişen derişimlerine bağı toplam protein miktarının toplam hidrojen üretim verimi üzerine etkisi ise şekil 3.28’de verilmiştir.



Şekil 3.20 Zeytin küspesinden elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam protein miktarına göre değışimi

Şekil 3.20’ye bakıldığında şeker pancarı küspesinin düşük substrat konsantrasyonlarında artan protein miktarına bağı olarak hidrojen üretim miktarının da arttığı görülmüştür. Substrat derişimi arttırıldığında hidrojen üretimi verimi artmış 50 g/L substrat konsantrasyonunda hidrojen verimi 19.87 ml/g olarak hesaplanmıştır. Bu konsantrasyonda en uygun protein miktarının 3-4 mg/L değerinde olması gerektiğı grafikten anlaşılmıştır.

Önceki çalışmalar da H_2 üretimi sırasında sistem tamponlama kapasitesinin korunmasında proteinin önemini ve etkisini bildirmiştir. H_2 üretimi sırasında, proteinler asidogenik H_2 üreten bakterilerin büyümesini ve aktivitesini arttırmak için nitrojen kaynağı olarak rol almışlardır [144]. Benzer şekilde Boni ve ark. [145]

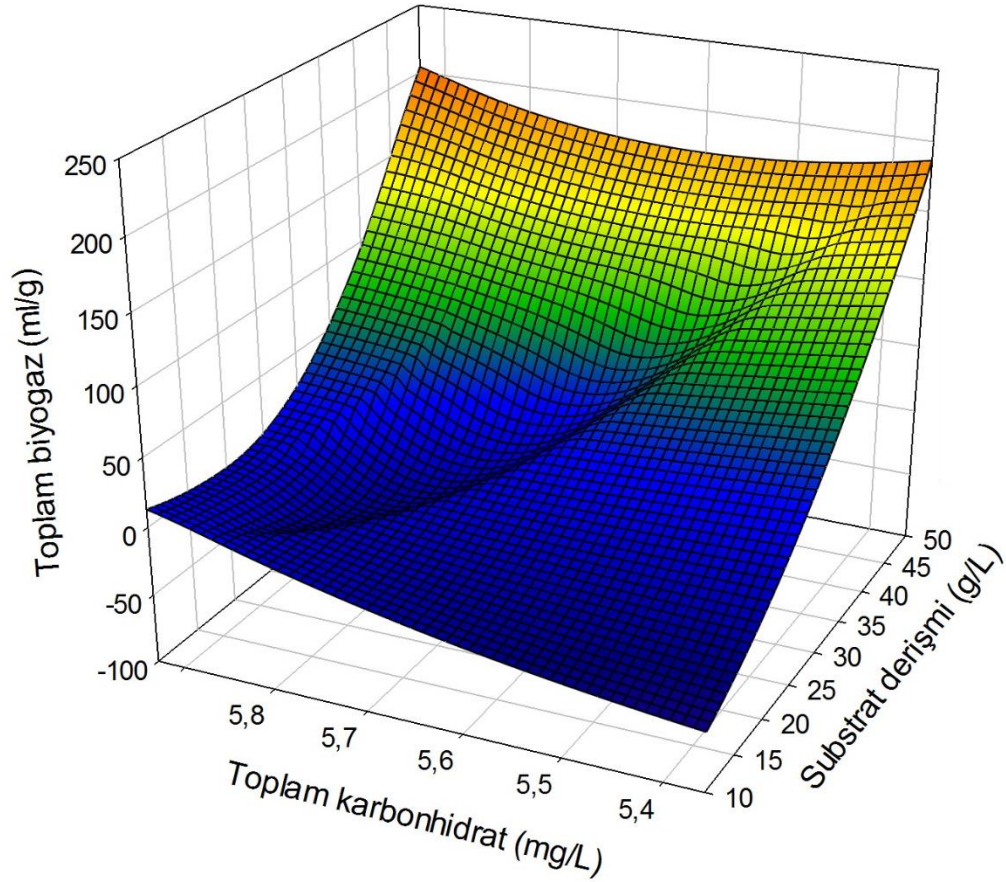
yapmış oldukları çalışmada protein miktarlarının yüksek olduğu organik atıkların tamponlama kapasitelerinin yüksek olduğunu ve aşırı asitlenmeyi önlediğini bildirmişlerdir. Bu sebeple sabit bir pH aralığının sağlanması için proteinin varlığı önemlidir. Protein içeren maddelerle yapılan fermantasyonda pH 6-8 tutulmuş ve sistemin inhibisyonu önlemiştir. Böylece optimum biyogaz ve hidrojen üretimi için ideal koşullar sağlamayı kolaylaştırmıştır [146]. Ancak diğer taraftan proteinin varlığı ile mikroorganizmalar hidrojen üretirken aynı zamanda üretilen hidrojeni tüketmeye de sebep olmaktadır [63].

Sonuç olarak hidrojen ve biyogaz üretiminde protein önemli bir faktör olarak görülmektedir. Ancak protein miktarı yüksek substratların kullanılması halinde üretilen hidrojeni tüketme riskinin olduğu da anlaşılmıştır.

3.8. Toplam Karbonhidrat Miktarının Toplam Biyogaz ve Hidrojen Verimine Etkisi

3.8.1. Fıstık Kabuğundan Elde Edilen Toplam Gaz ve Biyogaz Veriminin Derişim ve Toplam Karbonhidrat Miktarlarına Göre Değişimi

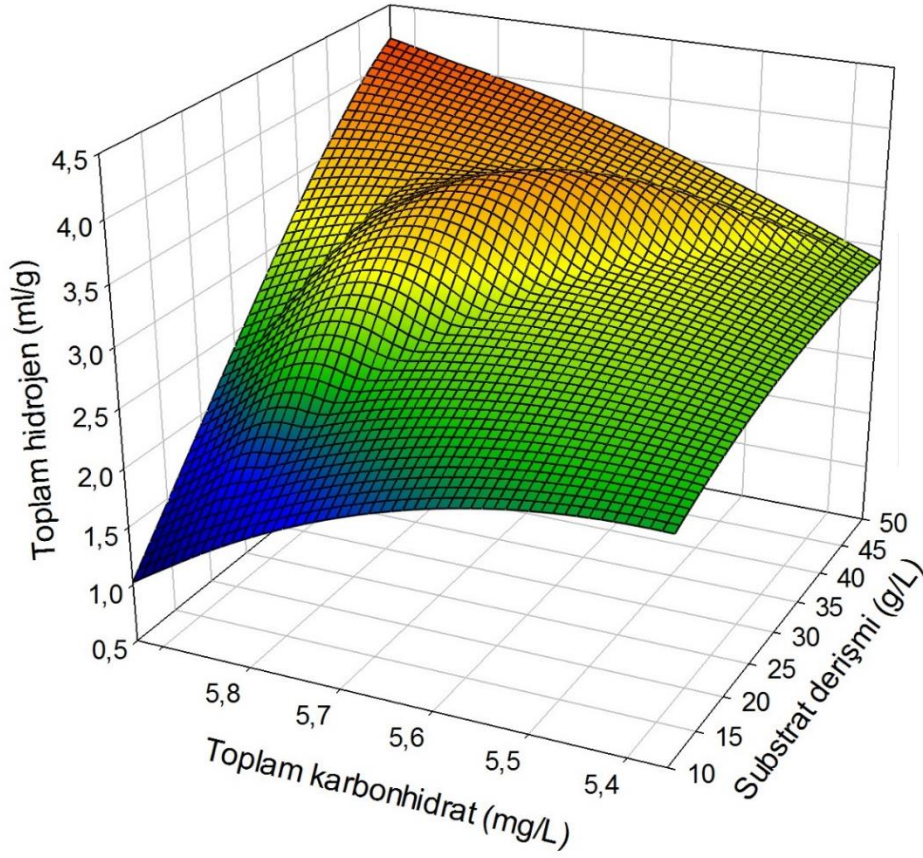
Fıstık kabuğunun farklı derişimlerde hazırlanmış çözeltilerinin toplam karbonhidrat miktarları ölçülmüş ve bu konsantrasyonlarda elde edilen toplam biyogaz verimleri incelenmiştir. Elde edilen veriler şekil 3.21’de gösterilmiştir.



Şekil 3.21 Fıstık kabuğundan elde edilen biyogaz veriminin substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarlarına göre değişimi

Şekil 3.21 incelendiğinde düşük derişimlerde artan karbonhidrat miktarına bağlı olarak biyogaz veriminin de arttığı görülmüş ancak yüksek derişimlerde karbonhidrat miktarının gaz verimini çok etkilemediği görülmüştür. Şekle göre toplam karbonhidrat ve derişim miktarının maksimum olduğu noktada toplam biyogaz miktarının da maksimum olduğu görülmüştür. En yüksek biyogaz verimi fıstık derişiminin 50 mg/L ve toplam karbonhidrat miktarının 5.36 mg/L olduğu konsantrasyonda 186.53 ml/g substrat olarak ölçülmüştür.

Derişim ve toplam karbonhidrat miktarının toplam hidrojen üretim verimi üzerine etkisi ise şekil 3.22’de verilmiştir.

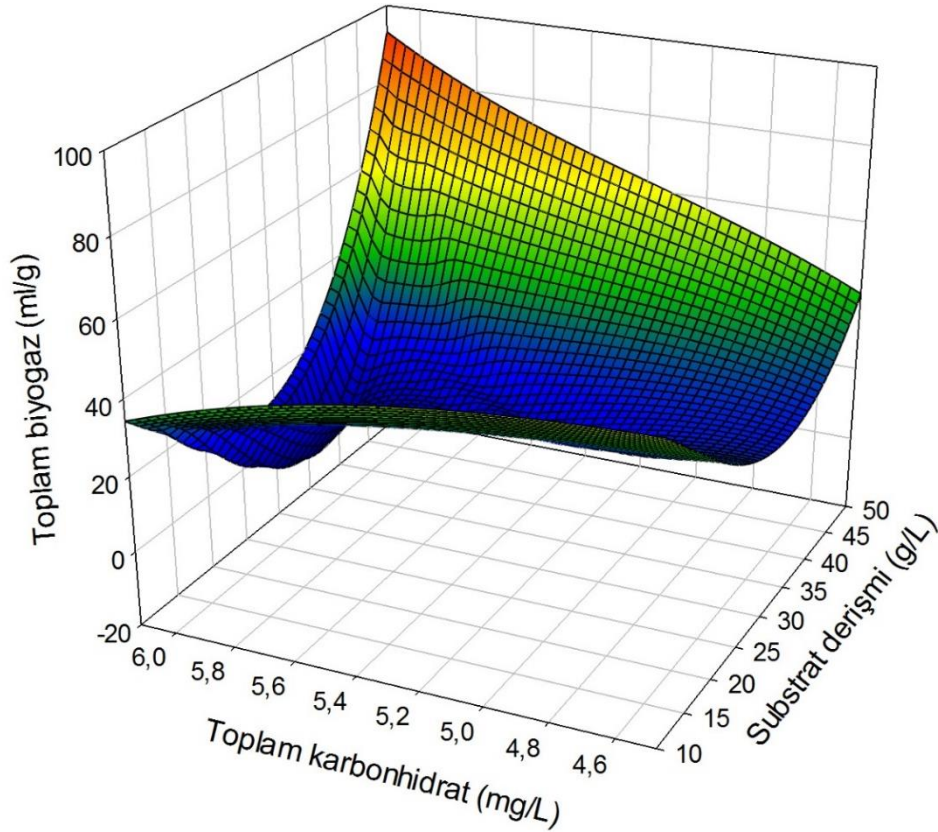


Şekil 3.22 Fıstık kabuğundan elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarına göre değişimi

Şekil 3.22'ye bakıldığında fıstık kabuğunun düşük karbonhidrat miktarlarında substrat derişiminin artması ile hidrojen veriminin arttığı ancak düşük derişimlerde tam tersi bir etkide bulunduğu görülmüştür. Grafiğe göre uygun substrat derişimi ve karbonhidrat miktarlarında hidrojen üretim veriminin artacağı da anlaşılmıştır. Substrat derişimi 40 g/L iken en yüksek hidrojen verimi 3.63 ml/g ölçülmüştür. Bu derişimdeki toplam karbonhidrat miktarı ise 5.79 mg/L olarak hesaplanmıştır. Grafiğe göre toplam karbonhidrat miktarının ve derişimin yüksek olduğu durumda hidrojen üretiminin de artacağı anlaşılmıştır.

3.8.2. Zeytin Küspesinden Elde Edilen Toplam Gaz ve Biyogaz Veriminin Derişim ve Toplam Karbonhidrat Miktarlarına Göre Değişimi

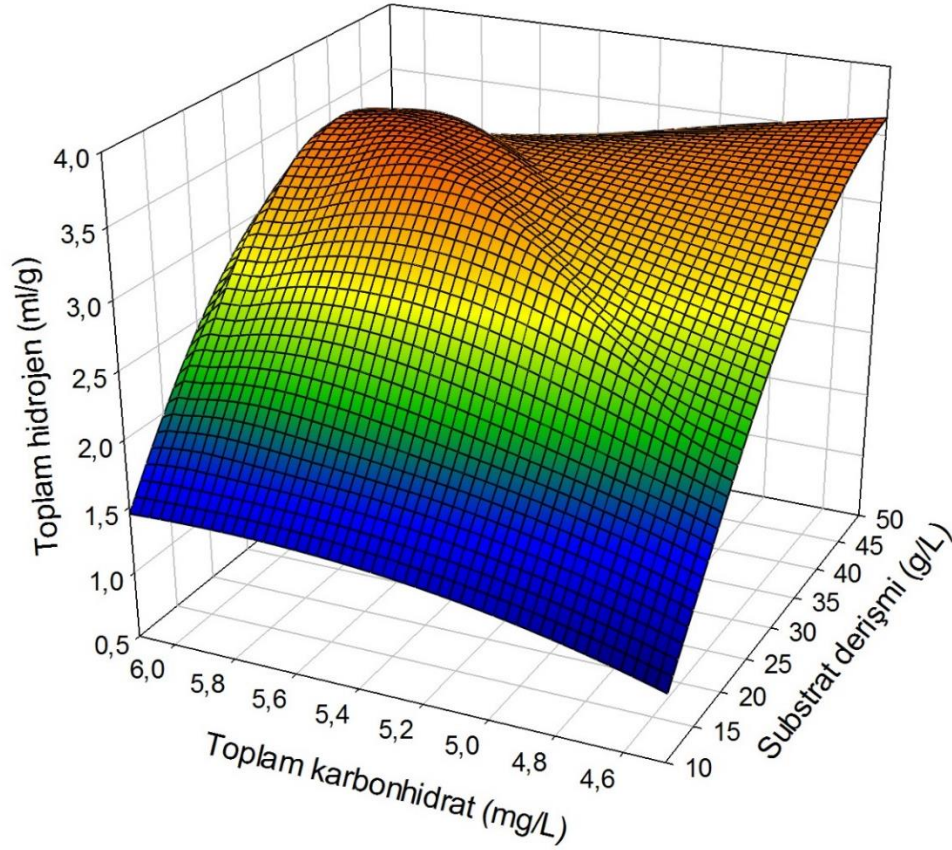
Zeytin küspesinin farklı derişimlerde hazırlanmış çözeltilerinin toplam karbonhidrat miktarları ölçülmüş ve bu konsantrasyonlarda elde edilen toplam hidrojen üretim verimleri incelenmiştir. Elde edilen veriler şekil 3.23'te gösterilmiştir.



Şekil 3.23 Zeytin küspesinden elde edilen biyogazın substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarına göre değişimi

Şekil 3.23 incelendiğinde düşük derişimlerde karbonhidrat miktarının değişimi biyogaz verimini çok etkilemez iken artan derişimlerde karbonhidrat miktarının artmasına bağlı olarak toplam biyogaz veriminin de artacağı anlaşılmıştır. Substrat konsantrasyonunun 50 g/L olduğu çözeltide toplam karbonhidrat miktarı 6.08 mg/L olarak ölçülmüş ve bu değerlerde maksimum biyogaz değeri olan 91.04 ml/g'a ulaşılmıştır.

Zeytin küspesinin değişen derişimlerine bağı toplam karbonhidrat miktarının toplam hidrojen üretim verimi üzerine etkisi ise şekil 3.24'te verilmiştir.

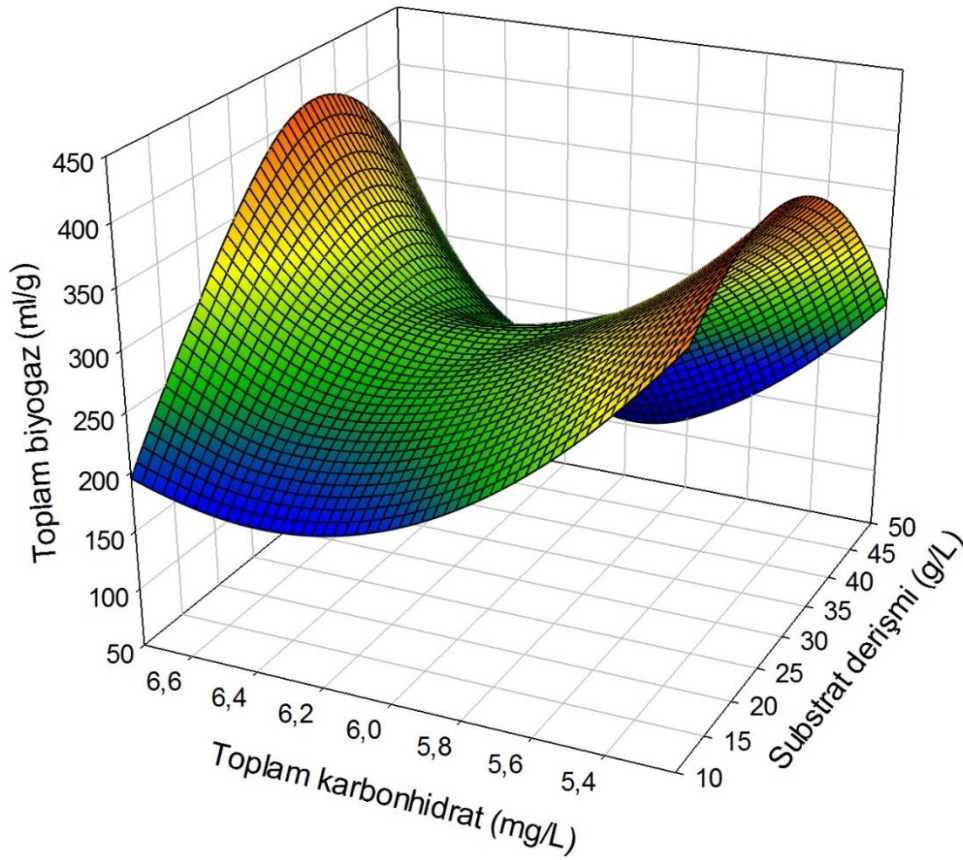


Şekil 3.24 Zeytin küspesinden elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarına göre değişimi

Şekil 3.24'e bakıldığında zeytin küspesinin düşük karbonhidrat miktarlarında hidrojen üretim veriminin arttığı yüksek karbonhidrat miktarlarında ise verimin azaldığı görülmüştür. Substrat derişimi 40 g/L ve toplam karbonhidrat miktarı 5.95 mg/L iken elde edilen maksimum hidrojen verimi 3.51 ml/g ölçülmüştür. Grafiğe göre toplam karbonhidrat miktarının artması ile hidrojen üretimi artmakta ancak substrat derişiminin 35-40 g/L konsantrasyonlarda tutulması ile hidrojen veriminin de artacağı anlaşılmıştır.

3.8.3. Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Hidrojen ve Biyogaz Veriminin Derişim ve Toplam Karbonhidrat Miktarlarına Göre Değişimi

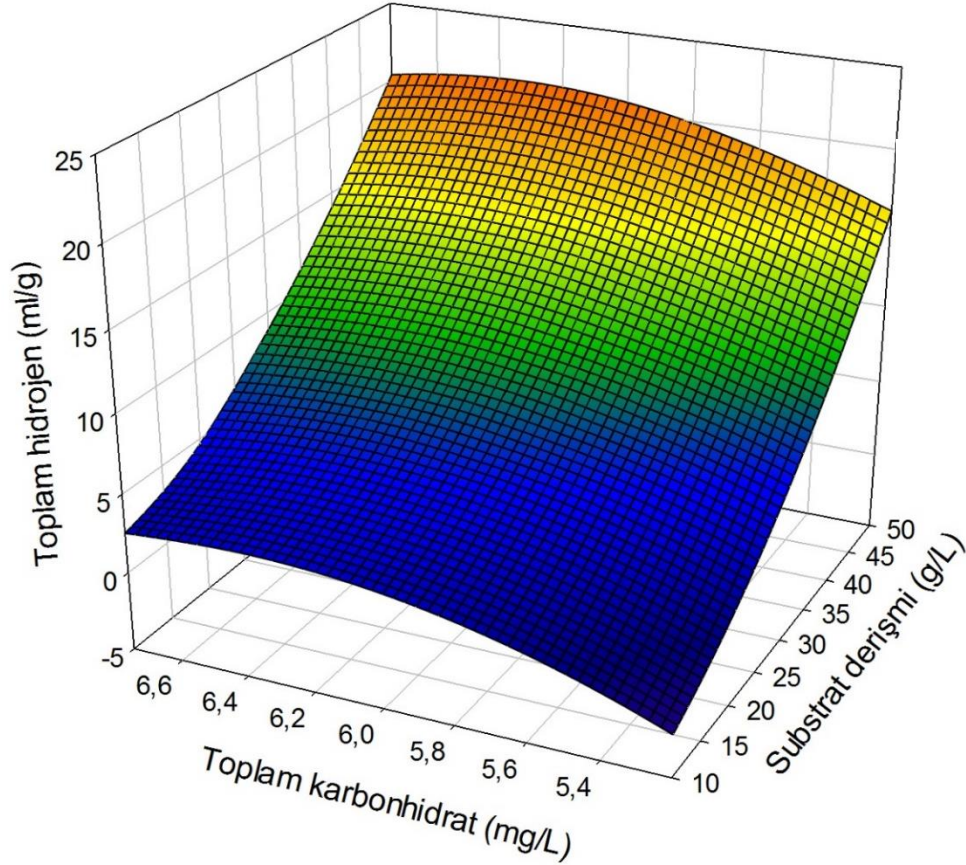
Şeker pancarı küspesinin farklı derişimlerde hazırlanmış çözeltilerinin toplam karbonhidrat miktarları ölçülmüş ve bu konsantrasyonlarda elde edilen biyogaz verimleri incelenmiştir. Elde edilen veriler şekil 3.25'te gösterilmiştir.



Şekil 3.25 Şeker pancarı küspesinden elde edilen biyogazın substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarına göre değişimi

Şekil 3.25 incelendiğinde artan karbonhidrat miktarına bağlı olarak toplam biyogaz veriminin azaldığı görülmüş, derişime bakıldığında yüksek veya düşük konsantrasyonlarda verimin düşük olduğu anlaşılmıştır. Toplam biyogaz üretimi için en uygun substrat derişimi 30-40 g/L değerleri arasında olduğu, konsantrasyonunun 30 g/L olduğu çözeltide toplam karbonhidrat miktarı 6.75 mg/L iken biyogaz miktarı 387.86 ml/g olarak ölçülmüştür.

Şeker pancarı küspesinin değişen derişimlerine bağı toplam karbonhidrat miktarının toplam hidrojen üretim verimi üzerine etkisi ise şekil 3.26’da verilmiştir.



Şekil 3.26 Zeytin küspesinden elde edilen toplam hidrojen gazının substrat derişimi ve toplam karbonhidrat miktarına göre değişimi

Şekil 3.26’ya bakıldığında şeker pancarı küspesinin artan karbonhidrat miktarına bağı olarak hidrojen üretim miktarının da arttığı görülmüştür. Substrat derişimi arttırıldığında hidrojen üretimi verimi artmış 50 g/L substrat konsantrasyonunda, karbonhidrat derişimi 5.8 mg/L iken hidrojen verimi 19.87 ml/g olarak hesaplanmıştır.

Chu ve ark. [147] yapmış oldukları çalışmada hidrojen veriminin organik atıklardaki karbonhidrat miktarına bağı olduğunu ortaya koymuşlardır. Diğer taraftan yapılan çalışmalar da fermentasyonla hidrojen üretiminde temel kaynağın karbonhidrat olduğunu göstermektedir. Biyohidrojen üretimi için en uygun

substratların karbonhidratlarca zengin biyokütle kaynakları olduğu ifade edilmiştir [105].

Yukarıda verilen substratlara bakıldığında da en yüksek karbonhidrat içeriğine sahip substratın şeker pancarı küspesi olduğu ve en yüksek hidrojen veriminin de bu substrattan elde edildiği görülmüştür.

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında da patates, pirinç gibi karbonhidratça zengin atıkların hidrojen verimleri, tavuk ve yağlı et gibi yağ bakımından zengin, yumurta ve yağsız et gibi proteince zengin hammaddelere göre çok daha yüksek oranlarda olduğu anlaşılmıştır [30, 148]).

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Her geçen gün azalan fosil yakıt kaynakları aynı zamanda çevreye verdikleri zararlardan dolayı da yerini yenilenebilir enerji kaynaklarına bırakmaya başlamıştır. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de hidrojen enerjisidir. Hidrojen gazı kimyasal, biyolojik, termokimyasal yöntemlerle elde edilebilmektedir. Biyolojik yollarla elde edilen hidrojen gazı ekonomik, çevre dostu, yenilenebilir bir enerji kaynağı olup, fosil yakıtların yerini alabilecek alternatif bir enerji kaynağı olarak görülmektedir.

Literatürde biyolojik hidrojen üretimi için birçok madde substrat olarak kullanılmıştır. Kullanılan bu substratlarda farklı mikroorganizma kaynakları, farklı koşullar ve farklı metotlar uygulanarak hidrojen verimliliği araştırılmıştır. Bu metotlardan en uygun olanı biyolojik yollardan hidrojen üretimidir. Bu yolla hidrojen üretiminde daha düşük enerji gereksinimi, daha düşük maliyet, oda koşullarında çalışma imkânı bu yöntemin avantajlarındanıdır. Fermantasyon için anaerobik ortamda gaz üreten bakteriler kullanılarak hidrojen üretimi sağlanmıştır.

Bu tez çalışmasında 3 farklı biyokütle kaynağı kullanılarak bu hammaddelerin hidrojen verimleri araştırılmıştır. Fıstığın dış kabuğu, şeker pancarı küspesi ve zeytin küspesi bitkileri lignoselülozik yapıya sahip olup, bu yapı yüksek oranda karbon kaynağı içermektedir. Lignoselülozik yapıya sahip atıklar biyolojik hidrojen eldesi için uygun materyallerdir. Şeker pancarı, mısır, pirinç gibi birçok bitki yüksek oranda karbon kaynağı olmasına karşın besin kaynaklarının sınırlı olması bunların doğrudan kullanımını sınırlamaktadır. Bu sebeple yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak daha çok bitki atıkları tercih edilmektedir.

Her üç besin kaynağı için aşı olarak doğal mikroorganizmalar kullanılmış ve oda koşullarında çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmalarda elde edilen toplam biyogaz ve toplam hidrojen verimleri ayrı ayrı ele alınarak incelendiğinde fıstık kabuğu için en yüksek gaz üretimi 50 g/L konsantrasyonda 186.53 mL olarak ölçülmüştür. Daha düşük konsantrasyonlarda bu değerin daha da azaldığı dolayısıyla oda koşullarında anaerobik ortamda fıstık kabuğundan gaz üretiminde uygulanan beş farklı konsantrasyon içinde en uygun konsantrasyonun 50 g/L olduğu görülmüştür.

Fıstık kabuğundan hidrojen üretimine bakıldığında ise en yüksek verim 3,63 mL hacminde olup bu değerin elde edilmesi için en uygun konsantrasyonunun 40 g/L substrat olduğu görülmüştür.

Şeker pancarı küspesinden en yüksek toplam gaz üretimi 30 g/L substrat konsantrasyonunda 387.86 mL olarak ölçülmüştür. Daha yüksek veya daha düşük konsantrasyonlarda bu değerin daha da azaldığı dolayısıyla oda koşullarında anaerobik ortamda şeker pancarı küspesinden gaz üretiminde uygulanan beş farklı konsantrasyon içinde en uygun substrat konsantrasyonunun 30 g/L olduğu görülmüştür.

Şeker pancarı küspesinden hidrojen üretimine bakıldığında ise en yüksek verim 19.87 mL hacminde olup bu değerin elde edilmesi için en uygun konsantrasyonunun 50 g/L substrat olduğu görülmüştür. Şeker pancarı küspesinden hidrojen üretiminde substrat konsantrasyonu arttıkça veriminin arttığı da elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Zeytin küspesinden en yüksek toplam biyogaz üretimi 50 g/L substrat konsantrasyonunda 90.04 mL olarak ölçülmüştür. Daha düşük konsantrasyonlarda bu değerin daha da azaldığı dolayısıyla oda koşullarında anaerobik ortamda zeytin küspesinden gaz üretiminde uygulanan beş farklı konsantrasyon içinde en uygun substrat konsantrasyonunun 50 g/L olduğu görülmüştür.

Zeytin küspesinden hidrojen üretimine bakıldığında ise en yüksek verimin 3.51 mL olduğu ve bu değerin elde edilmesi için en uygun konsantrasyonunun 50 g/L substrat olduğu görülmüştür. Zeytin küspesinden hidrojen üretiminde substrat konsantrasyonu arttıkça veriminin arttığı da elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Yapılan çalışmada ortaya çıkan bir diğer sonuç ise bu üç biyokütle kaynağı arasında aynı koşullarda biyogaz üretiminde en uygun biyokütle kaynağının 30 g/L substrat konsantrasyonunda 387.86 mL'lik biyogaz verimi ile şeker pancarı küspesi olduğu anlaşılmaktadır. Aynı şekilde biyohidrojen üretim verimleri kıyaslandığında da 50 g/L substrat konsantrasyonunda 19.87 mL verimle yine şeker pancarı küspesinin en yüksek verime ulaştığı görülmüştür.

Elde edilen bu veriler ışığında şu önerilerde bulunabiliriz:

-Bitki kaynaklı birçok hammaddenin hidrojen üretimi için uygun olduğu, bu sebeple atık olarak nitelenen ve doğaya terkedilen birçok biyokütle kaynağının

hidrojen üretimi için yenilenebilir enerji kaynağı olarak geri dönüşüme kazandırılabilceğı anlaşılmaktadır.

-Farklı konsantrasyonlarda her biyokütle kaynağı için farklı değerde biyogaz ve biyohidrojen verimi elde edilmiştir. Bu sonuca göre bundan sonraki çalışmalar için de kullanılan farklı biyokütle kaynakları için en uygun derişimin tespit edilerek verimin artırılabilceğı söylenebilir.

-pH, sıcaklık, asidik ve bazik ön işlem gibi değışken koşullar altında da çalışmalar yapılarak her bir hammadde için optimal koşullar tespit edilerek minimum maliyetle maksimum verimin elde edileceğı deneysel çalışmalar yapılabilir.

-Farklı mikrobiyal aşı kültürleri kullanılarak hidrojen üretim verimi üzerine etkileri incelenebilir

-Biyogaz ve hidrojen üretimine katkı sağlayan mikrobiyal kültürün genomik DNA izolasyonları yapılarak bu organizmalar üzerinde çalışmalar gerçekleştirilebilir,

-Kullanılan substratların işletme koşullarında (sürekli, yarı-sürekli) hidrojen ve biyogaz üretim verimleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] R. Haron, R. Mat, T.A.A. Tuan Abdullah, R. Rahman, “Overview on utilization of biodiesel by-product for biohydrogen production”, *J. Clean. Prod.*, vol. 172, pp. 314-324
- [2] G. Balachandar, N. Khanna, D. Das, “Biohydrogen production from organic wastes by dark fermentation”, *In Biohydrogen*, pp. 103-144, 2013.
- [3] J. Ratnasingam, G. Ramasamy, F. Ioras ve N. Parasuraman, “Assessment of the Carbon Footprint of Rubberwood Sawmilling in Peninsular Malaysia: Challenging the Green Label of the Material”, *BioResources*, vol. 12, no. 2, 3490-3503, 2017.
- [4] M.Tavoni, E. Kriegler, K. Riahi, D. P. Van Vuuren, T. Aboumahboub, A. Bowen ve G. Luderer, “Post-2020 climate agreements in the major economies assessed in the light of global models”, *Nature Climate Change*, vol. 5, no. 2, 119-126, 2015.
- [5] “Technology development prospects for the Indian power sector”, *iea.org*, http://www.iea.org/papers/2011/technology_development_india.pdf. [Erişim tarihi: 15-Kasım-2017]
- [6] C. L. Lo, “Environmental benefits of renewable building materials: A case study in Taiwan”, *Energy and Buildings*, vol. 140, pp. 236-244, 2017.
- [7] L. Allen, M. J. Cohen, A. David ve M. Bart, “Fossil fuel and water quality. In: Gleick”, *The World’s Water*, pp. 73–96, 2011.
- [8] N. E. Mastorakis, A. Jeles, C. A. Bulucea ve C. Brindusa, “Evaluating the environmental impact of coal-fired power plants through wastewater pollutant vector”, *In Proceedings of the 4th WSEAS International conference on energy and development–environmentpp*, Cambridge, 2011, pp. 181–187.
- [9] S. Dalby, *Security and Environmental Change*. Cambridge: Polity Press, 2009.
- [10] “British petroleum oil spill report–as it happened”, *Guardian.co.uk*, <http://www.guardian.co.uk/environment/blog/2010/sep/08/bp-oil-spill-report-live>. [Erişim tarihi: 12-Ekim-2017]

- [11] A. Calvo-Silvosa, S. I. Antelo ve I. Soares, “The European low-carbon mix for 2030: The role of renewable energy sources in an environmentally and socially efficient approach”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 48, pp. 49-61, 2015.
- [12] M. I. Hoffert, K. Caldeira, A. K. Jain, E. F. Haites, L. D. Danny ve H. Seth, “Energy implications of future stabilization of atmospheric CO₂ content”, *Nature* vol. 39, no. 5, pp. 881–884, 1998.
- [13] K. Pandu ve S. Joseph, “Comparisons and limitations of biohydrogen production processes: A review”, *Int. J. Adv. Eng. Technol*, vol. 2, pp. 342–356, 2012.
- [14] B. Baghchehsaree, G. Nakhla, D. Karamanev ve M. Argyrios, “Fermentative hydrogen production by diverse Microflora”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 5021–5027, 2010.
- [15] A. Abanades, “The challenge of hydrogen production for the transition to a CO₂-free economy”, *Agronomy Res. Biosystem. Eng.*, vol. 1, pp. 11–16, 2012.
- [16] A. Ahmed, A.Q. Al-Amin, A. F. Ambrose, ve Saidur, R. “Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future” *International journal of hydrogen energy*, vol. 41, no. 3, pp. 1369-1380, 2016.
- [17] N. E. Korres ve J. K. Norsworthy, “Biohydrogen Production from Agricultural Biomass and Organic Wastes. In Biohydrogen Production: Sustainability of Current Technology and Future Perspective”, *Springer India*, pp. 49-67, 2017.
- [18] M. L. Ghirardi, L. Zhang, J. W. Lee, T. Flynn, M. Seibert ve E. Greenbaum, “Microalgae: A Green Source of Renewable Hydrogen”, *Trends in Biotechnology*, vol. 18, pp. 506–511, 2000.
- [19] D. Das, N. Khanna ve C. N. Dasgupta, *Biohydrogen production: fundamentals and technology advances*, CRC Press, 2014.
- [20] P. C. Hallenbeck ve J. R. Benemann, “Biological hydrogen production; Fundamentals and limiting processes”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 1185–1193, 2002.
- [21] D. B. Levin, L. Pitt ve M. Love, “Biohydrogen production: Prospects and limitations to practical application” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 173–185, 2004.

- [22]D. Das ve T. N. Veziroglu, “Advances in Biological Hydrogen Production Processes”, *International Journal of Hydrogen*, vol. 33, pp. 6046–6057, 2008.
- [23]S. N. A. Rahman, M. S. Masdar, M. I. Rosli, E. H. Majlan ve T. Husaini, “Overview of biohydrogen production technologies and application in fuel cell”, *American Journal of Chemistry*, vol. 5, no. 3A, 13-23, 2015.
- [24]M.L. Chonga, V. Sabaratnamb, Y. Shic ve M. A. Hassana, “Biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 3277–3287, 2009.
- [25]M. Ferchichi, E. Crabbe, G. H. Gil, W. Hintz ve A. Almadidy, “Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey”, *Journal of Biotechnolgy*, vol. 120 pp. 402–409, 2005.
- [26]M. Krupp ve R. Widmann, “Biohydrogen production by dark fermentation: Experiences of continuous operation in large lab scale”, *Int. J. Hydrogen Energy* vol. 34, pp. 4509–4516, 2009.
- [27]K. Nath, A. Kumar, D. Das, “Effect of some environmental parameters on fermentative hydrogen production by *Enterobacter cloacae* DM11”, *Can J Microbiol*, vol. 52, pp. 525–532, 2006.
- [28]S. M. Kotay ve D. Das, “Microbial hydrogen production with *Bacillus coagulans* IIT-BT S1 isolated from anaerobic sewage sludge”, *Bioresource Technolgy*, vol. 98, pp. 1183–1190, 2007.
- [29]C. Schroder, M. Selig ve P. Schönheit, “Glucose fermentation to acetate, CO₂ and H₂ in the anaerobic hyperthermophilic eubacterium *Thermotoga maritima* – involvement of the embden-meyeroth pathway”, *Arch. Microbiolgy*, vol. 161, pp. 460–470, 1994.
- [30]I. K. Kapdan ve F. Kargı, “Bio-hydrogen production from waste materials”, *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 38, pp. 569–582, 2006.
- [31]J. H. Shin, J. H. Yoon, E. K. Ahn, M. S. Kim, S. J. Sim ve T. H. Park, “Fermentative hydrogen production by the newly isolated *Enterobacter asburiae* SNU-1”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 192–199, 2007.

- [32] Y.W. Lee ve J. Chung, “Bioproduction of hydrogen from food waste by pilot-scale combined hydrogen/methane fermentation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, 11746–11755, 2010.
- [33] K. Rai Pankaj, S. P. Singh ve R. K. Asthana, “Biohydrogen production from cheese whey wastewater in a twostep anaerobic process”, *Appl. Biochem Biotechnol*, vol. 167, pp. 1540–1549, 2012.
- [34] H. Zhu, S. Ueda, Y. Asada ve J. Miyake, “Hydrogen production as a novel process of wastewater treatment studies on tofu wastewater with entrapped *R. sphaeroides* and mutagenesis”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 1349–1357, 2002.
- [35] D. He, Y. Bultel, J. P. Magnin, C. Roux ve J. C. Willison, “Hydrogen photosynthesis by *Rhodobacter capsulatus* and its coupling to PEM fuel cell” *J. Power Sources* vol. 141, pp. 19–23, 2005.
- [36] M. S. Kim, J. S. Baek, J. K. Lee, “Comparison of H₂ accumulation by *Rhodobacter sphaeroides* KD131 and its uptake hydrogenase and PHB synthase deficient mutant”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 121–127, 2006.
- [37] H. Koku, I. Eroğlu, U. Gündüz, M. Yücel ve L. Turker, “Kinetics of biohydrogen production by the photosynthetic bacterium *Rhodobacter sphaeroides* O.U. 001”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, pp. 381–388, 2003.
- [38] M. J. Barbosa, J. M. S. Rocha, J. Tramper ve R. H. Wijffels, “Acetate as a carbon source for hydrogen production by photosynthetic bacteria”, *J. Biotechnolgy*, vol. 85, pp. 25–33, 2001.
- [39] X. Y. Shi, H. Q. Yu, “Response surface analysis on the effect of cell concentration and light intensity on hydrogen production by *Rhodospseudomonas capsulate*”, *Process Biochem.*, vol. 40, pp. 2475–2481, 2005.
- [40] C. M. Lee, P. C. Chen, C. C. Wang ve Y. C. Tung, “Photohydrogen production using purple nonsulfur bacteria with hydrogen fermentation reactor effluent”. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 1309–1313, 2002.
- [41] B. Barrows, "Briefing paper: what are “Conversion Technologies” State of Oregon”, *Dept. Of Environmental Quality*, 2001.

- [42] A. Herzog ve M. Tatsutani, “A hydrogen future: An economic and environmental assessment of hydrogen production pathways” *Natural Resources Defense Council*, Issue Paper, 2005.
- [43] P. L. Zuideveld, “Overview of shell gasification projects. EPRI gasification Technology”, in *Gasification Technology Conference*, San Francisco, 2001.
- [44] R. Hogg, “Energy from waste by pyrolysis and gasification the experience and performance of an operational plant”, in *Proceedings of the international conference on sustainable solid waste management*, Chennai, 2007, pp. 385–392.
- [45] D. Chen, L. Yin, H. Wang ve P. He, “Pyrolysis Technologies for municipal solid waste: a review”, *Waste Manag.*, vol. 34, pp. 2466–2486, 2014.
- [46] J. Childress, “The Gasification industry: status and forecast”, *COAL-GEN Mega Session August 3*, 2007, Milwaukee, WI.
- [47] C. A. A. Higman, S. Tam, “Advances in coal gasification, hydrogenation and gas treating for the production of chemicals and fuels”, *Chem Rev.*, vol. 114, pp. 1673–1708, 2014.
- [48] X. M. Guo, E. Trably, E. Latrille, H. Carrere ve J. P. Steyer, “Predictive and explicative models of fermentative hydrogen production from solid organic waste: role of butyrate and lactate pathways”, *International journal of hydrogen energy*, vol. 39, no:14, pp. 7476-7485, 2014.
- [49] I. S. Kim, M. H. Hwang, N. J. Jang, S. H. Hyun ve S. T. Lee, “Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 1133–1140, 2004.
- [50] N. H. M. Yasin, N. A. Rahman, H. C. Man, M. Z. M. Yusoff ve M. A. Hassan, “Microbial characterization of hydrogen-producing bacteria in fermented food waste at different pH values” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 9571–9580, 2011.
- [51] L. Dong, Y. Zhenhong, S. Yongming, K. Xiaoying ve Z. Yu, “Hydrogen production characteristics of the organic fraction of municipal solid wastes by anaerobic mixed culture fermentation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 812–820, 2009.

- [52] M. Li, Y. Zhao, Q. Guo, X. Qian ve D. Niu, “Bio-hydrogen production from food waste and sewage sludge in the presence of aged refuse excavated from refuse landfill”, *Renew. Energy*, vol. 33, pp. 2573–2579, 2008.
- [53] N. Ren, A. Wang, G. Cao, J. Xu ve L. Gao, “Bioconversion of lignocellulosic biomass to hydrogen: Potential and challenges”, *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, pp. 1051–1060, 2009.
- [54] K. S. Fan, N. R. Kan ve J. J. Lay, “Effect of hydraulic retention time on anaerobic hydrogenesis in CSTR”, *Bioresourh Technol.*, vol. 97, pp. 84–89, 2006.
- [55] Y. Wang, H. Wang, X. Feng, X. Wang ve J. Huang, “Biohydrogen production from cornstalk wastes by anaerobic fermentation with activated sludge”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 3092–3099, 2010.
- [56] M. L. Zhang, Y. T. Fan, Y. Xing, C. M. Pan, G. S. Zhang ve J. J. Lay, “Enhanced biohydrogen production from corn- stalk wastes with acidification pretreatment by mixed anaerobic cultures”, *Biomass Bioenergy*, vol. 31, pp. 250–254, 2007.
- [57] T. A. Kotsopoulos, I. A. Fotidis, N. Tsolakis ve G. G. Martzopoulos, “Biohydrogen production from pig slurry in a CSTR reactor system with mixed cultures under hyper-thermophilic temperature”, *Biomass Bioenergy*, vol. 33, pp. 1168–1174, 2009.
- [58] H. Yokoyama, M. Waki, N. Moriya, T. Yasuda, Y. Tanaka ve K. Haga, “Effect of fermentation temperature on hydrogen production from cow waste slurry by using anaerobic microflora within the slurry”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 74, pp. 474–483, 2007.
- [59] X. Wu, J. Zhu, C. Dong, C. Miller, Y. Li ve Wang, “Continuous biohydrogen production from liquid swine manure supplemented with glucose using an anaerobic sequencing batch reactor”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 6636–6645, 2009.
- [60] J. Zhu, Y. Li, X. Wu, C. Miller, P. Chen ve R. Ruan, “Swine manure fermentation for hydrogen production”, *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 5472–5477, 2009.
- [61] S. S. Cheng, S. M. Chang ve S. T. Chen, “Effects of volatile fatty acids on a thermophilic anaerobic hydrogen fermentation process degrading peptone”, *Water Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 209–214, 2002.

- [62] I. Valdez-Vazquez, E. Rios-Leal, F. Esparza-Garcia, F. Cecchi ve H. M. Poggi-Varaldo, "Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H₂ production from organic waste: Mesophilic versus thermophilic regime", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1383–1391, 2005.
- [63] B. Xiao ve J. Liu, "Biological hydrogen production from sterilized sewage sludge by anaerobic self-fermentation" *J. Hazard. Mater*, vol. 168, pp. 163–167, 2009.
- [64] Kim, M. S., Cha, J., Kim, D. H. *Biohydrogen: Chapter 11. Fermentative Biohydrogen Production from Solid Wastes*, Elsevier Inc., 2013.
- [65] J. Pan, R. Zhang, H. M. El-Mashad, H. Sun ve Y. Ying, "Effect of food to microorganism ratio on biohydrogen production from food waste via anaerobic fermentation", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 6968–6975, 2008.
- [66] D. H. Kim, S. H. Kim, H. S. Shin, "Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition", *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 45, pp. 181–187, 2009.
- [67] X. Feng, H. Wang, Y. Wang, X. Wang ve J. Huang, "Biohydrogen production from apple pomace by anaerobic fermentation with river sludge", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 3058–3064, 2010.
- [68] C. Sreela-or, T. Imai, P. Plangklang ve A. Reungsang, "Optimization of key factors affecting hydrogen production from food waste by anaerobic mixed cultures" *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 14120–14133, 2011.
- [69] E. Elbeshbishy, H. Hafez ve G. Nakhla, "Viability of ultrasonication of food waste for hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 2960–2964, 2012.
- [70] Y. T. Fan, Y. H. Zhang, S. F. Zhang, H. W. Hou ve B. Z. Ren, "Efficient conversion of wheat straw wastes into biohydrogen gas by cow dung compost", *Bioresour. Technol.*, vol. 97, pp. 500–505, 2006.
- [71] R. Datar, J. Huang, P. C. Maness, A. Mohagheghi, S. Czernik, E. Chornet, "Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam-explosion process" *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 932–939, 2007.
- [72] Y. T. Fan, Y. Xing, H. C. Ma, C. M. Pan ve H. W. Hou, "Enhanced cellulose-hydrogen production from corn stalk by lesser panda manure" *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 6058–6065, 2008.

- [73]G. Luo, L. Xie, Z. Zou, Q. Zhou ve J. Y. Wang, “Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: Effects of temperature and Ph”, *Appl. Energy*, vol. 87, pp. 3710–3717, 2010.
- [74]N. Nasirian, “Biological hydrogen production from acid-pretreated straw by simultaneous saccharification and fermentation”, *Afr. J. Agric. Res.*, vol. 7, pp. 876–882, 2012.
- [75]H. Argun ve S. Dao, “Bio-hydrogen production from waste peach pulp by dark fermentation: Effect of inoculum addition”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 4, pp. 2569-2574, 2017.
- [76]Y. Xing, Z. Li, Y. Fan ve H. Hou, “Biohydrogen production from dairy manures with acidification pretreatment by anaerobic fermentation”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 17, pp. 392–399, 2010.
- [77]Y. Zhao, Y. Chen, D. Zhang ve X. Zhu, “Waste activated sludge fermentation for hydrogen production enhanced by anaerobic process improvement and acetobacteria inhibition: The role of fermentation pH”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp. 3317–3323, 2010.
- [78]L. Guo, J. Zhao, Z. She, M. Lu ve Y. Zong, “Effect of S-TE (solubilization by thermophilic enzyme) digestion conditions on hydrogen production from waste sludge”, *Bioresour. Technol.*, vol. 117, pp. 368–372, 2012.
- [79]J. J. Lay, Y. J. Lee ve T. Noike, “Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste”. *Water Res.*, vol. 33, pp. 2579–2586, 1999.
- [80]S. H. Kim, S. K. Han ve H. S. Shin, “Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 1607–1616, 2004.
- [81]C. Sreela-or, P. Plangklang, T. Imai ve A. Reungsang, “Co-digestion of food waste and sludge for hydrogen production by anaerobic mixed cultures: Statistical key factors optimization”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 14227–14237, 2011.

- [82]J. Xu, M. A. Deshusses, “Fermentation of swine wastewater-derived duckweed for biohydrogen production”, *International journal of hydrogen energy*, vol. 40, no. 22, 7028-7036, 2015.
- [83]M. Aslan, “Optimal operation conditions for bio-hydrogen production from duckweed”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 38, no. 14, pp. 2072-2078, 2016.
- [84]İ. G. Şentürk ve H. Büyükgüngör, "An examination of used different waste materials and biohydrogen production methods", *Sigma*, vol. 28, pp. 369-395, 2010.
- [85]S. L. Li, J. S. Lin, Y. H. Wang, Z. K. Lee, S. C. Kuo ve I. C. Tseng, “Strategy of controlling the volumetric load- ing rate to promote hydrogen-production performance in a mesophilic-kitchen-waste fermentor and the microbial ecology analyses”, *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 8682–8687, 2011.
- [86]A. Tawfik, A. Salem ve M. El-Qelish, “Two stage anaerobic baffled reactors for bio-hydrogen production from municipal food waste”, *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 8723–8726, 2011.
- [87]M. J. Park, J. H. Jo, D. Park, D. S. Lee ve J. M. Park, “Comprehensive study on a two-stage anaerobic digestion pro-cess for the sequential production of hydrogen and methane from cost-effective molasses”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 6194–6202, 2010.
- [88]E. Elbeshbishy ve G. Nakhla, “Comparative study of the effect of ultrasonication on the anaerobic biodegradability of food waste in single and two-stage systems”, *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 6449–6457, 2011.
- [89]Y. Ueno, S. Otsuka ve M. Morimoto, “Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture”, *J. Ferment. Bioeng.*, vol. 82, pp. 194–197, 1996.
- [90]P. Kongjan, S. O-Thong, M. Kotay, B. Min ve I. Angelidaki, “Biohydrogen production from wheat straw hydro- lysate by dark fermentation using extreme thermophilic mixed culture”, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 105, pp. 899–908, 2010.
- [91]D. Y. Lee, Y. Ebie, K. Q. Xu, Y. Y. Li ve Y. Inamori, “Continuous H₂ and CH₄ production from high-solid food waste in the two-stage thermophilic fermentation

- process with the recirculation of digester sludge”, *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 42–47, 2010.
- [92] M. S. Kim, D. Y. Lee ve D. H. Kim, “Continuous hydrogen production from tofu processing waste using anaerobic mixed microflora under thermophilic conditions”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 8712–8718, 2011.
- [93] D. H. Kim, S. H. Kim, K. Y. Kim ve H. S. Shin, “Experience of a pilot-scale hydrogen-producing anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) treating food waste”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1590–1594, 2010.
- [94] X. Wang, Y. C. Zhao, “A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 245–254, 2009.
- [95] Y. Sun ve J. Cheng, “Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review”, *Bioresour. Technol.*, vol. 83, pp. 1–11, 2002.
- [96] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche ve P. Stroeve, “Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 3713–3729, 2009.
- [97] Y. Zheng, Z. Pan, R. Zhang, “Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production”, *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, vol. 2, pp. 51–68, 2009.
- [98] A. Tiehm, K. Nickel ve U. Nies, “The use of ultrasound to accelerate the anaerobic digestion of sewage sludge”, *Water Sci. Technol.*, vol. 36, pp. 121–128, 1997.
- [99] M. V. Sivers ve G. Zacchi, “A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine”, *Bioresour. Technol.*, vol. 51, pp. 43–52, 1995.
- [100] G. Cao, N. Ren, A. Wang, D. J. Lee, W. Guo ve B. Liu, “Acid hydrolysis of corn stover for biohydrogen production using *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* W16”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 7182–7188, 2009.
- [101] A. B. Bjerre, A. B. Olesen, T. Fernqvist, A. Ploger ve A. S. Schmidt, “Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose”, *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 49, pp. 568–577, 1996.

- [102] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee ve M. Holtzapple, “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass”, *Bioresour. Technol.*, vol. 96, pp. 673–686, 2005.
- [103] P. Chairattananamonkorn, P. Penthamkeerati, A. Reungsang, Y. C. Lo, W. B. Lu ve J. S. Chang, “Production of biohydrogen from hydrolyzed bagasse with thermally preheated sludge”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 7612–7617, 2009.
- [104] N. Ren, A. Wang, L. Gao, L. Xin, D. J. Lee ve A. Su, “Bioaugmented hydrogen production from carboxymethyl cellulose and partially delignified corn stalks using isolated cultures”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5250–5255, 2008.
- [105] C. Li, H. H. P. Fang, “Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures”, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, pp.1–39, 2007.
- [106] D. Das ve T. N. Veziroglu, “Hydrogen production by biological processes: A survey of literature”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 13–28, 2001.
- [107] Kim, S.H., Shin, H.S., (2008). Effects of base-pretreatment on continuous enriched culture for hydrogen production from food waste. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 5266–5274.
- [108] J. H. Jo, C. O. Jeon, D. S. Lee ve J. M. Park, “Process stability and microbial community structure in anaerobic hydrogen-producing microflora from food waste containing kimchi”, *J. Biotechnol.*, vol. 131, pp. 300–308, 2007.
- [109] H. Zhu, W. Parker, R. Basnar, A. Proracki, P. Falletta ve M. Beland, “Buffer requirements for enhanced hydrogen production in acidogenic digestion of food wastes”, *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 5097–5102, 2009.
- [110] Y.T. Fan, G. S. Zhang, X. Y. Guo, Y. Xing ve M. H. Fan, “Biohydrogen-production from beer lees biomass by cow dung compost”, *Biomass Bioenergy*, vol. 30, pp. 493–496, 2006.
- [111] T. Noike, H. Takabatake, O. Mizuno ve M. Ohba, “Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 1367–1371, 2002.

- [112] H. Zhu, W. Parker, D. Conidi, R. Basnar ve P. Seto, “Eliminating methanogenic activity in hydrogen reactor to improve biogas production in a two-stage anaerobic digestion process co-digesting municipal food waste and sewage sludge”, *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 7086–7092, 2011.
- [113] M. H. Hwang, N. J. Jang, S. H. Hyun ve I. S. Kim, “Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: The role of pH”, *J. Biotechnol.*, vol. 111, pp. 297–309, 2004.
- [114] B. Zhang, L. L. Zhang, S. C. Zhang, H. Z. Shi ve W. M. Cai, “The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion”, *Environ. Technol.*, vol. 26, pp. 329–339, 2005.
- [115] G. Liu ve J. Shen, “Effects of culture and medium conditions on hydrogen production from starch using anaerobic bacteria”, *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 98, pp. 251–256, 2004.
- [116] S. Pattra, S. Sangyoka, M. Boonmee ve A. Reungsang, “Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by *Clostridium butyricum*”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 5256–5265, 2008.
- [117] H. Yokoi, A. Saitsu, H. Uchida, J. Hirose, S. Hayashi ve Y. Takasaki, “Microbial Hydrogen production from sweet potato starch residue”, *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 91, pp. 58–63, 2001.
- [118] T. Zhang, H. Liu ve H. H. P. Fang, “Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic conditions”, *J. Environ. Manag.*, vol. 69, pp. 149–156, 2003.
- [119] D. H. Kim, S. H. Kim, K. W. Jung, M. S. Kim ve H. S. Shin, “Effect of initial pH independent of operational pH on hydrogen fermentation of food waste”, *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 8646–8652, 2011.
- [120] X. M. Guo, E. Trably, E. Latrille, H. Carrere ve J. P. Steyer, “Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 10660–10673, 2010.
- [121] N. Q. Ren, J. Tang, B. F. Liu ve W. Q. Guo, “Biological hydrogen production in continuous stirred tank reactor systems with suspended and attached microbial growth”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 2807–2813, 2010.

- [122] O. Pakarinen, A. Lehtomaki ve J. Rintala, “Batch dark fermentative hydrogen production from grass silage: The effect of inoculum, pH, temperature and VS ratio”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 594–601, 2008.
- [123] H. S. Shin, J. H. Youn ve S. H. Kim, “Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermo- philic acidogenesis”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 1355–1363, 2004.
- [124] J. I. Horiuchi, T. Shimizu, K. Tada, T. Kanno ve M. Kobayashi, “Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control”, *Bioresour. Technol.*, vol. 82, pp. 209–213, 2002.
- [125] Y. Ueno, S. Haruta, M. Ishii ve Y. Igarashi, “Microbial community in anaerobic hydrogen-producing microflora enriched from sludge compost”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 57, pp. 555–562, 2001.
- [126] D. Li ve H. Chen, “Biological hydrogen production from steam-exploded straw by simultaneous saccharification and fermentation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 1742–1748, 2007.
- [127] J. J. Lay, K. S. Fan, J. I. Hwang, J. I. Chang ve P. C. Hsu, “Factors affecting hydrogen production from food wastes by Clostridium-rich composts” *J. Environ. Eng. ASCE*, vol. 131, pp. 595–602, 2005.
- [128] I. Valdez-Vazquez, M. T. Ponce-Noyola ve H. M. Poggi-Varaldo, “Nutrients related to spore germination improve H₂ production from heat-shock-treated consortia”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 4291–4295, 2009.
- [129] U. Zaher, R. Li, U. Jeppsson, J. P. Steyer ve S. Chen, “GISCOD: General integrated solid waste co-digestion model”, *Water Res.*, vol. 43, pp. 2717–2727, 2009.
- [130] Z. P. Zhang, K. Y. Show, J. H. Tay, D. T. Liang, D. J. Lee ve W. J. Jiang, “Effect of hydraulic retention time on biohydrogen production and anaerobic microbial community”, *Process Biochem.*, vol. 41, pp. 2118–2123, 2006.
- [131] H. S. Shin ve J. H. Youn, “Conversion of food waste into hydrogen by thermophilic acidogenesis”, *Biodegrad.*, vol. 16, pp. 33–44, 2005.

- [132] K. Y. Show, Z. P. Zhang, J. H. Tay, D. T. Liang, D. J. Lee ve N. Ren, “Critical assessment of anaerobic processes for continuous biohydrogen production from organic wastewater”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 13350–13355, 2010.
- [133] K. Vijayaraghavan, D. Ahmad ve M. K. B. Ibrahim, “Biohydrogen generation from jackfruit peel using anaerobic contact filter”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 569–579, 2006.
- [134] P. Kongjan ve I. Angelidaki, “Extreme thermophilic biohydrogen production from wheat straw hydrolysate using mixed culture fermentation: Effect of reactor configuration”, *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 7789–7796, 2010.
- [135] S. D. Chen, Y. C. Lo, K. S. Lee, T. I. Huang ve J. S. Chang, “Sequencing batch reactor enhances bacterial hydrolysis of starch promoting continuous biohydrogen production from starch feedstock”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 8549–8557, 2009.
- [136] S. Jayalakshmi, K. Joseph ve V. Sukumaran, “Bio hydrogen generation from kitchen waste in an inclined plug flow reactor”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 8854–8858, 2009.
- [137] Z. X. Lin, H. Huang, H. M. Zhang, L. Zhang, L. S. Yan ve J. W. Chen, “Ball milling pretreatment of corn stover for enhancing the efficiency of enzymatic hydrolysis”, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 162, pp. 1872–1880, 2010.
- [138] P. Gökfiliz, “Microbial support particle selection for hydrogen gas production in an immobilized reactor system by dark fermentation”, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2014.
- [139] B. Kırılı, “Continuous hydrogen production from waste materials in an up-flow packed bed reactor”, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2014.
- [140] F. Karaosmanoğlu, “Biohydrogen production from hydrolyzed waste wheat by continuous dark fermentation process containing novel support material”, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2015.
- [141] J. H. Park, H. C. Cheon, J. J. Yoon, H. D. Park ve S. H. Kim, “Optimization of batch dilute-acid hydrolysis for biohydrogen production from red algal biomass” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 6130–6136, 2013.

- [142] M. M. Bradford, “A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding”, *Anal Biochem.*, vol. 72, pp. 248-254, 1976.
- [143] Y. M. Yun, M. K. Lee, S. W. Im, A. Marone, E. Trably, S. R. Shin ve D. H. Kim, *Biohydrogen production from food waste: Current status, limitations, and future perspectives*, Bioresource technology, 2017.
- [144] M. V. Reddy, K. Chandrasekhar, S. V. Mohan, “Influence of carbohydrates and proteins concentration on fermentative hydrogen production using canteen based waste under acidophilic microenvironment”, *Journal of biotechnology*, vol. 155, no. 4, pp. 387-395, 2011.
- [145] M. R. Boni, S. Scaffoni ve L. Tuccinardi, “The influence of slaughterhouse waste on fermentative H₂ production from food waste: preliminary results”, *Waste management*, vol. 33, no. 6, pp. 1362-1371, 2013.
- [146] N. Genç, "Biohydrogen production from waste sludge", *Sigma*, vol. 28, pp. 235-248, 2010.
- [147] C. F. Chu, K. Q. Xu, Y. Y. Li ve Y. Inamori, “Hydrogen and methane potential based on the nature of food waste materials in a two-stage thermophilic fermentation process. International journal of hydrogen energy”, vol. 37, no. 14, pp. 10611-10618, 2012.
- [148] I. Ntaikou, G. Antonopoulou ve G. Lyberatos, “Biohydrogen production from biomass and wastes via dark fermentation: A Review”, *Waste Biomass Valor*, vol. 1, pp. 21–39, 2010.

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mustafa Gümüş
Doğum Yeri : Adıyaman
Doğum Tarihi :1980
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : mg-02@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Adıyaman Lisesi/1996
Üniversite : Selçuk Üniversitesi/Kimya/2001
Yüksek Lisans : 1) Harran Üniversitesi/Kimya Anabilim Dalı/2008
: 2) Adıyaman Üniversitesi/Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı/2018
Doktora :Harran Üniversitesi/Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı/(devam ediyor)

Yayınlar

- 1) H. Türkmen, S. Yılmaztekin, M. Emül ve M. Gümüş, “Glokom tedavisinde kullanılan yeni karbonik anhidraz inhibitörleri sentezi ve biyolojik aktivitelerinin (invitro) incelenmesi”, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi Bildiriler Kitabı*, Kuşadası, Aydın,2005, pp. 846.
- 2) H. Türkmenler, R. Can ve M. Gümüş, “Biyokütle Kaynağı Olarak Sera Atıklarının Değerlendirilmesi”, *VIII. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, Adana, 2015, pp. 277-280.