



Atık Meyve Karışımından Hidrojen Gazı Üretimi

Program Kodu: 1003

Proje No: 113M994

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Hidayet ARGUN

NİSAN 2016
DENİZLİ



ÖNSÖZ

TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu tarafından **113M994** numaralı proje ile desteklenen bu çalışmada meyve atığı karışımından karanlık fermentasyon ve elektrohüroliz ile hidrojen gazı üretimi çalışılmıştır. Atık şeftali posasının ham madde olarak kullanıldığı projede kesikli deneylerde hidrojen üretim verimi ve hızını maksimize eden şartların tespit edilmesinden sonra pilot ölçekli reaktörde hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Literatürde atık şeftali posasından bu yaklaşım ile hidrojen üretimi ile ilgili herhangi bir yayın bulunmadığı için çalışmadan elde edilen sonuçlar özgün katkılar sunmuştur. Ayrıca küçük ölçekli kesikli deney sonuçlarının pilot ölçekli reaktör işletiminde hidrojen üretimi için denenmesi bu alanda önemli bilgi ve tecrübe birikiminin elde edilmesini sağlamıştır.



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	1
3. GEREÇ VE YÖNTEM	7
3.1 Mikroorganizma	7
3.2 Atık Şeftali Posası	8
3.3 Deneysel Çalışmalar	9
3.3.1 Atığın Ön İşlenmesi	9
3.3.2 Karanlık Fermentasyon	9
3.3.3 Elektrohizroliz	10
3.3.4 Pilot Ölçekli Reaktör Deneyleri	11
3.4 Analitik Yöntemler	12
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	14
4.1 Atığın Ön İşlenmesi	14
4.2 Karanlık Fermentasyon	15
4.2.1 En uygun meyve atığının hidrojen üretimi için belirlenmesi	15
4.2.2 Atık içerisindeki doğal mikroorganizmalar yardımıyla hidrojen gazı üretimi	17
4.2.2.1 Başlangıç substrat konsantrasyonunun hidrojen üretimine etkisi	17
4.2.2.2 C/N/P oranının etkisi	21
4.2.3 Dışarıdan aşı ilavesi yapılarak hidrojen gazı üretimi	33
4.2.3.1 Başlangıç biyokütle konsantrasyonunun etkisi	33
4.2.3.2 Başlangıç substrat konsantrasyonunun etkisi	37
4.2.3.3 C/N/P oranının etkisi	42
4.3 Elektrohizroliz	53
4.3.1 Elektrohizrolizde uygulanan voltajın etkisi	53
4.3.2 Başlangıç TOC konsantrasyonunun etkisi	61
4.3.3 Sıcaklığının etkisi	70



4.4 Pilot Ölçekte Uygulamalar	77
4.4.1 Pilot ölçekli reaktörde elektroliz ile hidrojen üretimi için elektrot seçimi	77
4.4.1.1 Karanlık Fermentasyon	77
4.4.1.2 Elektrolizde elektrot seçimi	79
4.4.2 Pilot ölçekli reaktörde Al-levha elektrot yüzey alanının etkisi	83
4.4.2.1 Karanlık Fermentasyon	83
4.4.2.2 Elektrolizde Alüminyum elektrot yüzey alanı seçimi	84
4.4.3 Pilot ölçekli reaktörde atık şeftali posasından hidrojen üretimi	89
4.4.3.1 Karanlık Fermentasyon	89
4.4.3.2 Elektroliz	91
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	94
6. KAYNAKLAR	98

TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Atık şeftali posası kompozisyonu

Tablo 2. Farklı meyve atıklarının içeriğine ait bilgiler

Tablo 3. Farklı meyve atıklarından hidrojen üretimi sonucunda elde edilen verim ve Gompertz sabitleri

Tablo 4. Deney başlangıcı ve sonundaki substrat, toplam uçucu yağ asiti (TVFA) ve KOİ konsantrasyonları

Tablo 5. Farklı başlangıç substrat konsantrasyonları (gKM/L) için Gompertz katsayıları (V_0 : 90 mL)

Tablo 6. Box-Behnken istatistiksel deney tasarım değerleri ve sonuçları tablosu

Tablo 7. Hidrojen üretim verimine ait varyans analiz (ANOVA) tablosu

Tablo 8. Hidrojen üretim hızına ait varyans analiz (ANOVA) tablosu

Tablo 9. Farklı biyokütle konsantrasyonları için Gompertz eşitliği katsayıları

Tablo 10. Biyokütle deneyi başlangıç ve sonundaki TOC ve TVFA konsantrasyonları

Tablo 11. Farklı başlangıç substrat konsantrasyonları (gKM/L) için Gompertz katsayıları (V_0 : 150 mL)

Tablo 12. Deney başlangıcı ve sonundaki substrat, toplam uçucu yağ asiti (TVFA), TOC konsantrasyonları ile deney sonu TOC yüzdeleri

Tablo 13. Box-Behnken istatistiksel deney tasarım değerleri ve sonuçları tablosu

Tablo 14. Hidrojen üretim verimine ait varyans analiz (ANOVA) tablosu

Tablo 15. Hidrojen üretim hızına (HÜH) ait varyans analiz (ANOVA) tablosu

Tablo 16. Farklı TOC konsantrasyonları için hidrojen üretim performanslarının karşılaştırılması

Tablo 17. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen üretim performanslarının karşılaştırılması

Tablo 18. Farklı Alüminyum elektrotların kullanıldığı deneylere ait hidrojen üretim performanslarının karşılaştırılması

Tablo 19. Farklı Alüminyum elektrot yüzey alanları için hidrojen üretim performanslarının karşılaştırılması

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Pilot ölçekli reaktör düzeneği.

Şekil 2. Farklı meyve atıklarından elde edilen kümülatif hidrojen hacimlerinin zamana göre değişimi

Şekil 3. Farklı başlangıç substrat konsantrasyonları (g KM/L) için kümülatif hidrojen (mL) üretiminin zamana göre değişimi (▲) 3.42, (Δ) 17.08, (○) 34.16, (■) 51.24, (◆) 68.32, (●) 102.48, (◇) 170.80

Şekil 4. Hidrojen (■) ve toplam uçucu yağ asidi-TVFA (□) üretim verimlerinin farklı başlangıç substrat konsantrasyonlarına göre değişimi

Şekil 5. Hidrojen üretim hızının (HÜH) farklı başlangıç substrat konsantrasyonlarına göre değişimi

Şekil 6. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g KOİ) C/N oranına göre değişimi

Şekil 7. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g KOİ) C/P oranına göre değişimi

Şekil 8. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g KOİ) C/N ve C/P oranlarına göre değişimi

Şekil 9. Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/N oranına göre değişimi

Şekil 10. Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/P oranına göre değişimi

Şekil 11. Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/N ve C/P oranlarına göre değişimi

Şekil 12. Kümülatif hidrojen gazı hacminin farklı biyokütle konsantrasyonları (g/L) için zamana göre değişimi (◆) 0.0, (◇) 1.0, (Δ) 2.0, (▲) 3.0, (○) 4.0, (●) 5.0

Şekil 13. HÜH değerinin başlangıç biyokütle konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 14. Hidrojen üretim (mLH₂/g TOC) ile TVFA üretim (mgTVFA/g TOC) verimlerinin biyokütle konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 15. Farklı başlangıç substrat konsantrasyonları (g KM/L) için kümülatif hidrojen (mL) hacminin zamana göre değişimi (□) 8.35, (◇) 14.78, (◆) 24.57, (■) 36.66, (Δ) 52.12, (●) 89.08, (○) 101.98

Şekil 16. Hidrojen üretim hızının (HÜH) farklı başlangıç substrat konsantrasyonlarına göre değişimi

Şekil 17. Hidrojen (◆) ve toplam uçucu yağ asidi-TVFA (□) üretim verimlerinin farklı başlangıç substrat konsantrasyonlarına göre değişimi

Şekil 18. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g TOC) C/N oranına göre değişimi

Şekil 19. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g TOC) C/P oranına göre değişimi

- Şekil 20. Hidrojen üretim veriminin ($\text{mLH}_2/\text{g TOC}$) C/N ve C/P oranlarına göre değişimi
- Şekil 21. Hidrojen üretim hızının (HÜH , mLH_2/saat) C/N oranına göre değişimi
- Şekil 22. Hidrojen üretim hızının (HÜH , mLH_2/saat) C/P oranına göre değişimi
- Şekil 23. Hidrojen üretim hızının (HÜH , mLH_2/saat) C/N ve C/P oranlarına göre değişimi
- Şekil 24. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 1 V gerilim altında zamana göre değişimi
- Şekil 25. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 2.5 V gerilim altında zamana göre değişimi
- Şekil 26. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 5 V gerilim altında zamana göre değişimi
- Şekil 27. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 7.5 V gerilim altında zamana göre değişimi
- Şekil 28. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 10 V gerilim altında zamana göre değişimi
- Şekil 29. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 15 V gerilim altında zamana göre değişimi
- Şekil 30. Hidrojen üretim verimi ($\text{mLH}_2/\text{g TOC}$) ve hızının (mLH_2/saat) uygulanan gerilime göre değişimi
- Şekil 31. Enerji dönüşüm verimi (η) ve TOC giderim veriminin (%) uygulanan gerilime göre değişimi
- Şekil 32. Kümülatif hidrojen hacmi (mL) ile TVFA giderim veriminin (%) uygulanan gerilime göre değişimi
- Şekil 33. Deney sonu pH değerinin uygulanan gerilime göre değişimi
- Şekil 34. Deney sonu iletkenlik değerinin uygulanan gerilime göre değişimi
- Şekil 35. Farklı TOC konsantrasyonları (g/L) için kümülatif hidrojen (mL) hacminin zamana göre değişimi (Δ) su, (●) 1.75 gTOC/L, (o) 3.5 gTOC/L, (▲) 7.0 gTOC/L, (◇) 10.0 gTOC/L, (◆) 14.0 gTOC/L
- Şekil 36. 1.75 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen (Δ) su, (□) numune ve TOC konsantrasyonunun (■) zamana göre değişimi
- Şekil 37. 3.5 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen (Δ) su, (□) numune ve TOC konsantrasyonunun (■) zamana göre değişimi
- Şekil 38. 7.0 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen (Δ) su, (□) numune ve TOC konsantrasyonunun (■) zamana göre değişimi

Şekil 39. 10.0 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen (Δ) su, (\square) numune ve TOC konsantrasyonunun (\blacksquare) zamana göre değişimi

Şekil 40. 14.0 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen (Δ) su, (\square) numune ve TOC konsantrasyonunun (\blacksquare) zamana göre değişimi

Şekil 41. Hidrojen üretim verimiyle (\blacklozenge), hidrojen üretim hızının (HÜH) başlangıç TOC konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 42. Farklı TOC konsantrasyonları için deney sonu pH ve iletkenlik değerleri

Şekil 43. Kümülatif hidrojen hacminin (mL) farklı sıcaklıklar (\circ) 4, (\bullet) 20, (\square) 37 ve (\blacklozenge) 50 °C, için zamana göre değişimi

Şekil 44. 4°C için kümülatif hidrojen, mL (Δ : su, \square : numune) ve TOC konsantrasyonunun, g/L (\blacksquare) zamana göre değişimi

Şekil 45. 20°C için kümülatif hidrojen, mL (Δ : su, \square : numune) ve TOC konsantrasyonunun, g/L (\blacksquare) zamana göre değişimi

Şekil 46. 37 °C için kümülatif hidrojen, mL (Δ : su, \square : numune) ve TOC konsantrasyonunun, g/L (\blacksquare) zamana göre değişimi

Şekil 47. 50 °C için kümülatif hidrojen, mL (Δ : su, \square : numune) ve TOC konsantrasyonunun, g/L (\blacksquare) zamana göre değişimi

Şekil 48. Hidrojen üretim verimiyle (\blacklozenge), hidrojen üretim hızının (HÜH) sıcaklığa göre değişimi

Şekil 49. Farklı sıcaklık değerleri için deney sonu pH ve iletkenlik değerleri

Şekil 50. Pilot ölçekli reaktör karanlık fermentasyon deneyinde kümülatif H_2 (\blacktriangle), KO_2 (\diamond), TVFA (\circ) ve glikoz (\square) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 51. Al-hasır elektrotun kullanıldığı deneye ait kümülatif H_2 (\blacktriangle), KO_2 (\bullet) ve TVFA (\blacksquare) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 52. Al-levha elektrotun kullanıldığı deneye ait kümülatif H_2 (\blacktriangle), KO_2 (\bullet) ve TVFA (\blacksquare) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 53. Al-çubuk elektrotun kullanıldığı deneye ait kümülatif H_2 (\blacktriangle), KO_2 (\bullet) ve TVFA (\blacksquare) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 54. Pilot ölçekli reaktör karanlık fermentasyon deneyinde kümülatif H_2 (\blacktriangle), KO_2 (\diamond), TVFA (\circ), glikoz (\square) ve biyokütle (\diamond) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 55. 150 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı deneye ait kümülatif H_2 (\blacktriangle), KO_2 (\bullet) ve TVFA (\blacksquare) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 56. 450 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı deneye ait kümülatif H_2 (\blacktriangle), KO_2 (\bullet) ve TVFA (\blacksquare) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 57. 950 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ (▲), KOİ (●) ve TVFA (■) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 58. 1450 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ (▲), KOİ (●) ve TVFA (■) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 59. Pilot ölçekli reaktörde aşısız atık şeftali posasından KF ile hidrojen üretiminde, kümülatif H₂ hacmi (▲), TOC (◇), TVFA (o) ve glikoz (□) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 60. Pilot ölçekli reaktörde aşılı atık şeftali posasından KF ile hidrojen üretiminde, kümülatif H₂ hacmi (▲), TOC (◇), TVFA (o) ve glikoz (□) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 61. Pilot ölçekli reaktörde aşısız KF çıkış suyundan EH ile hidrojen üretiminde kümülatif H₂ hacmi (▲), TOC (◇), TVFA (o) konsantrasyonu ile (x) pH'nın zamana göre değişimi

Şekil 62. Pilot ölçekli reaktörde aşılı KF çıkış suyundan EH ile hidrojen üretiminde kümülatif H₂ hacmi (▲), TOC (◇), TVFA (o) konsantrasyonu ile (x) pH'nın zamana göre değişimi

ÖZET

Bu projenin amacı ülkemizin enerjide dışa bağımlılığının azaltılmasına katkıda bulunarak, verimli hidrojen (H_2) üretim prosesi geliştirmek, bunun için yerli ve yenilenebilir kaynaklarımızı değerlendirmek olmuştur. Bu amaçla ülkemizde bol miktarda oluşan, meyve atıklarından yüksek saflıkta H_2 gazı üretebilen, düşük maliyetli, işletimi kolay, yüksek hız ve verimde çalışabilen bir prosesin geliştirilmesi planlanmıştır.

Projede meyve atığından H_2 üretimi için dört basamaklı bir proses yaklaşımı uygulanmıştır. İlk basamak meyve atığı karışımının ön işlenmesi, ikinci basamak şeker çözeltisinden mikroorganizma aşısız ve aşılı karanlık fermentasyon (KF) ile H_2 gazı üretimi, üçüncü basamak KF çıkış suyundan Elektroliz (EH) ile H_2 üretimi ve dördüncü basamak ise en uygun H_2 üretim şartlarında pilot ölçekli reaktörde H_2 üretiminden oluşmaktadır. Literatürde KF ve EH proseslerinin birlikte kullanımıyla meyve atığından H_2 üretimi rapor eden çalışma bulunmadığı için elde edilen sonuçlar özgün katkılar sağlamıştır. Deneyler kesikli işletme koşullarında iki adet yüksek lisans öğrencisi tarafından, proje yürütücüsünün denetiminde yapılmıştır. Projede farklı meyve atıklarından hidrojen üretim potansiyellerinin kıyaslanmasının ardından atık şeftali posasından (AŞP) H_2 üretimine karar verilmiş ve çalışmalar AŞP üzerinden yürütülmüştür. Buna göre kesikli deneylerde KF'da en verimli H_2 gazı üretimi (2087.62 mL H_2 /g TOC verim ve 70.65 mL H_2 /saat) Pakmaya çamurunun aşısı olarak kullanıldığı deneylerde en uygun başlangıç substrat ve biyokütle konsantrasyonları ile C/N/P oranının sırasıyla 36.66 g KM/L, 3 g/L ve 100/1.28/3.39 olduğu koşullarda elde edilmiştir. KF çıkış suyundan EH ile en verimli H_2 gazı üretimi ise (Verim: 11958.25 mL H_2 /g TOC, hız: 69.93 mL H_2 /saat ve H_2 yüzdesi: 96.81) 7.5 V gerilim, 50 °C ve 14.0 g/L başlangıç TOC konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu şartlar altında işletilen KF-EH deneyleri sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi hedeflenen < %6'nın altına düşmüştür. Pilot ölçekli reaktörün optimum KF ve EH şartlarında işletilmesiyle toplamda 2766 mL H_2 /g KOİ ve 50 mL H_2 /saat üzerinde, %100'lük H_2 gazı üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak bu proseste %6'nın altında TOC giderimine ulaşamamıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektroliz, Karanlık Fermentasyon, Hidrojen üretimi, Meyve atığı, Atık şeftali posası, pilot ölçekli reaktor

ABSTRACT

The aim of this project was to develop an efficient hydrogen production process by evaluating Turkey's renewable energy sources in order to decrease the foreign dependency in energy. In this context it was aimed to plan a hydrogen production process, from abundant found fruit wastes, that can produce high purity hydrogen gas under low costs, basic operation conditions, high yields and rates.

Hydrogen production from fruit waste was accomplished in four steps. The first step covered the the pretreatment of the fruit waste, secondly dark fermentation (DF) from sugar solution by self-fermentation and external inoculation was investigated, the third step covered H₂ production by electrohydrolysis (EH) and the fourth step was on H₂ production at most convenient DF and EH conditions in a pilot scale reactor. There are no literature studies reporting on H₂ production from fruit wastes by DF followed by EH, therefore the results of this study provided novel results. Experiments were performed by two master of science students under the supervision of the project leader. Waste peach pulp (WPP) was selected as a substrate after a comparison of H₂ production potential of different fruit wastes. Most effective H₂ gas production (Yield: 2087.62 mLH₂/g TOC and Rate: 70.65 mLH₂/h) was obtained with the inoculation of Pakmaya sludge at C/N/P ratio of 100/1.28/3.39, initial WPP and biomass concentrations of 36.66 g KM/L and 3 g/L, respectively. Most effective H₂ production in EH (Yield: 11958.25 mLH₂/g TOC, Rate: 69.93 mLH₂/h ve H₂ percentage: 96.81) was obtained at 7.5 V DC, 50 °C and 14.0 g /L initial TOC concentration. The TOC percentage of the dried effluent after the DF-EH process was less than 6% TOC. It was possible to produce %100 of H₂ with the pilot reactor under optimal DF and EH conditions. The H₂ yield and rate were more than 2766 mLH₂/g COD ve 50 mLH₂/h, however it was not possible to reach a final TOC percentage less than 6%.

Keywords: Electrohydrolysis, dark fermentation, hydrogen production, fruit waste, waste peach pulp, pilot scale reactor



1. GİRİŞ

Dünyada enerji eldesi için hidrojen gazı kullanımının, önümüzdeki 30 yıl içerisinde hızla yaygınlaşması beklenmektedir. Zira hidrojen gazının; yüksek enerji içermesi, yakılması sonucu sera gazı emisyonlarına neden olmayışı ve yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilmesi bu gazı fosil yakıtlara alternatif bir aday olarak öne çıkartmaktadır. Özellikle fosil yakıtlara ciddi bağımlılığı bulunan ülkemiz için hidrojen gazının yerli kaynaklarımızdan üretimi büyük önem taşımaktadır. Türkiye'nin zengin coğrafyası ve ılıman iklimi ülkemizde bol miktarda meyve sebze üretimine imkân vermekte ve heryıl tarım ve yerleşim kaynaklı olmak üzere milyonlarca ton tarımsal atık oluşmaktadır. Karbonhidrat açısından zengin olan meyve atıklarının hidrojen üretimi için değerlendirilmesi atık bertarafının yanında temiz enerji eldesi açısından önemli bir potansiyel sunmaktadır. Ülkemizde her yıl meyve-sebze atığı kökenli yaklaşık 670000 ton H₂ gazı rezervi oluşmaktadır. Bu yakıt ne yazık ki meyve-sebze atıklarının çöp depolama sahalarına gömülmesiyle ziyan olmaktadır. İsrafin dışında, meyve-sebze atıklarının gömülerek bertarafı birçok çevresel problemi de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle Türkiye enerjide dışa bağımlılığın azaltılması ve organik kökenli atıkların bertarafı için stratejik hedefler koymuştur. Proje konusu, bu hedeflere ulaşılmasına hizmet edebilmek amacıyla seçilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Enerji, insanoğlunun vazgeçilmez temel ihtiyaçlarından birisidir. Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmakta olup, bir insanın yaşamı boyunca ortalama 190.000 m³ doğal gaz, 280 m³ petrol ve 200 ton kömür tüketimine neden olduğu tespit edilmiştir (Minerals Education Coalition 2013). Dünya nüfusunun hızla artması beraberinde enerji ihtiyacının da artmasına, fosil yakıtların hızla tükenmesine ve bu yakıtların kullanımı sonucu atmosfere sera gazlarının salınımına neden olmaktadır. Ayrıca fosil yakıt kaynaklarının sadece belirli ülkelerin tekelinde olması, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasını zorunlu kılmıştır (Argun vd. 2008).

Ülkemizin enerji ihtiyacı yılda yaklaşık 110 milyon ton petrol eşdeğeri civarında olup bunun %70-75'i ithal edilmektedir (Akpınar vd. 2011). Yıllık %6'lık büyüme hızı ile sürekli artan enerji ihtiyacımızın karşılanabilmesi için önümüzdeki on yıl içerisinde 130 milyar dolarlık yatırımın yapılması öngörülmektedir (Erdem 2010). Türkiye bu enerji ihtiyacını karşılayabilmek için çeşitli stratejiler geliştirmektedir. Bunlar arasında; yerli kömür madenlerinin daha etkin kullanımı, enerji verimliliğinin artırılması ve kayıpların azaltılması, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının



arttırılması ve hatta nükleer enerji santrallerinin kurulması bulunmaktadır. Türkiye'nin toplam yenilenebilir enerji üretimi kapasitesi (Rüzgar, güneş, biyokütle, hidro, jeotermal) 495 TWh olup, bu miktar 2008 yılı toplam elektrik enerjisi ihtiyacının iki buçuk katına eşittir (Erdem 2010). Halihazırda yenilenebilir enerji kapasitesinin %10'unu değerlendirebilen Türkiye bunu 2020 yılında %20'ye çıkartmayı hedeflemiştir (Oksay vd. 2011). TÜBİTAK, ülkemizin enerjide dışa bağımlılığını azaltmak, yerli ve yenilenebilir kaynaklarımızı enerji üretimi için değerlendirebilmek amacıyla birçok çağrıya çıkmaktadır. Bunlardan bir tanesi de hidrojen üretimine yönelik olarak gündeme getirilen mevcut çağrı programıdır. Proje önerisinde, ülkemizde bol miktarda yenilenebilir şekilde üretilen meyve atığı karışımından, yüksek saflıkta ve verimlilikte, düşük maliyet ve basit işletim koşullarında hidrojen gazı üretimi sağlayacak bir prosesin geliştirilmesi planlanarak çağrı programı hedeflerine ulaşılmasına katkı sağlaması amaçlanmıştır. Bunların dışında, atık bertarafının da hedeflenmiş olması Türkiye'nin katı atıkların bertarafı konusunda koyduğu hedeflere ulaşmasında yarar sağlayacağı düşünülmüştür.

Yıllık 197 TWh üretimiyle biyokütle, ülkemiz yenilenebilir enerji kaynakları arasında en büyük potansiyele sahip olmakla birlikte enerji üretimi için yeterli şekilde değerlendirilememektedir (Erdem 2010). Buna verilecek en iyi örneklerden birisi Türkiye'deki meyve sebze atıklarının durumudur. Meyve sebze atıkları ülkemizde oluşan yıllık 25 milyon ton çöpün yaklaşık % 61'ini oluşturmakta olup bunun sadece % 0.8'i kompost üretimi için değerlendirilmektedir (Doğan 2008; Türkiye İstatistik Kurumu 2012). Geriye kalan kısım deponi sahalarına gömülerek ziyan olmaktadır. İsrafın dışında, bu tür atıkların deponilerde doğrudan bertarafı AB direktifine (European Union 2016a, 2016b) göre yasaklanmış olup ülkemizde 26.03.2010 tarihli "ATIKLARIN DÜZENLİ DEPOLANMASINA DAİR YÖNETMELİK" gereği onbeş yıl içerisinde kademeli olarak %65 oranında azaltılması hedeflenmiştir (Resmi Gazete 2016). Buna göre deponide bertaraf edilecek organik içerikli atığın toplam organik karbon (TOC) değerinin %6'nın altına düşürülmesi istenmektedir (Environment Agency 2016). Bu nedenle yüksek şeker içeriğine sahip meyve-sebze atıklarının hidrojen gazı (H₂) üretimi için değerlendirilmesi, atık bertarafının yanında enerji üretimi için büyük bir fırsat sunmaktadır. Meyve içerisindeki hazır kullanılabilir şeker ve su miktarı sebzeğe göre daha fazla olduğu için H₂ üretimi için değerlendirilmesi daha avantajlıdır. Türkiye meyve üretiminde dünyada sayılı ülkeler arasında olup, ülkemizde yaklaşık 32 meyve türü yetiştirilmektedir (Canan 2008). Bunlar arasında en çok üretilen meyveler sırayla 4.3, 2.7 ve 1.7 milyon ton ile üzüm, elma ve portakaldır (Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division 2013). Ülkemizde meyve; taze olarak tüketildiği gibi, meyve suyu, reçel, marmelat, tatlandırıcı yapımında da

değerlendirilmektedir. Meyvelerin kompozisyonu türden türe ve olgunluk derecesine göre farklılık göstermekte olup, meyve atıkları genel olarak evlerden, gıda endüstrisinden, pazar ve hallerden ayrıca tarımsal alanlardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, meyve endüstrisi atıksuları ciddi miktarda meyve atığı içermektedir. Meyve atıkları temel olarak kabuk, çekirdek, meyve posası ve kirden (taş, toprak, çamur vb.) oluşur. Bunların yapısında ise su, bitkisel lif, karbonhidratlar, çeşitli mineraller ve mikroorganizmalar bulunur (Indian Envis Centre by the Ministry of Environment and Forest 2016). Yaş meyve atıkları su içeriği açısından daha zengin olup, kurutulmuş meyveler içerisindeki karbonhidrat miktarı çok daha yüksektir. Örneğin % 81 oranında su ve %18 karbonhidrattan oluşan yaş üzüm kurutulduğunda su yüzdesi %15'e düşerken karbonhidrat yüzdesi % 80'lere çıkmaktadır. Taze incir kurutulduğunda ise karbonhidrat yüzdesi 19'dan 64'e yükselmektedir (United States Department of Agriculture Agricultural Research Service 2016). Yukarıdaki verilere göre yaklaşık bir hesap yapıldığında ülkemizde oluşan 15 milyon ton meyve-sebze atığının 10 milyon tonunun şeker içerdiği varsayılırsa sadece meyve sebze atığı kökenli yaklaşık yılda 670000 ton H₂ rezervinin oluştuğu söylenebilir. Bu tür atıklardan metan gazı gibi yakıtlarında üretilmesi mümkündür ancak, H₂'nin metan gazından kütlece yaklaşık üç kat daha fazla enerji içermesi, yakılması sonucunda sadece su buharı oluşturması, atmosfere salındığında sera gazı etkisinin oluşmaması, doğrudan yakıt hücrelerinde elektrik üretimi için kullanılabilmesi ve geleceğin enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmesi, H₂ üretimini cazip hale getirmektedir. H₂, doğada en çok bulunan elementlerden biri olmasına rağmen, serbest, hazır kullanılabilir H₂ gazı olarak bulunmamaktadır. Bu nedenle H₂'in uygun teknolojiyle açığa çıkartılması gerekir.

Günümüzde H₂; en çok fosil kökenli doğalgazın buharla reformasyonu ile yüksek enerji ve karmaşık işletme koşulları altında üretilmektedir (Argun vd. 2008). Alternatif olarak, H₂'i ılımlı koşullarda (25 °C, 1 atm) mikrobiyal yollar ile üretmekte mümkündür ancak bu yöntemler henüz geleneksel H₂ üretim metodlarıyla (elektroliz, biyokütlenin pirolizi vb.) rekabet edecek düzeyde değildir (Öztekin vd. 2008). Mikrobiyal H₂ üretiminin en büyük dezavantajı, H₂ üretim verimi ve hızının düşük olması bu nedenle büyük hacimli reaktör gerektirmesidir (Argun vd. 2011). Başlıca mikrobiyal H₂ üretim metodları; algler yardımıyla suyun fotolizi, karbohidratların karanlık fermentasyonu (KF) ile organik asitlerin aydınlık fermentasyonu olarak özetlenebilir (Kapdan vd. 2005). En temiz H₂ üretimi alglerin suyu fotoliziyle gerçekleşmesine rağmen, H₂ gazıyla birlikte oluşan oksijen, H₂ üretiminde rol oynayan hidrogenaz enzimleri üzerinde inhibisyona neden olmaktadır (Das vd. 2001). Karbohidratlardan KF ile H₂ üretimi alglerle H₂ üretimine göre daha hızlı olmasına rağmen

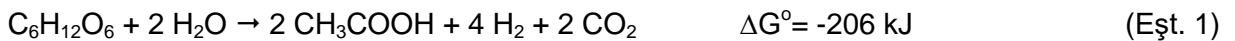
fermentasyon sonucu oluşan organik asitler içerisindeki hidrojen iyonları açığa çıkartılamayıp bağlı kalmaktadır (Argun vd. 2011). Söz konusu organik asitler içerisindeki hidrojen, çok sıkı işletme şartları gerektiren aydınlık fermentasyon ile açığa çıkartılabilmektedir (Chen vd. 2010). Teorik olarak 1 mol glukozdan 12 mol H₂ gazı, karanlık ve aydınlık fermentasyonun ardışık veya birleştirilmesi ile üretilebilir (Manish vd. 2008). Bu kombine proseste 4 mol H₂, *Clostridium sp.* gibi anaerobik bakteriler tarafından KF ile glukozdan üretilirken geriye kalan 8 mol H₂ gazı KF çıkış suyunda oluşan organik asitlerin *Rhodobacteraceae* familyasından bazı foto-heterotrofik bakterilerin aydınlık fermentasyonundan sağlanır (Guwy vd. 2011). Bugüne kadar yapılan kombine çalışmalarda elde edilen en yüksek H₂ üretim verimi 7 molH₂/mol glikoz civarında olup (Yokoi vd. 2002), çok yavaş gerçekleşen aydınlık fermentasyon basamağı için; amonyak uzaklaştırma, ışık gereksinimi, substrat santrifüjlenmesi ve seyreltilmesi gibi ön işlem basamaklarının olması bu prosesin kullanımını zorlaştırmaktadır.

Son yıllarda aydınlık fermentasyon basamağının yerine kullanılabilen elektrohizoliz prosesi (EH) geliştirilmiştir (Tuna vd. 2009). KF çıkış suyuna doğrusal elektrik akımı verilerek organik asitlerden H₂ gazı üretimi temeline dayanan bu proses, kolay işletim şartlarında çalıştırılabilmesi, mikrobiyal aktiviteye gerek bulundurmaması, yüksek verim ve hızda hidrojen üretimi sağlaması nedeniyle tercih edilmekte ve üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Glikozdan H₂ üretiminin ekonomik açıdan uygun sayılabilmesi için H₂ üretim veriminin 8 molH₂/mol glikoz üzerinde olması gerekmektedir (Chen vd. 2010). Bu verime kombine fermentasyon sistemleriyle ulaşılamamıştır. Ancak, selülozun KF ve elektrohizogenesis prosesine tabi tutulmasıyla, yaklaşık 9 molH₂/mol glikoz rapor edilmiştir (Lalauette vd. 2009). Bu çalışma proton değişim membranı (PEM) ile ayrılan çift odacıklı mikrobiyal elektroliz hücresinde saf selüloz kullanılarak yapılmış olup, pratik açıdan kullanılabilirliği düşüktür. Bu nedenle elektrohizoliz prosesinin tek reaktörde, membran gerektirmeyen koşullarda yapılması daha fazla avantajlar sunmaktadır. Özetle H₂ üretiminin uygulanabilir olabilmesinde ham maddenin yenilenebilir ve düşük maliyette olması, kullanılacak prosesin yüksek verim ve hızda ayrıca yüksek saflıkta H₂ gazını basit işletme koşulları altında gerçekleştirebilmesine bağlıdır. Mevcut literatür incelendiğinde bu şartların atık maddelerden kombine KF ve EH ile gerçekleştirilebileceği görülmektedir. Son beş yılda, KF çıkış suyu (Tuna vd. 2009), peynir altı atıksuyu (Kargı vd. 2012a, 2012b, 2012c), çöp sızıntı suyu (Kargı vd. 2011a), zeytin karasuyu (Kargı vd. 2011b), arıtma çamuru (Kargı vd. 2011c) ve sirke endüstrisi atıksuyuna (Kargı vd. 2013a, 2013b, 2013c) doğrusal elektrik akımı verilerek EH ile H₂ üretimi çalışılmış, % 100'a yakın H₂ üretimleri rapor edilmiştir. Meyve

atıklarından kombine KF ve EH prosesiyle H₂ üretimi konusunda yayın bulunmamakla birlikte sadece KF'a ait çalışmalar vardır.

Tenca ve arkadaşları domuz gübresi ve meyve-sebze atığını kütlece 35/65 oranında karıştırarak KF'a tabi tutmuşlar, 40.6 mLH₂/saat hızında ve 126 mLH₂/gUKM verimde H₂ üretimi rapor etmişlerdir (Tenca vd. 2011). Bir başka çalışmada elma konsantresine nehirden izole edilen mikroorganizmalar aşılansarak KF yapılmış, 12 mLH₂/gTKM.saat hız ve 134 mLH₂/gTKM verimde H₂ üretimi elde edilmiştir (Wang vd. 2010). Hwang ve arkadaşları olgun meyve karışımına (elma, armut, üzüm karışımı) anaerobik çamur aşılıyarak 4463 mLH₂/L hız ve 2.2 molH₂/mol glikoz verimde H₂ üretimine ulaşmışlardır (Hwang vd. 2011). Pazardan toplanılan sebze atıkları evsel atıksu ile karıştırılarak 4.8 kg KOİ/m³ substrat yüklemesine KF ile 25.8 mLH₂/kgKOİ verimde H₂ üretimi gerçekleştirilmiştir (Mohanakrishna vd. 2010a). Aynı çalışma grubu sebze atığı karışımını 70.4 kg KOİ/m³.gün, yükleme hızında ardaşık kesikli işletilen reaktöre uygulayarak KF ile 10.55 mLH₂/saat hızında H₂ üretimi rapor etmiştir (Mohanakrishna vd. 2010b). Görüldüğü gibi literatürde KF için farklı meyve-sebze atık ve aşı kültürleri kullanılarak farklı hız ve verimlerde H₂ üretimlerine ulaşılmıştır. Atık kompozisyonunun farklı karbon kaynakları içermesi nedeniyle substrat yükleme değerleri ve H₂ oluşum verimleri KOİ (Kimyasal oksijen ihtiyacı), TKM (Toplam Katı Madde) veya UKM (Uçucu katı madde) cinsinden ifade edilmiştir.

Konsantre miktarda karbonhidrat içeren meyve atıklarının H₂ üretimi için değerlendirilmesinde karbonhidratların kolay (glukoz, sükroz, maltoz vb.) veya zor paçalanabilir (selüloz, hemiselüloz vb.) olması KF hızı açısından önem taşır. Bu nedenle KF öncesi mikrobiyal olarak kolay paçalanabilir şekerlerin eldesi önem arz eder. Bunun için atığın bileşimine göre enzimatik, kaynatma yada kimyasal hidroliz gibi ön işlemler uygulanır (Argun vd. 2011). KF'da sıvı fazda asetik asit oluşması durumunda glukozdan hidrojen üretim basamağı Eş.1'de gösterilmiş olup (Vazquez vd. 2009), asetik asitten EH ile H₂ üretimi Eş.2'de yer almaktadır (Hawkes vd. 2007).



KF'da H₂ üretimi için optimum başlangıç substrat konsantrasyonu 20 g/L civarında seyredirken (Argun vd. 2011), EH prosesinde başlangıç organik asit konsantrasyonu arttıkça H₂ üretim veriminin arttığı rapor edilmiştir (Tuna vd. 2008, Kargi vd. 2013c). Bunun nedeni, KF'da aşı kültürünün substrat ve ürün inhibisyonuna maruz kalması nedeniyle, başlangıç substrat konsantrasyonunun 20 g/L üzerine çıkartılamamasıdır. EH ile kombine edilen sistemde,

ortamdan organik asitlerin simultane olarak uzaklaştırılması, KF'da daha yüksek başlangıç substrat konsantrasyonunun kullanımına ve daha yüksek H₂ üretim verimlerinin eldesine imkan vermektedir. Bu sayede, 1000 ve 1248 gKOİ/L içeren vişne ve elma suyu konsantresi gibi atık sularında (Ozbaş vd. 2006) H₂ üretimi için değerlendirilebileceği umulmaktadır.

Biyolojik H₂ üretiminin bugüne kadar endüstriyel boyuta taşınamamasındaki temel problemler genellikle saf veya karışık kültür aşısı mikroorganizma kullanımından doğan limitleyici koşullardan ileri gelmektedir. Bunlar aşısı kültürünün; fermentasyon öncesi özel steril ortamda büyütülmesi, aşılama öncesi santrifüjlenmesi, uygun biyokütle konsantrasyonuna getirilmesi, karışık kültür için fermentasyon öncesi metanojen ve homoasetojen bakterilerin inhibisyonu amacıyla ısı veya kimyasal ön işlem gereksinimi ve aşısı sonrası adaptasyon süresine ihtiyaç duyulması olarak sayılabilir. Aşısı kültür ihtiyacı EH prosesi ile birlikte ortadan kalkmaktadır ancak, basit şekerlerden organik asit oluşum basamağı olan KF'da mikrobiyal aktiviteye ihtiyaç vardır. KF'da şekerlerden H₂ ve organik asit üretimi, atık içerisinde bulunan doğal bakteri popülasyonu tarafından gerçekleştirilebilmektedir. Atığı parçalamaya adapte olmuş bu mikroorganizmaların, dışarıdan aşısı ilavesi yapılmadan kullanımı büyük bir fırsat sunmaktadır. Hava ve temas yoluyla meyveye ulaşan mikrobiyal kültürler hidrojen üretimi için uygun birçok mantar ve bakteri türü içerebilmektedir (Menteşe vd. 2009). Projede, dışarıdan aşısı ilavesi yapılmadan atık içerisindeki mikroorganizmaların kullanılması aşısı kültür işlemleri ve maliyetinin azalmasına yardımcı olmuştur. Zira aşısı mikroorganizmalarının fermentasyon için hazırlanması ve proses süresince uygun koşulların sağlanması bu sürecin en zahmetli ve zaman alıcı yanını oluşturmaktadır.

EH prosesi ile yüzde yüze yakın H₂ gazı üretimi mümkün olmakla birlikte; elektrot korozyonu ve organik asitlerin tamamının mineralize olamaması başlıca problemleri oluşturmaktadır (Kargı vd. 2013a). Literatürde EH ile H₂ üretiminde kullanılan başlıca elektrot malzemeleri bakır, demir, alüminyum, paslanmaz çelik (Kargı vd. 2013a) ve grafit (Tuna vd. 2009) olup bunlar arasında en verimli H₂ üretim verim ve hızları alüminyum elektrot kullanıldığında elde edilmiştir. Ancak alüminyum elektrot kullanılması durumunda bile korozyon ve kopma nedeniyle H₂ üretimi ve KOİ gideriminin limitlendiği görülmüştür. Asidik çözeltilerden elektrokimyasal H₂ üretiminde elektrot korozyonunun önüne geçilebilmesi için farklı alaşımlardan (Pt, Ni, 304 paslanmaz çelik, düşük karbonlu çelik, Ni+Ti, Ni+V, Ni+Mo) oluşan elektrotların kullanımının yanı sıra (Meligi vd. 2009), 3-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-2-thioxo-thiazolidin-4-one (HBTT) (Döner vd. 2013) ve thiazole gibi organik kökenli kimyasal inhibitörlerin kullanımı popülerite kazanmıştır (Döner vd. 2011; Rani vd. 2011).

Yukarıda bahsedilen literatür bilgileri doğrultusunda proje dört basamakta gerçekleştirilmiştir:

1.Ön İşlem: Bu basamak meyve atıklarının yıkanmasını, çekirdeklerinin ayrılmasını, blenderdan geçirilerek homojenleştirilmesini, kaynatılarak yapısındaki karbohidratların kısmi hidrolizini ve nütrient ilavesiyle karışımın KF'a hazırlanmasını içerir.

2.Karanlık Fermentasyon: Bu basamakta hazırlanan meyve atığı karışımından aşısız ve aşılı KF ile H₂ gazı ve organik asit üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneyler kesikli olarak serum şişelerinde yapılmış olup, bu basamakta başlangıç şeker konsantrasyonunun ve nütrient dengesinin hidrojen üretim hızı ve verimine olan etkileri araştırılmıştır.

3. Elektroliz: KF çıkış suyuna doğrusal elektrik akımı verilerek organik asitlerden H₂ üretimi gerçekleştirilmiştir. Kesikli koşullarda yapılan deneylerde uygulanan voltajın, sıcaklığın ve başlangıç toplam organik karbon (TOC) konsantrasyonunun H₂ üretim hızı ve verimine olan etkileri araştırılmıştır.

4. Kesikli deneyler ile elde edilen optimum işletme koşullarında 140 Litre kapasitede pilot ölçekte reaktör çalıştırılarak H₂ üretiminin büyük ölçekte yapılabilirliğinin test edilmesidir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Mikroorganizma

Karanlık fermentasyon deneyleri iki aşamada yapılmıştır. Birinci aşamada atık içerisindeki doğal mikroorganizmalar yardımı ile H₂ üretimi gerçekleştirilirken ikinci aşamada dışarıdan aşı ilavesi ile H₂ üretimi araştırılmıştır. Dışarıdan aşı ilavesinin çalışıldığı deneyler için Pakmaya A.Ş. firmasından temin edilen anaerobik arıtma tesisi asidojen çamuru kullanılmıştır. Aşı çamuru içerisinde H₂ tüketimine neden olan metanojen bakteriler, çamurun pH: 5.9' da bir saat süreyle kaynatılmasıyla bertaraf edilmiştir. Isıl işleme tabi tutulan bu çamur melaz üzerinde 36 °C'de 15 saat büyütüldükten sonra kullanılmıştır. Melazlı besi ortamında başlangıç KOİ konsantrasyonu 20 gKOİ/L tutulurken, C/N/P/Fe oranı dışarıdan NH₄Cl, KH₂PO₄ ve FeSO₄.7H₂O ilavesiyle 100/2/0.2/0.125 oranına ayarlanmıştır. Ayrıca besi ortamına 0.2 g/L MgSO₄.7H₂O ve 0.1 g/L L.cysteine.HCl ilave edilmiştir. Büyütme işlemi 1.0 L'lik serum şişelerinde 500 mL çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Şişe içerisindeki sıvı üst boşluğundan argon gazı geçirilerek ortamdaki hava ve oksijen süpürülmüş ve ortamın anaerobik olması sağlanmıştır.

3.2 Atık Şeftali Posası

Bu projede farklı meyve atıklarından hidrojen üretim potansiyelleri karşılaştırıldıktan sonra substrat olarak atık şeftali posasının kullanımına karar verilmiş ve deneyler bu atık kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu atık Denizli'nin Çal ilçesi Akkent beldesinde bulunan Konfrut Gıda Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketinden temin edilmiştir. Tablo 1'de atık şeftali posasının kompozisyonu özetlenmiştir. Bu tabloda yapılan analizler, proje önerisinde belirtilen yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Buna göre toplam ve uçucu katı madde, nem ile kül tayinleri standart metotlara göre (Eugene vd. 2012), toplam azot BS ISO 1871:2009 (BS ISO 2009), toplam fosfor BS EN 14672:2005 (BS EN 2005) ve toplam organik karbon (TOC) tayini BS-EN 13137 (BS EN 2001) standartlarına göre yapılmıştır. Şeker konsantrasyonu fenol-sülfirik asit yöntemine göre tayin edilmiştir (Dubois vd. 1956). Lignin analizi ise TAPPI T-236 standardına göre yapılmıştır (International Organization for Standardization 2016).

Tablo 1. Atık şeftali posası kompozisyonu

Parametre	Değer
Toplam Kjeldahl Azotu (%)	0.22
Toplam Fosfor(g/kg)	1.21
Lignin (%)	4.7
TOC (%)	55.24
Toplam katı madde (%)	34.16
Uçucu katı madde (%)	98.00
Su içeriği (%)	65.84
Kül (%)	0.56

3.3 Deneysel Çalışmalar

3.3.1 Atığın Ön İşlenmesi

Atığın ön işleme tabi tutulması ile meyve atığı karışımının karanlık fermentasyona uygun hale getirilmesi amaçlanmıştır. Bu basamakta laboratuvara getirilen meyve atıkları içerisindeki

istenmeyen yabancı maddeler (taş, toprak vb.) uzaklaştırılıp, meyve içerisindeki çekirdekler çıkartıldıktan sonra meyvenin geriye kalan etli ve sulu kısmı blenderdan geçirilerek homojen bir karışım elde edilmiştir. Elde edilen karışım kaynatılarak içerisindeki karbonhidratların kısmi hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karışım için toplam ve uçucu katı madde, nem ile kül tayini, KOİ tayini, şeker, lignin, toplam karbon, azot ve toplam fosfor tayinleri yapılmıştır. Ön işleme tabi tutulan atık buzlukta dondurularak (-18 °C) saklanıp, ihtiyaç halinde kullanılmıştır.

3.3.2 Karanlık Fermentasyon

Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi deneyleri serum şişelerinde, mezofilik şartlarda (T= 36 °C, pH: 5.5- 6.0), kesikli işletme koşullarında inkübatörde yapılmıştır. Aşısız deneylerde meyve atığı içerisindeki doğal mikroorganizmalar yardımıyla hidrojen üretimi gerçekleştirilirken aşılı deneylerde, Pakmaya A.Ş. fabrikasından getirilen anaerobik çamur kullanılmıştır. Öncelikle doğal mikroorganizmalar ile başlangıç substrat konsantrasyonunun ve C/N/P oranının hidrojen üretimi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Ancak hidrojen üretim hızı ve verimi değerlerinin hedeflenen değerlerden düşük çıkması nedeniyle dışarıdan aşı ilaveli hidrojen üretimi deneyleri yapılarak B-Planı devreye sokulmuştur. Bu kapsamda aşı ilavesinin yapıldığı durum için başlangıç biyokütle ve başlangıç substrat konsantrasyonlarının ve C/N/P oranının hidrojen üretim hızı ve verimine olan etkileri araştırılarak istenilen hız ve verimde sonuçlar elde edilmiştir. Deney öncesinde meyve atığı bir saat süreyle kaynatıldıktan sonra 12 saat süreyle laboratuvar ortamında atmosfere açık olacak şekilde bekletilmiştir. Aşılı deneylerde farklı olarak bekletme işlemi sonunda mikroorganizma aşısı yapılmıştır. Anaerobik şartlar sıvı üst fazından argon gazı geçirilmesiyle sağlanmıştır. Deneyler esnasında sıvı ve gaz numuneler alınıp ölçülerek fermentasyon performansı takip edilmiştir. Sıvı faz numuneler şeker ve toplam organik asit ölçümlerine tabi tutulmuştur. Şeker konsantrasyonu ölçümleri fenol asit yöntemiyle, toplam organik asit (TVFA) konsantrasyonuysa spektrofotometrik olarak analitik kitleler yardımıyla belirlenmiştir. Toplam gaz, sıvı yer değiştirme metoduyla belirlenirken bu gaz içerisindeki hidrojen yüzdesi gaz kromatografi (GC)'de analizlenmiştir. Deney seyri esnasında oluşan hidrojen gazı kümülatif olarak toplanarak Eş. 3'e göre hesaplanmıştır. Deney seyrine ait kümülatif hidrojen oluşumu verileri Gompertz eşitliği Eş. 4 ile korele edilerek maksimum hidrojen üretimi potansiyeli, lag faz süresi ve hidrojen üretim hızları hesap edilmiştir.

$$V_{H_2, i} = V_{H_2, i-1} + V_W C_{H_2, i} + V_{G, i} C_{H_2, i} - V_{G, i-1} C_{H_2, i-1} \quad (\text{Eş. 3})$$

burada $V_{H_2, i}$ = Kümülatif hidrojen hacmi (mL), V_W = Ölçülen toplam gaz (mL), $C_{H_2, i}$ = GC'de ölçülen hidrojen gazı konsantrasyonu, $V_{G, i}$ = Fermentör sıvısı üstü hava boşluk hacmi (mL).

$$H(t) = P \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_m e}{P} (\lambda - t) \right] + 1 \right\} \quad (\text{Eş. 4})$$

burada, P = hidrojen üretim potansiyeli (mL), R_m = Hidrojen üretim hızı (mL H_2 /saat), λ = lag faz periyodu (saat), t = fermentasyon süresi (saat).

Hidrojen üretim verimi Eş. 5 ve hidrojen üretim hızı ($H_{\dot{U}H}$, R_m) Gompertz eşitliğinden elde edilmiştir.

$$Y = \frac{\Delta H_2}{\Delta S} \quad (\text{Eş. 5})$$

burada, Y = mol H_2 /mol substrat , ΔH_2 = Kümülatif H_2 miktarı (mol) ve ΔS = tüketilen substrat (KOİ veya TOC) dir.

Hidrojen gazı mol sayısı Eş. 6'e göre hesaplanmıştır.

$$PV = nRT \quad (\text{Eş. 6})$$

burada, n = mmol H_2 gazı, P = 1 atm, V_{H_2} = üretilen hidrojen gazı hacmi (ml), R = 0,082 (L atm / mol K) , T = sıcaklık (K).

3.3.3 Elektrohizoliz

Bu basamağın amacı karanlık fermentasyon çıkış suyunda bulunan organik asitlerden elektrohizoliz yöntemiyle hidrojen gazı üretim hızını ve verimini arttıran koşulları araştırmaktır. Deneyler serum şişelerinde kesikli işletme modunda gerçekleştirilmiştir. Bu basamakta uygulanan voltajın, başlangıç TOC konsantrasyonunun ve sıcaklığın hidrojen üretimine olan etkileri araştırılmıştır. KF çıkış suyuna elektrik akımı verilmesi suretiyle gerçekleştirilen elektrohizoliz deneylerinde gaz ve sıvı faz ölçümlerinde yukarıda verilen yöntemlerin aynısı takip edilmiştir. Ancak oluşan hidrojen gazının hacmi sıvı yer değişimi ile okunan toplam gaz hacmi ile bu gazın GC'de ölçülen hidrojen yüzdesi ile çarpılarak bulunmuştur. EH deneylerinde

KF'dan farklı olarak Eş.7'de verilen enerji dönüşüm verimi hesaplanmıştır. Elektrot olarak Alüminyum çubuklar kullanılmıştır. Gerilim ve akım değerleri MY64 Multimetre ile okunarak kayıt edilmiştir. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve TOC ölçümleri Bölüm 3.4'te belirtilen metotlara göre yapılmıştır.

Enerji dönüşüm verimi (η)= E_{H_2}/ E_e bağıntısı ile hesaplanmıştır. (Eş. 7)

Burada E_{H_2} oluşan hidrojen gazının toplam enerjisidir. $E_{H_2} = m_{H_2} \cdot (122 \text{ kJ/g } H_2)$

m_{H_2} ; kümülatif Hidrojen gazının gram cinsinden kütlesi,

E_e ise ortama verilen toplam elektrik enerjisi olup, aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

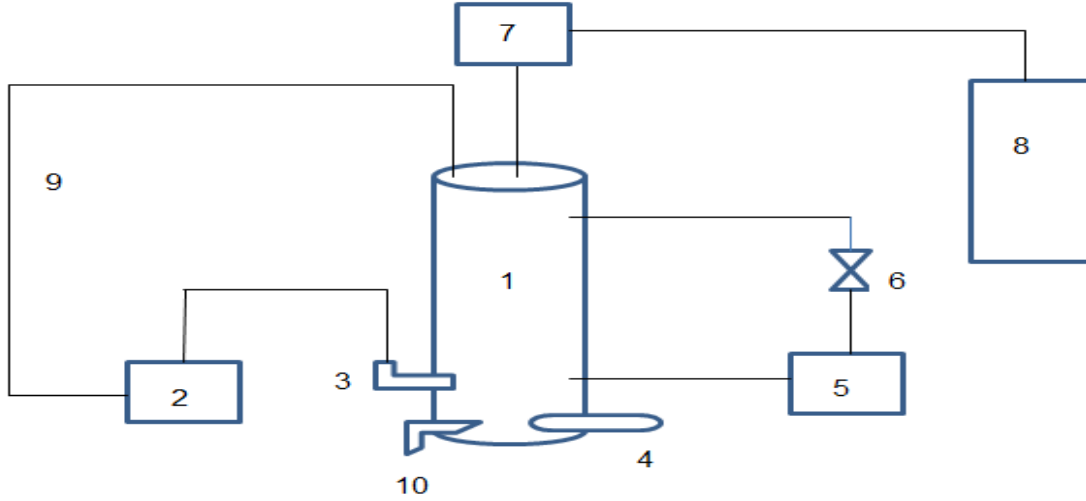
$$E_e = V \int I dt = V \sum I_i \Delta t_i \quad (\text{Eş. 8})$$

burada, V= voltaj, I = akım şiddeti, t (saat) de zamanı temsil etmektedir. Bu eşitlikte doğrusal akım değeri zamanla değişim gösterdiği için denklemin I x t kısmı, akım zaman grafiğinin alanı hesaplanarak belirlenmiştir (Kargı ve Arıkan 2013).

H_2 üretim verimi bölüm 3.3.2'de anlatıldığı gibi $mLH_2/gKOİ$ veya $mLH_2/gTOC$ cinsinden hesaplanmıştır.

3.3.4. Pilot Ölçekli Reaktör Deneyleri

Pilot ölçekli reaktör deneyleri 140 L kapasiteli reaktörde yapılmıştır. Bu basamakta KF ve EH deneylerinde Bölüm 3.3.2 ve 3.3.3'te anlatılan hesaplamaların aynısı kullanılmıştır. Reaktörden çıkan gaz, bir hortum yardımıyla TG05 Model Ritter marka gaz sayacından geçtikten sonra gaz torbasında biriktirilmiştir. Kümülatif hidrojen gazı hacminin belirlenmesinde Eş. 1'de verilen denklem kullanılmıştır. Sıvı numuneler reaktöre yerleştirilen numune alma portlarından sağlanmıştır. Karanlık fermentasyon deneylerinin tamamlanmasının ardından elektrohizoliz deneyleri aynı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bunun için reaktör üzerine monte edilen alüminyum elektrotlara doğrusal akım güç kaynağı yardımıyla gerilim uygulanmıştır. Atık şeftali posasından pilot ölçekli reaktörde KF ve EH deneylerinden önce, EH'da en uygun Alüminyum elektrot tipi ve yüzey alanının belirlenmesi amacıyla Pakmaya aşısı çamuru ile melazdan karanlık fermentasyon çalışması yapılmış olup, bu deneyin çıkış suyuna EH uygulanmıştır. Pilot ölçekli reaktör ile ilgili çizim Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Pilot ölçekli reaktör düzeneği

1: Reaktör, 2: pH dozaj pompası, 3: pH probu, 4: Isıtıcı, 5: Santrifüj pompa, 6: Vana, 7: Gas metre, 8: Gas torbası, 9: Hortum, 10: Numune alma musluğu

3.4 Analitik Yöntemler

Hidrojen Gazı Analizi: Hidrojen gazı derişimi Agilent 7820A Gaz Kromatografında (GC) ölçülmüştür. Kolon olarak; Supelco, Carboxen™ 1010 PLOT Fused Silica Capillary Column, 30m x 0.53 mm, U.S. Patents 5-549-445 ve 5-607-580 ve taşıyıcı gaz olarak N₂ (8 mL/dak) kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 110°C, giriş sıcaklığı 230°C, dedektör sıcaklığı 250°C çalıştırılmıştır. Standart kalibrasyon gazları ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak H₂ gaz derişimi belirlenmiştir. Ölçümlerden önce kalibrasyon eğrisi, kalibrasyon gazı ile kontrol edilmiştir. Aynı yöntem ile gaz numunelerde hidrojen ile birlikte metan ve CO₂ gazları da takip edilmiştir.

Toplam Organik Karbon (TOC) Analizi: Numunelerde TOC tayini BS-EN 13137 (BS EN 2005) standartlarına göre TerraLab TRL Instruments Katı Örneklerde TOC Analizörü kullanılarak yapılmıştır.

Toplam şeker analizi: Toplam şeker analizi glikoz cinsinden fenol-asit yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (DuBois vd. 1956). Bunun için glikoz şekerine ait 0-100 mgL⁻¹ konsantrasyon



aralığında standartlar hazırlanarak, fenol-asit yöntemi bu çözeltilere uygulanmıştır. Glikoz için spektrum taraması yapılarak fenol-asit yönteminde spektrofotometre ile en yüksek dalga boyu (487 nm) belirlenmiştir. Standart çözeltilere fenol-asit uygulaması sonrası 487 nm absorbans değerinde spektrofotometrede yapılan ölçümler sonucunda elde edilen kalibrasyon denklemi: $y = 95,341x + 2,7923$, $R^2 = 0,99$ olarak bulunmuştur. Bu denklem bilinmeyen glikoz konsantrasyonlarının tayininde kullanılarak şeker ölçümleri yapılmıştır.

Toplam uçucu yağ asiti analizi: Sıvı numunelerde toplam uçucu yağ asiti fotometre (PhotoLab S12) kullanılarak Merck firmasından temin edilen kitler yardımıyla yapılmıştır (Spectroquant, 1.01763.0001).

Biyokütle konsantrasyonu tayini: Standart metodlara göre yapılmıştır (Eugene vd. 2012).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Atığının Ön İşlenmesi

Deneylerde kullanılması düşünülen potansiyel meyve atıkları, Konfrut Meyve Suyu Konsantresi ve Püresi AŞ fabrikası, Denizli Belediyesi semt pazarları ile tarım arazilerinden temin edilerek kompozisyon analizine tabi tutulmuştur. Kaynatma işlemi sonunda şeker içeriği hidrojen üretimi için yeterli olan atıklardan karanlık fermentasyon deneyleri yapılarak en uygun atık seçimi yapılmıştır. Buna göre toplanılan farklı meyve atıkları için yapılan kompozisyon analizi sonuçları Tablo 2’de özetlenmiştir. Değerlendirme kapsamına on farklı meyve atığı alınmıştır.

Tablo 2. Farklı meyve atıklarının içeriğine ait bilgiler

Analiz Parametresi	Atık Meyve Türü									
	Şeftali posası	Kiraz	Kavun	Karpuz	Erik	Şeftali	Elma	Kayısı	Kavun Karpuz karışımı	Üzüm
Toplam Katı Madde (%)	34.16	11.58	12.55	10.74	18.23	18.85	6.48	7.64	7.25	23.31
Uçucu Katı Madde (%)	98.00	94.56	92.95	97.45	86.26	96.12	98.69	90.48	96.29	86.66
Nem Muhtevası (%)	65.84	88.42	87.45	89.26	81.77	81.15	93.51	92.36	92.75	76.69
Kül İçeriği (%)	0.56	0.98	0.59	0.08	2.87	0.86	0.16	1.45	0.16	0.60
Glikoz cinsinden toplam şeker (g/L)	26.38	94.84	299.7	106.82	225.45	184.77	94.03	117.78	5.19	742.5
Toplam Karbon (%)	55.24	55.00	55.22	55.5	53.96	55.07	55.50	54.75	55.46	55.22
Toplam Azot %	0.22	0.16	0.06	0.09	0.06	0.09	0.02	0.12	0.06	0.10
Toplam Fosfor (g/kg)	1.21	2.70	0.42	1.36	5.99	2.82	0.50	1.56	1.19	0.68
Lignin (%)	4,7	8.63	2.60	3.05	3.79	4.7	1.58	6.56	3.12	6.97

Tablo 2 incelendiğinde, her bir atık içeriğinin farklı olduğu görülmektedir. Analizler ham atık üzerinden yapılmış olup, analiz öncesinde herhangi bir ön işlem yapılmamıştır. En yüksek katı madde yüzdesi şeftali posasına ait iken, en yüksek toplam şeker konsantrasyonu üzüm atığında tespit edilmiştir. Tüm atıkların uçucu katı madde yüzdesi yaklaşık yüzde doksan ve üzerinde olup, kül içeriği oldukça düşük çıkmıştır. Toplam karbon yüzdesi tüm atıklar için %50-60 arasında tespit edilmiş olup, toplam azot içeriği %1’in altında ölçülmüştür. Atıkların toplam fosfor içeriği 0.50-6.00 g/kg arasında olup lignin içeriği %10’un altında çıkmıştır. Tüm atıklar için su içeriği %65 ‘in üzerinde belirlenmiştir. Tablo 2’de atıklar için glikoz cinsinden toplam şeker konsantrasyonları incelendiğinde tüm atıkların karanlık fermentasyonda gerekli olan 5-20 g glikoz/L konsantrasyonunu sağladığı görülmektedir. Diğer taraftan azot ve fosfor içeriklerinin düşük olması karanlık fermentasyonda hidrojen üretimi için uygun nitelikler göstermektedir. Bu nedenle belirtilen tüm atıkların hidrojen üretimi için değerlendirilmesi mümkündür. Karpuz-kavun karışımı hariç incelenen tüm meyve atıklarında şeker konsantrasyonunun 20 g/L’nin üzerinde olması atıkların şeker eldesi için ilave bir ön işleme tabi tutulmasına gerek olmadığı sonucunu çıkartmıştır.

4.2 Karanlık Fermentasyon

4.2.1 En uygun meyve atığının hidrojen üretimi için belirlenmesi

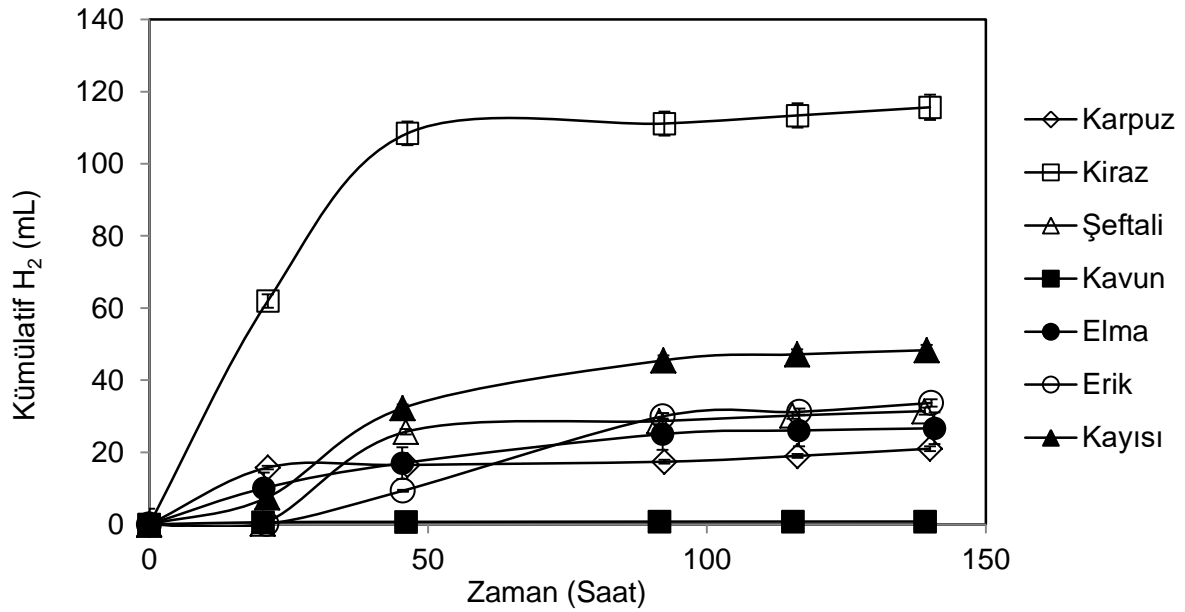
Meyve atıklarında kompozisyon analizlerinin tamamlanmasından sonra bu atıklardan karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda Konfrut Meyve Suyu Konsantresi ve Püresi AŞ fabrikası (şeftali posası), Denizli Belediyesi semt pazarları (karpuz, kavun, kiraz, şeftali, kayısı, elma, erik) ile tarım arazilerinden (üzüm) temin edilen meyve atıklarından hidrojen üretimi araştırılmıştır.

Buna göre Denizli semt pazarları meyve atıklarından elde edilen hidrojen üretim verileri Tablo 3'te özetlenmiştir. Tablo 3'te görüldüğü gibi farklı meyve atıklarından farklı performanslarda hidrojen üretimi elde edilmiştir. Bu deneylerde meyve atıkları herhangi bir seyreltmeye tabi tutulmamış olup içerilerindeki doğal mikroorganizmalar yardımıyla hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Dikkat edilirse tüm meyveler içerisindeki glikoz cinsinden başlangıç toplam şeker konsantrasyonu değerleri 90 g/L'nin üzerinde ölçülmüştür. Hidrojen üretim verimleri 1.89-12.17 mLH₂/g TOC arasında değişirken hidrojen üretim hız ve adaptasyon süreleri 0.04-4.37 mLH₂/saat ve 0.18-24.58 saat arasında değişmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı ve verimi kiraz atığında elde edilirken en düşük değerler kavunda bulunmuştur. Farklı meyve atıklarından farklı performanslarda hidrojen üretimi elde edilmesinin sebepleri içerdikleri mikroorganizmaların farklılığı ile başlangıç şeker konsantrasyonunun çok yüksek olmasından ileri gelmiş olabilir. Zira yüksek şeker konsantrasyonlarında metabolizma yollacının hidrojen fermentasyonundan etanol fermantasyonu gibi yollarla kayması mümkün olmakla birlikte substrat inhibisyonun gerçekleşmesi de olasıdır.

Tablo 3. Farklı meyve atıklarından hidrojen üretimi sonucunda elde edilen verim ve Gompertz sabitleri

Atık meyve türü	Glikoz _o (g/L)	Verim (mLH ₂ g/TOC)	P (mL H ₂)	R(mL H ₂ /saat)	λ (saat)
Karpuz	106.82	1.89	18.48	1.14	3.39
Kiraz	94.84	12.17	113.39	4.37	6.92
Şeftali	184.77	2.87	30.07	1.46	24.58
Kavun	299.71	0.072	0.76	0.04	3.55
Elma	94.03	2.6	26.49	0.41	0.18
Erik	225.45	2.88	33.24	0.63	30.94
Kayısı	117.78	4.67	47.41	1.10	14.96

Farklı meyve atıklarından elde edilen kümülatif hidrojen hacimlerinin zamana göre değişimi Şekil 2'de özetlenmiştir. Dikkat edilirse bazı meyve atıkları için (kiraz, karpuz) hidrojen üretimi kısa bir sürede tamamlanırken bazılarında (erik, şeftali) daha uzun sürede tamamlanmıştır. Bu nedenle toplam fermentasyon süresi yaklaşık 150 saat sürdürülmüştür. Kiraz atığından hidrojen üretimi en hızlı ve yüksek değerde olurken kavun atığından hidrojen üretimi yok denecek kadar az olmuştur.



Şekil 2. Farklı meyve atıklarından elde edilen kümülatif hidrojen hacimlerinin zamana göre değişimi

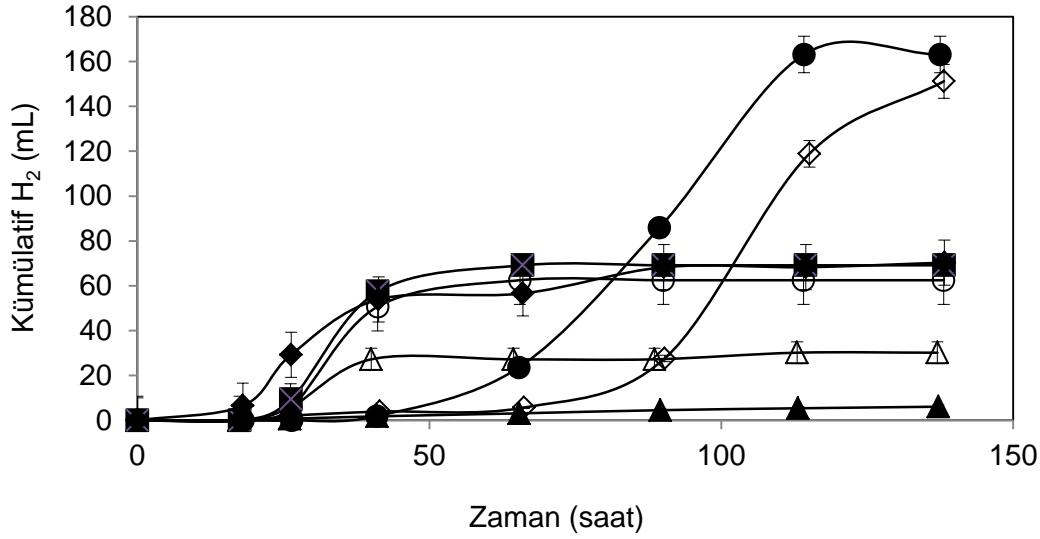
Yukarıda sonuçları verilen atıkların dışında tarım arazilerinden elde edilen üzüm atıklarından da karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi yapılmıştır. Ancak numunelerde aşırı maya oluşumu nedeniyle gaz fazında hidrojen yerine CO₂ artışları görülmüştür. Zaman zaman gaz fazında %100 CO₂ okunması, metabolik yollacın hidrojen yerine alkol fermentasyonuna kaydığını göstermiştir. Kaynatma ön işlemi ile bertaraf edilemeyen maya hücreleri hidrojen üretimini engellemiştir.

Bunların dışında Konfrut Meyve Suyu Fabrikasından temin edilen şeftali posası kullanılarak hidrojen üretimi incelenmiş ve yapılan denemelerde diğer tüm atıklardan daha verimli hidrojen gazı üretimlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle ilgili fabrikadan proje kapsamında yapılması düşünülen tüm deneylerin gerçekleştirilmesine yetecek miktarda atık şeftali posası temin edilerek bu atık -18 °C'de derin dondurucularda depolanmıştır. Bu atığa ait karanlık fermentasyonla hidrojen üretimi deneylerinin sonuçları bundan sonraki bölümlerde detaylı bir şekilde sunulmuştur.

4.2.2 Atık içerisindeki doğal mikroorganizmalar yardımıyla hidrojen gazı üretimi

4.2.2.1 Başlangıç substrat konsantrasyonunun hidrojen üretimine etkisi

Farklı başlangıç substrat (şeftali posası) konsantrasyonları (g kuru madde/L) için kümülatif hidrojen (mL) üretimlerinin zamana göre değişimi Şekil 3'te gösterilmiştir. Buna göre 140 saatlik deney süresince toplam hidrojen üretim değerleri 6 ile 165 mL arasında değişmiştir. Nihai kümülatif hidrojen üretimi şeftali posası kuru madde konsantrasyonunun 3.42 g/L'den 102.48 g/L'ye yükseltilmesiyle artmış olup, daha yüksek kuru madde konsantrasyonunda (170.80 g KM/L) düşmüştür. Şekil 3'te görüldüğü gibi 34.16, 51.24 ve 68.32 g KM/L kuru madde konsantrasyonlarında kümülatif hidrojen üretimi yaklaşık aynı seviyelerde seyretmiştir. Burada dikkati çeken husus 17.8, 34.16 ve 51.24 gKM/L posa konsantrasyonlarında hidrojen üretiminin hemen hemen aynı sürelerde başlayıp aynı sürelerde tamamlanması; 3.4 g KM/L substrat konsantrasyonunda hidrojen üretiminin diğer koşullara göre çok düşük kalması; 102.48 ve 170.80 g KM/L substrat konsantrasyonlarında hidrojen üretiminin daha geç fakat daha yüksek değerlerde olmasıdır.



Şekil 3. Farklı başlangıç substrat konsantrasyonları (g KM/L) için kümülatif hidrojen (mL) üretiminin zamana göre değişimi (▲) 3.42, (△) 17.08, (○) 34.16, (■) 51.24, (◆) 68.32, (●) 102.48, (◇) 170.80

Kümülatif hidrojen hacminin substrat konsantrasyonu ile birlikte artmasının nedeni Tablo 4'te de gösterildiği gibi başlangıç kullanılabilir şeker konsantrasyonu ile açıklanabilir. 17.08 g KM/L'nin altındaki substrat konsantrasyonlarında glikoz konsantrasyonu 10 g/L altında kalırken; 34.16, 51.24 ve 68.32 g KM/L substrat konsantrasyonlarında glikoz konsantrasyonu 20 g/L mertebesinde seyretmiş ve daha yüksek posa konsantrasyonlarında 29 ve 53 g/L seviyelerine ulaşmıştır. Şekil 3'te gösterilen kümülatif hidrojen hacmi glikoz konsantrasyonu seviyesi ile aynı değişimi göstermiştir. Ancak başlangıç glikoz konsantrasyonu 30 g/L'nin üzerinde olduğunda substrat inhibisyonu nedeniyle hidrojen üretimi azalmıştır.

Tablo 4. Deney başlangıcı ve sonundaki substrat, toplam uçucu yağ asiti (TVFA) ve KOİ konsantrasyonları

Substrat konsantrasyonu (gKM/L)	Glikoz _o (g/L)	Glikoz _s (g/L)	TVFA _o (g/L)	TVFA _s (g/L)	KOİ _o (g/L)	KOİ _s (g/L)
3.42	1.45	0.42	0.43	0.99	2.02	1.16
17.08	5.37	0.75	0.51	3.36	11.06	7.37
34.16	19.85	9.14	1.25	8.05	31.19	27.35
51.24	21.83	7.08	2.20	10.35	42.54	30.70
68.32	26.09	10.97	3.40	15.10	47.68	35.52
102.48	29.96	12.95	5.48	21.60	77.98	54.29
170.80	53.09	16.46	6.36	32.55	123.67	64.83

Tablo 4 aynı zamanda deney başlangıç ve sonlarında ölçülen TVFA ve KOİ konsantrasyonlarını da göstermektedir. Görüldüğü gibi tüm koşullarda glikoz etkin bir şekilde tüketilirken TVFA oluşumları da gözlenmiştir. Deney sonundaki TVFA konsantrasyonları substrat konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Deney başı ve sonundaki KOİ konsantrasyonları incelendiğinde %10-42 oranları arasında KOİ gideriminin olduğu hesaplanmıştır. Zira karanlık fermentasyonda mikroorganizmalar glikoz dışındaki organik maddeleri de parçalayarak hidrojen üretimine katkıda bulunabilmektedir.

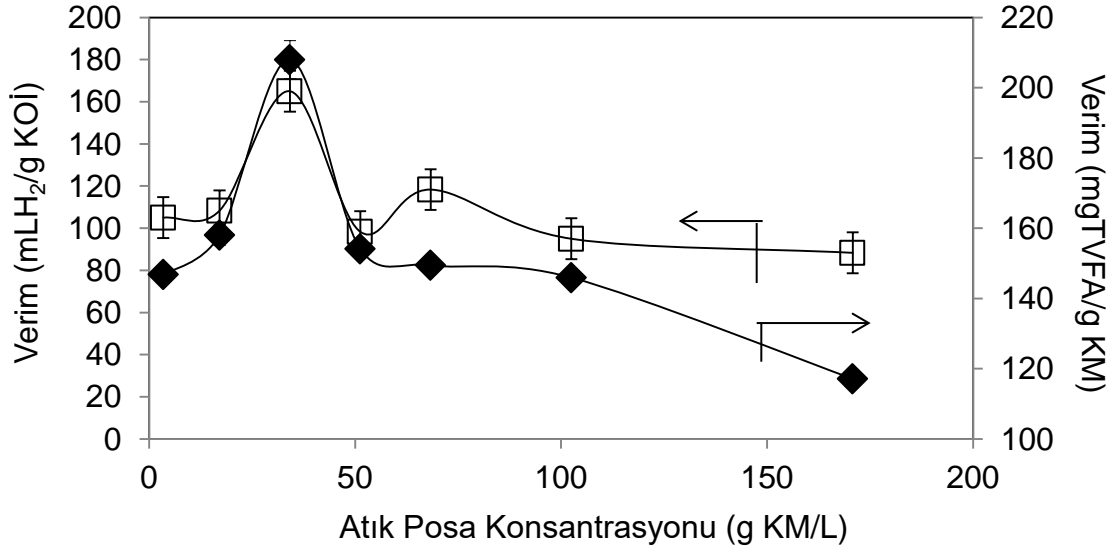
Başlangıç substrat (şeftali posası) konsantrasyonlarına ait Gompertz eşitliği katsayıları Statistika yazılımı kullanılarak belirlenmiş ve Tablo 5'te gösterilmiştir. Buna göre maksimum hidrojen üretim potansiyeli (P) substrat konsantrasyonunun artmasıyla birlikte artmış ve 170.80 gKM/L'de 152.75 mL olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan hidrojen üretim hızı (R_m) substrat konsantrasyonunun 3.42'den 51.24 gKM/L değerine arttırılmasıyla artmış ve daha yüksek substrat konsantrasyonlarda 3 mLH₂/saat seviyelerine azalarak sabitlemiştir. Adaptasyon süreleri Şekil 2'de gösterilen değişim ile uyum içerisinde bulunmuştur. Düşük substrat konsantrasyonlarında adaptasyon süresi düşük olurken yüksek substrat konsantrasyonlarında yükselmiştir.

Tablo 5. Farklı başlangıç substrat konsantrasyonları (gKM/L) için Gompertz katsayıları (V_0 : 90 mL)

Substrat konsantrasyonu				
(gKM/L)	P (mL)	R_m (mLH₂/saat)	λ (saat)	r^2
3.42	6.11	0.09	8.73	0.99
17.08	30.17	3.49	15.86	0.98
34.16	62.51	6.44	17.09	0.99
51.24	69.17	6.89	16.41	0.99
68.32	90.02	3.11	16.71	0.99
102.48	164.76	3.45	23.68	0.99
170.80	152.75	3.79	55.76	0.99

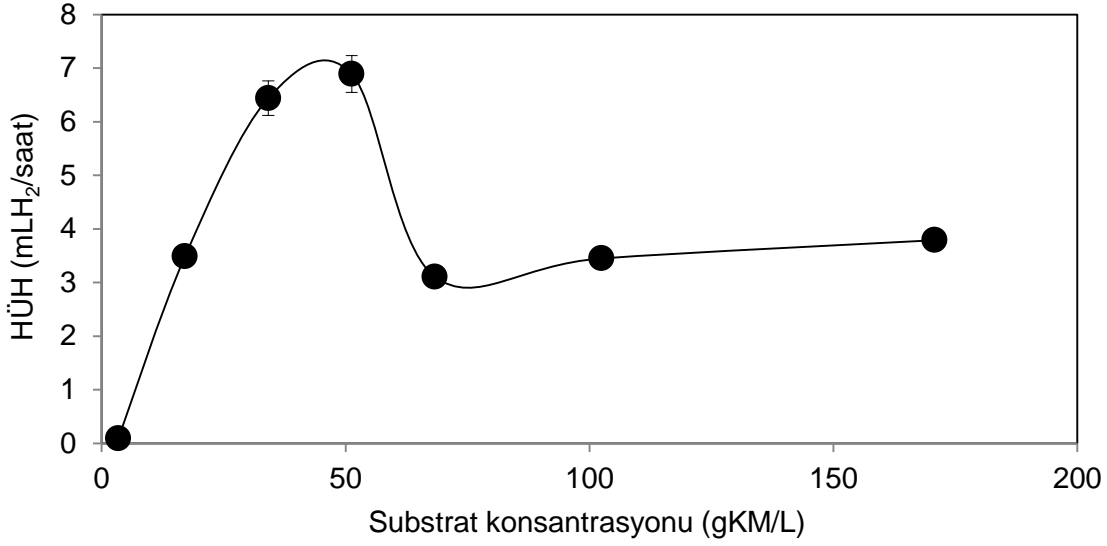
Hidrojen ve toplam uçucu yağ asidi-TVFA üretim verimlerinin farklı başlangıç substrat konsantrasyonları için değişimi Şekil 4'te verilmiştir. Hidrojen üretim verimi substrat

konsantrasyonunun 3.42'den 34.16 g KM/L'ye çıkartılmasıyla artarak en yüksek değer olan 180 mLH₂/g KOİ değerine ulaşmış, daha yüksek substrat konsantrasyonlarındaysa azalarak 28.55 mLH₂/g KOİ değerine düşmüştür. Aynı değişim uçucu yağ asiti verimi içinde geçerli olmuştur. Uçucu yağ asiti oluşum verimi substrat konsantrasyonunun 3.42'den 34.16 g KM/L'ye yükseltilmesiyle en yüksek değeri olan 199 mgTVFA/g KM değerine ulaşmış daha sonra düşerek 170.80 g KM/L'de 153 mgTVFA/g KM mertebesine inmiştir.



Şekil 4. Hidrojen (■) ve toplam uçucu yağ asidi-TVFA (□) üretim verimlerinin farklı başlangıç substrat konsantrasyonlarına göre değişimi

Hidrojen üretim hızının (HÜH) farklı başlangıç substrat konsantrasyonlarına göre değişimi Şekil 5'te gösterilmiştir. Buna göre HÜH, substrat konsantrasyonunun. 3.42'den 34.16 g KM/L'ye çıkartılmasıyla artarak en yüksek değer olan 6.89 mLH₂/saat değerine ulaşmış, daha yüksek substrat konsantrasyonlarındaysa azalarak 3.5-4 mLH₂/saat değerlerinde sabitlenmiştir.



Şekil 5. Hidrojen üretim hızının (HÜH) farklı başlangıç substrat konsantrasyonlarına göre değişimi

Yukarıdaki sonuçlar incelendiğinde en yüksek kümülatif hidrojen hacimleri 102.5 ve 170.8 g KM/L başlangıç konsantrasyonlarında elde edilirken, en yüksek hidrojen ve uçucu yağ asidi oluşum verimleri 34.16 g KM/L değerinde elde edilmiştir. Ayrıca 34.16 g KM/L substrat konsantrasyonundaki adaptasyon süreleri 102.5 ve 170.8 g KM/L konsantrasyonlarında göre daha düşük çıkmıştır. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda atık meyve içerisindeki doğal mikroorganizmalar yardımıyla hidrojen üretimi için en ideal başlangıç şeftali posası konsantrasyonunun 34.16 g KM/L olduğu söylenebilir.

4.2.2.2 C/N/P oranının etkisi

Meyve atığı karışımından karanlık fermentasyon ile hidrojen üretiminde C/N/P oranının optimizasyonunda Design-Expert isimli istatistiksel deney tasarım programı kullanılmıştır. Buna göre deney noktaları program içerisinde yer alan Box-Behnken tasarımı (BBT) kullanılarak tespit edilmiştir. BBT tasarımında en az üç parametrenin kullanılması gerekli olduğundan C/N ve C/P

oranlarına ilaveten C/Fe ve C/Ni oranları da tasarıma dahil edilmiştir. Zira Fe ve Ni iyonları karanlık fermentasyonda hidrojen üretiminde aktif rol alan hidrogenaz enzimlerinin yapısına katıldığı için önemli kofaktör görevi üstlenmektedir. Sonuçların rapor edilmesinde proje önerisinde belirtildiği üzere C/N ve C/P oranlarının hidrojen üretim verimi ve hızına olan etkileri sunulmuştur.

Buna göre C/N (X_1), C/P (X_2), C/Fe (X_3) ve C/Ni (X_4) oranları bağımsız değişkenler olarak seçilirken, hidrojen oluşum verimi (Y_1) ($\text{mLH}_2/\text{g KOİ}$) ve hidrojen üretim hızı HÜH (Y_2) (mLH_2/saat) amaç fonksiyonları olarak seçilmiştir. Bu kurguya göre bağımsız değişken aralıkları C/N oranı için X_1 : 5-85.36, C/P oranı için X_2 : 5-45.80, C/Fe oranı için X_3 :375-3750 ve C/Ni oranı için X_4 : 690-6900 seçilerek BBT yöntemine göre iki tekrarlı 27 deneyden oluşan bir set deney tasarlanmış ve her bir deney için hidrojen oluşum verimleri ve HÜH'leri hesaplanmıştır.

Değişkenlere ait aralıkların Design-Expert programına girilmesiyle oluşturulan deney tasarım noktaları ile elde edilen deneysel ve tahmini sonuçlar Tablo 6'da özetlenmiştir. Deneylerin tekrarlanabilirliğinin test edilmesi amacıyla orta nokta üç defa tekrar edilmiştir. Tüm deneyler proje önerisinde belirtildiği gibi 37 °C'de inkübatöre yerleştirilen 300 mL serum şişelerinde yapılmıştır.

Tablo 6'da görüldüğü gibi deney sonunda hidrojen oluşum verimi ve HÜH değerleri 55.85-482.52 $\text{mLH}_2/\text{g KOİ}$ ve 0.41-2.47 mLH_2/saat aralıklarında elde edilmiştir. Her bir değişkenin hidrojen üretim verimi ve hızı üzerindeki etkisi farklı oranda olmuştur.

Tablo 6. Box-Behnken istatistiksel deney tasarım değerleri ve sonuçları tablosu

Dene y No	<u>Değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri</u>				<u>Sonuçlar</u>			
	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_2		Y_2	
	C/N oranı	C/P oranı	C/Fe oranı	C/Ni oranı	Verim (mLH ₂ /g KOİ)	Model Tahmin i	Deneysel sonuç	Model Tahmini
1	5.00 (-1)	25.40 (0)	2062.50(0)	690.00 (-1)	80.18	53.94	0.41	0.46
2	45.18 (0)	25.40 (0)	3750.00(+1)	6900.00 (+1)	242.44	220.78	1.7	1.45
3	45.18 (0)	45.80(+1)	2062.50(0)	6900.00 (+1)	210.28	208.01	1.35	1.54
4	45.18 (0)	25.40 (0)	2062.50(0)	3795.00 (0)	461.65	461.65	2.42	2.44
5	45.18 (0)	5.00 (-1)	2062.50(0)	6900.00 (+1)	217.07	184.97	1.37	1.37
6	45.18 (0)	45.80(+1)	3750.00(+1)	3795.00 (0)	212	209.30	1.31	1.61
7	45.18 (0)	5.00 (-1)	375.00 (-1)	3795.00 (0)	162.74	179.39	1.74	1.57
8	5.00 (-1)	25.40 (0)	2062.50(0)	6900.00 (+1)	115.04	156.82	1.38	1.25
9	45.18 (0)	45.80(+1)	375.00 (-1)	3795.00 (0)	212.11	193.05	1.34	1.26
10	85.36 (+1)	25.40 (0)	375.00 (-1)	3795.00 (0)	143.43	160.63	1.21	1.13
11	85.36 (+1)	25.40 (0)	2062.50(0)	690.00 (-1)	128.17	100.34	0.53	0.80
12	85.36 (+1)	45.80(+1)	2062.50(0)	3795.00 (0)	159.59	149.48	1.12	0.89
13	85.36 (+1)	25.40 (0)	3750.00(+1)	3795.00 (0)	236.05	232.60	1.5	1.40
14	45.18 (0)	25.40 (0)	2062.50(0)	3795.00 (0)	482.52	461.65	2.44	2.44
15	5.00 (-1)	5.00 (-1)	2062.50(0)	3795.00 (0)	111.21	100.80	0.78	0.50
16	85.36 (+1)	5.00 (-1)	2062.50(0)	3795.00 (0)	186.01	170.02	0.59	0.65
17	45.18 (0)	45.80(+1)	2062.50(0)	690.00 (-1)	55.85	94.52	0.67	0.77
18	5.00 (-1)	25.40 (0)	375.00 (-1)	3795.00 (0)	158.7	168.72	1.01	1.21
19	45.18 (0)	25.40 (0)	375.00 (-1)	690.00 (-1)	99.29	100.43	0.79	0.81
20	45.18 (0)	25.40 (0)	2062.50(0)	3795.00 (0)	440.77	461.65	2.47	2.44
21	45.18 (0)	25.40 (0)	3750.00(+1)	690.00 (-1)	165.24	170.67	2.26	1.93
22	45.18 (0)	5.00 (-1)	3750.00(+1)	3795.00 (0)	175.23	208.24	1.12	1.34
23	5.00 (-1)	25.40 (0)	3750.00(+1)	3795.00 (0)	152.48	141.85	0.89	1.06
24	45.18 (0)	5.00 (-1)	2062.50(0)	690.00 (-1)	94.01	102.85	1.08	0.98
25	45.18 (0)	25.40 (0)	375.00 (-1)	6900.00 (+1)	271.87	245.92	2.34	2.45
26	5.00 (-1)	45.80(+1)	2062.50(0)	3795.00 (0)	140.57	136.05	0.78	0.78
27	85.36 (+1)	25.40 (0)	2062.50(0)	6900.00 (+1)	152.88	193.07	1.08	1.17

Değişkenlerin bu etkileri Design-Expert yazılımı tarafından önerilen kuadratik model fonksiyonları ile (Eş.9 ve Eş.10) daha net görülmektedir. Eş.9, incelenen değişkenler ile hidrojen üretim verimi arasındaki bağıntıyı tanımlarken, Eş.10 değişkenler ile H₂ arasındaki

ilişkiyi açıklamaktadır. Her iki eşitlikte yer alan lineer katsayılar (b_1, b_2, b_3 ve b_4) incelendiğinde bağımsız değişkenlerin farklı nispette hidrojen üretimine katkı sağladıkları görülmektedir. Eş.9'deki lineer katsayılara bakıldığında tüm değişkenlerin hidrojen üretim verimine farklı oranlarda pozitif katkı sağladığı görülmektedir. Buada en yüksek etkiyi C/P oranı sağlarken (b_2 : 19.04), ikinci büyük etki C/N oranına aittir (b_1 : 9.9). C/Fe ve C/Ni oranlarının katkısı yaklaşık aynı seviyede olmuştur (b_3 : 0.17, b_4 : 0.15). Diğer taraftan faktörlerin lineer ve kuadratik etkileşimi ile ilgili olan katsayıları incelendiğinde değişkenlerin farklı oranlarda hidrojen üretim veriminin artışına veya azalışına yönelik katkı sağladıkları görülmektedir. Aynı inceleme HÜH'nı temsil eden Eş.10 için yapıldığında tüm faktörlerin yine farklı nispette HÜH üzerinde artışa neden oldukları anlaşılmaktadır. En yüksek etki yine C/P (b_2 : 0.068) oranı ile sağlanırken bu katkı sırasıyla C/N, C/Ni ve C/Fe ile sağlanmıştır. Eş. 10'da ikili etkileşim ve kuadratik etkileri temsil eden katsayılar incelendiğinde yine her bir durumun HÜH üzerinde farklı oranlarda etkili olduğu anlaşılmaktadır. Değişkenlerin hidrojen üretim verim ve hızı üzerine olan etkileri amaç fonksiyonları kullanılarak Design-Expert programı tarafından çizdirilen ve aşağıda sunulan grafiklerden daha iyi anlaşılmaktadır. Tablo 6 incelendiğinde dikkat çeken bir başka konu deneysel sonuçlar ile programın önerdiği model fonksiyonları kullanılarak tahmin edilen değerlerin birbirine yakın olması ve farkların (residual) düşük olmasıdır.

$$Y_{\text{VERİM}} = - 522.19625 + 9.90174 X_1 + 19.04004 X_2 + 0.17443 X_3 + 0.15167 X_4 - 0.017013 X_1 X_2 + 3.64434E-004 X_1 X_3 - 2.03392E-005 X_1 X_4 - 9.15033E-005 X_2 X_3 + 1.23812E-004 X_2 X_4 - 4.55084E-006 X_3 X_4 - 0.10657 X_1^2 - 0.36166 X_2^2 - 3.99080E-005 X_3^2 - 1.69641E-005 X_4^2$$

(Eş. 9)

$$Y_{\text{HÜH}} = -1.82650 + 0.053162 X_1 + 0.068713 X_2 + 5.86766E-004 X_3 + 7.19509E-004 X_4 + 1.61650E-004 X_1 X_2 + 1.51172E-006 X_1 X_3 - 8.41623E-007 X_1 X_4 + 4.28468E-006 X_2 X_3 + 1.53926E-006 X_2 X_4 - 1.00674E-007 X_3 X_4 - 6.15025E-004 X_1^2 - 1.79418E-003 X_2^2 - 8.83768E-008 X_3^2 - 5.52759E-008 X_4^2$$

(Eş. 10)

Hidrojen üretim verimi ve HÜH'ları için Design-Expert ile adimsal model uyumluluğu testi yapıldığında her iki amaç fonksiyonu için en uygun modelin kuadratik model türü olduğu bulunmuştur (Lack-of-Fit test p-değeri, >0.05). Buna göre hidrojen üretim verimini temsil eden

kuadratik model için korelasyon katsayısı olan R^2 değeri %96 iken HÜH için belirlenen R^2 değeri %92 olmuştur.

Hidrojen üretim verimi ve HÜH model uyumluluklarının yeterliliğinin test edilmesi amacıyla Design-Expert yazılımında yapılan varyans analizleri (ANOVA) sırasıyla Tablo 7 ve 8'de özetlenmiştir. Tablo 7'da görüldüğü gibi hidrojen üretim verim modeli için önerilen p olasılık değerinin 0.05'ten düşük çıkması modelin önemli olduğuna işaret etmektedir. Diğer taraftan lack of fit analizine ait P değerinin 0.05'ten yüksek çıkması lack of fit'in önemsiz olduğunu ve model uyumluluğunun iyi olduğuna işaret etmektedir. Değişkenler ve etkileşimleri için de analiz yapıldığında p değerleri 0.05'ten küçük çıkan X_1 , X_4 , X_1^2 , X_2^2 , X_3^2 , X_4^2 terimlerinin hidrojen verimi üzerine önemli etkisi olduğu sonucu çıkmıştır.

Tablo 7. Hidrojen üretim verimine ait varyans analiz (ANOVA) tablosu.

İstatistiksel parametreler	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri	
Model	297056,606	14	21218,32897	20,83103935	< 0.0001	önemli
X_1 -C/N	5123,26688	1	5123,266875	5,029753945	0.0446	
X_2 -C/P	162,288075	1	162,288075	0,159325896	0.6968	
X_3 -C/Fe	1525,5075	1	1525,5075	1,497663025	0.2445	
X_4 -C/Ni	28698,4321	1	28698,43213	28,17461119	0.0002	
X_1X_2	777,8521	1	777,8521	0,763654278	0.3993	
X_1X_3	2442,3364	1	2442,3364	2,397757416	0.1475	
X_1X_4	25,755625	1	25,755625	0,025285518	0.8763	
X_2X_3	39,69	1	39,69	0,038965554	0.8468	
X_2X_4	246,019225	1	246,019225	0,241528735	0.6320	
X_3X_4	2274,3361	1	2274,3361	2,232823558	0.1609	
X_1^2	157878,433	1	157878,4327	154,9967412	< 0.0001	
X_2^2	120814,043	1	120814,0426	118,6088724	< 0.0001	
X_3^2	68879,982	1	68879,98196	67,62274334	< 0.0001	
X_4^2	142662,121	1	142662,1209	140,0581666	< 0.0001	
Residual	12223,1034	12	1018,591949			
Lack of Fit	11351,5721	10	1135,157213	2,60497186	0.3092	önemsiz
Pure Error	871,531267	2	435,7656333			
Cor Total	309279,709	26				

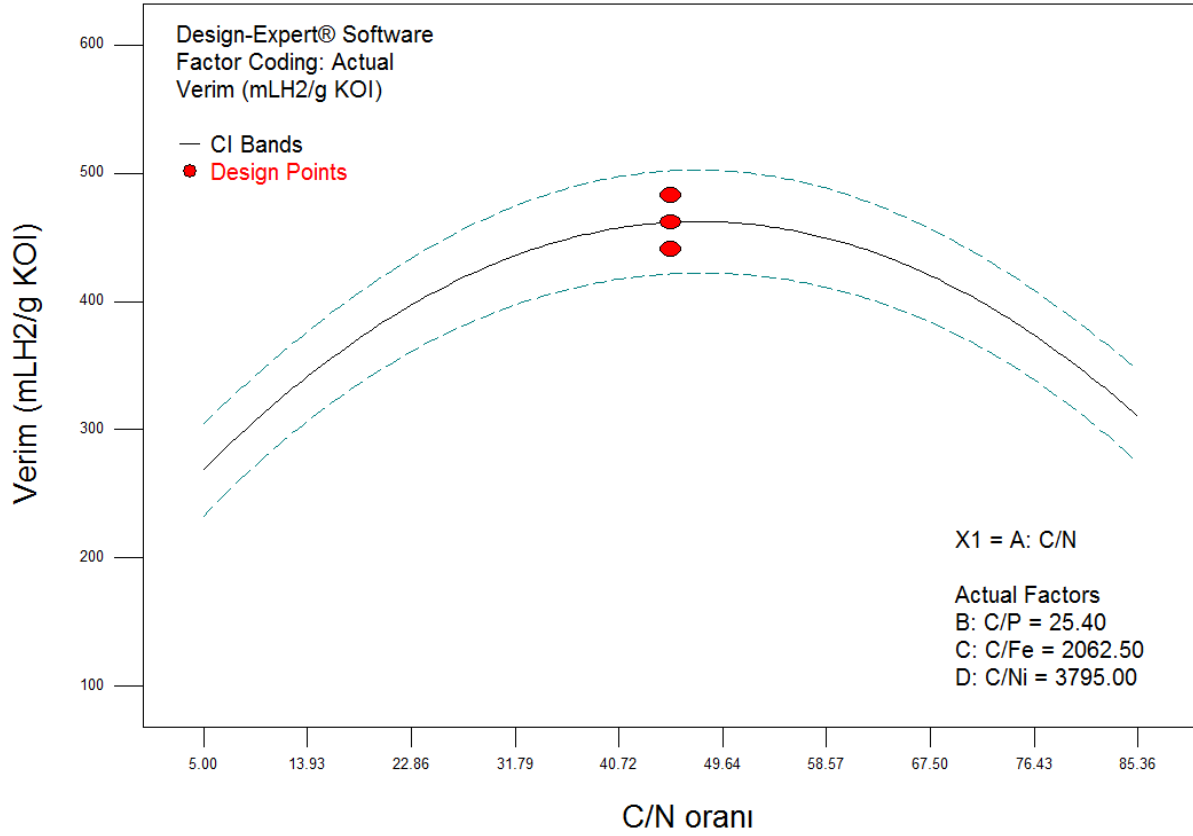
Tablo 8, HÜH modeline ait ANOVA tablosunu özetlemektedir. Buna göre model için önerilen p olasılık değerinin 0.05'ten düşük çıkması önerilen modelin önemli olduğuna işaret etmektedir. Bu durum diğer parametreler ve etkileşimleri için de analiz edildiğinde p değerleri 0.05'ten küçük

çıkan X_4 , X_{34} , X_1^2 ve X_2^2 terimlerinin HÜH üzerine önemli etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan lack of fit testi için p değerinin 0.05'ten yüksek çıkması ve F değerinin 115.91 olması, önemli bir uyumsuzluğun olmadığına ve modelin güvenli bir şekilde kullanılabileceğine işaret etmektedir.

Tablo 8. Hidrojen üretim hızına ait varyans analiz (ANOVA) tablosu

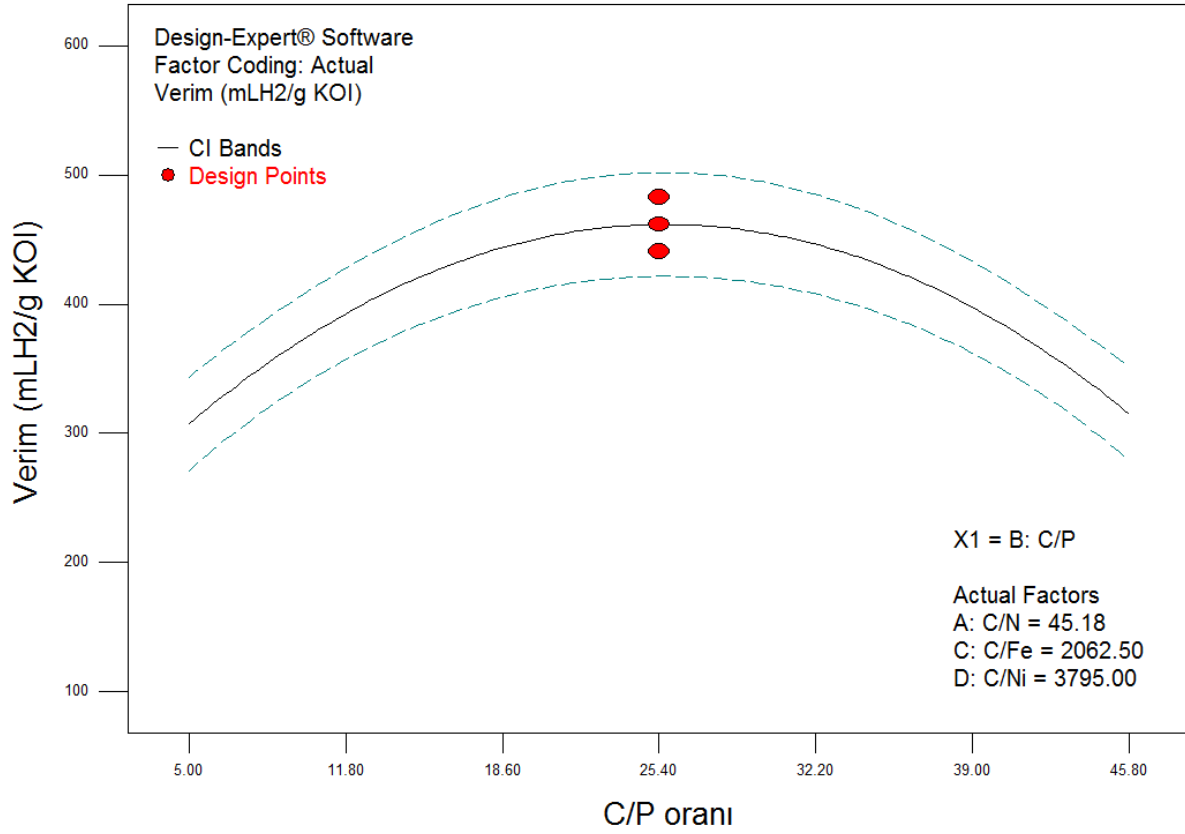
İstatistiksel parametreler	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri	
Model	9,096165741	14	0,649726124	10,60236409	0.0001	önemli
X_1 -C/N	0,0507	1	0,0507	0,827332993	0.3810	
X_2 -C/P	0,001008333	1	0,001008333	0,01645419	0.9001	
X_3 -C/Fe	0,010208333	1	0,010208333	0,166581676	0.6904	
X_4 -C/Ni	1,0092	1	1,0092	16,46833248	0.0016	
X_1X_2	0,070225	1	0,070225	1,145945946	0.3055	
X_1X_3	0,042025	1	0,042025	0,685772565	0.4238	
X_1X_4	0,0441	1	0,0441	0,71963284	0.4129	
X_2X_3	0,087025	1	0,087025	1,42009179	0.2564	
X_2X_4	0,038025	1	0,038025	0,620499745	0.4461	
X_3X_4	1,113025	1	1,113025	18,16257012	0.0011	
X_1^2	5,25804537	1	5,25804537	85,80186224	< 0.0001	
X_2^2	2,973392593	1	2,973392593	48,52042986	< 0.0001	
X_3^2	0,337792593	1	0,337792593	5,512168773	0.0369	
X_4^2	1,514667593	1	1,514667593	24,71665628	0.0003	
Residual	0,735375	12	0,06128125			
Lack of Fit	0,734108333	10	0,073410833	115,9118421	0.0086	önemsiz
Pure Error	0,001266667	2	0,000633333			
Cor Total	9,831540741	26				

Hidrojen üretim veriminin C/N oranına göre değişimi Eş.9 kullanılarak Şekil 6'da gösterilmiştir. Buna göre sabit C/P (25.40), C/Fe (2062.50) ve C/Ni (3795.00) oranlarında hidrojen üretim verimi, C/N oranının artmasıyla belirli bir değere kadar artmış, daha sonra azalma göstermiştir. Genel olarak hidrojen üretim verimi değerleri 200-500 mLH₂/g KOİ arasında değişim göstermiştir. Hidrojen verimi C/N oranının 5'ten 47.65'e çıkmasıyla maksimum 466.11 mLH₂/g KOİ değerine ulaşmış olup, daha yüksek C/N oranlarında verim değerleri düşmüştür. Bunun nedeni düşük C/N oranında yüksek olan azot miktarının inhibisyona, yüksek C/N oranında düşük olan azot miktarının ise azot limitlemesine neden olmasıdır. Hiç azot ve fosfor ilavesi yapılmayan durumda elde edilen hidrojen üretim verimi ortalama 145 mLH₂/g KOİ olup, azot ve fosfor ilavesinin önemini ortaya koymuştur.



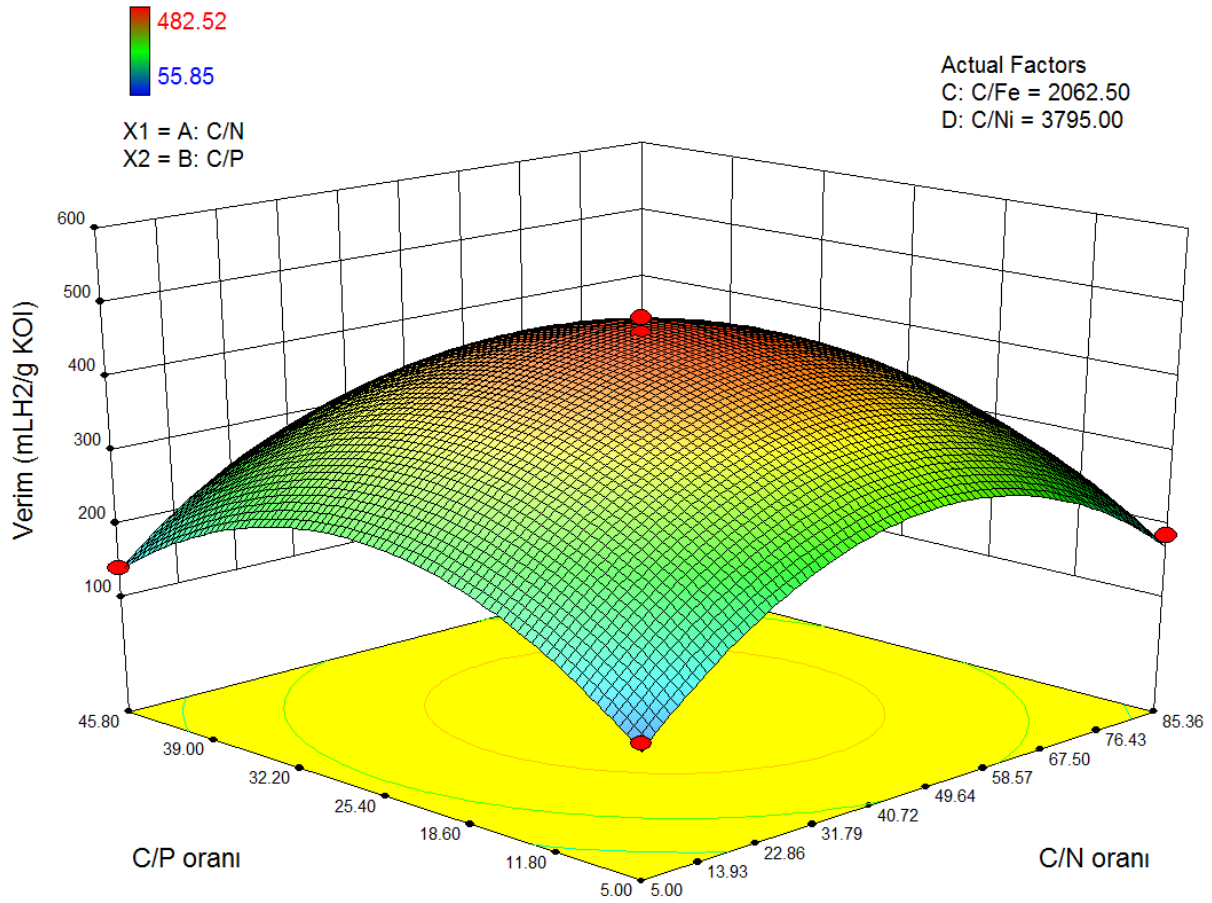
Şekil 6. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g KOI) C/N oranına göre değişimi

Şekil 7, Hidrojen üretim veriminin C/P oranına göre değişimini göstermektedir. Buna göre sabit C/N (45.18), C/Fe (2062.50) ve C/Ni (3795.00) oranlarında hidrojen üretim verimi C/P oranının artmasıyla belirli bir değere kadar artmış, daha sonra azalma göstermiştir. Hidrojen verimi C/P'nin 5'ten 25.40'a artırılmasıyla en yüksek değeri olan 466.11 mLH₂/g KOI değerine ulaştıktan sonra daha yüksek C/P oranlarında düşüş göstermiştir. Şekil 7'den açıkça görüldüğü üzere, ortama ilave edilen fosfor miktarı C/P: 25.40 oranından daha düşük C/P oranlarında inhibisyona, daha yüksek C/P oranlarında limitlemeye neden olmuştur.



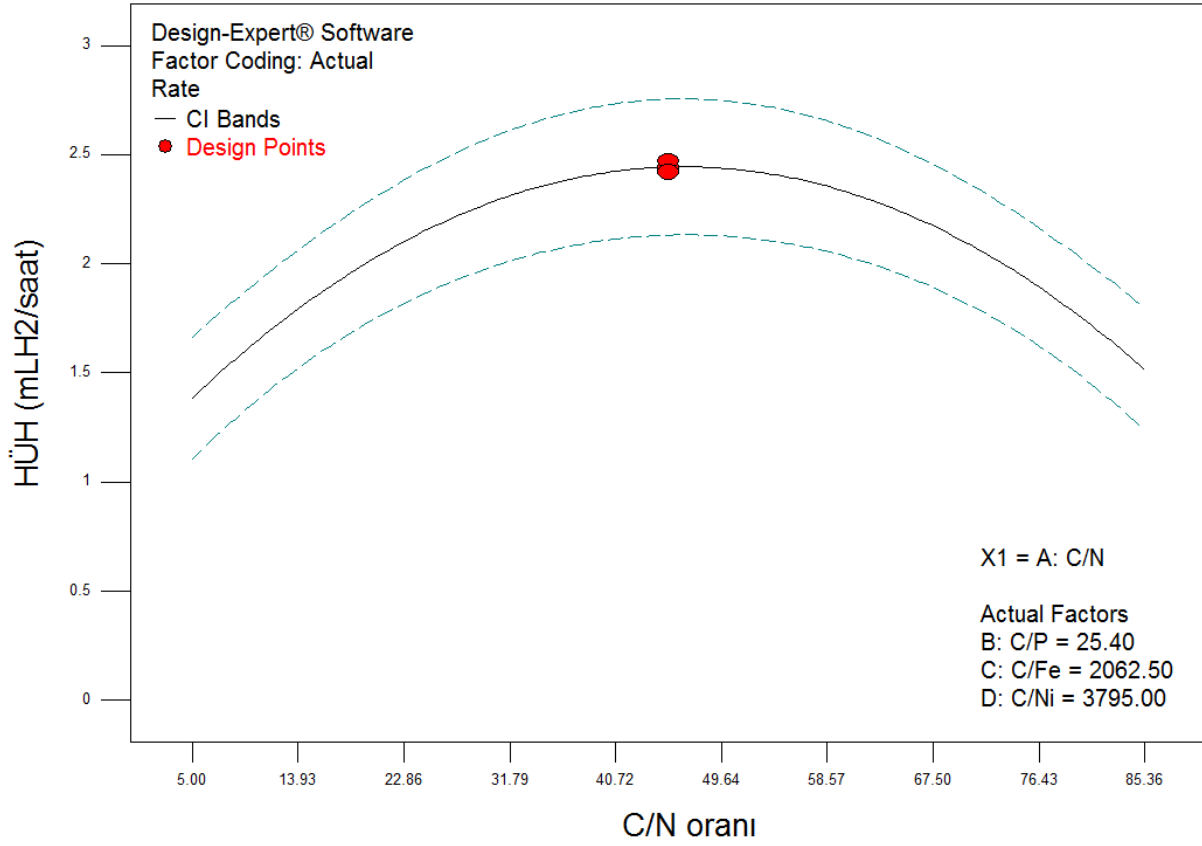
Şekil 7. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g KOİ) C/P oranına göre değişimi

Hidrojen üretim veriminin C/N ve C/P oranlarına göre değişimi Şekil 8'de gösterilmiştir. Sabit C/Fe (2062.50) ve C/Ni (3795.00) oranlarında elde edilen bu grafik Şekil 6 ve Şekil 7 ile uyumlu çıkmıştır. Hidrojen üretim verimi hem C/N hemde C/P oranlarının artırılmasıyla en yüksek değer olan 466.11 mLH₂/g KOİ değerine ulaştıktan sonra daha yüksek C/N ve C/P oranlarında düşmüştür. Bunun nedeni yukarıda açıklandığı üzere düşük C/N ve C/P oranlarında yüksek N ve P miktarlarının mikrobiyal büyüme üzerinde inhibisyona neden olması, yüksek C/N ve C/P oranlarında ise düşük N ve P miktarlarının limitleme yapmasıdır. En yüksek hidrojen üretim verimi için uygun olan C/N ve C/P oranlarının orta noktalar olduğu Şekil 8'de açıkça görülmektedir.



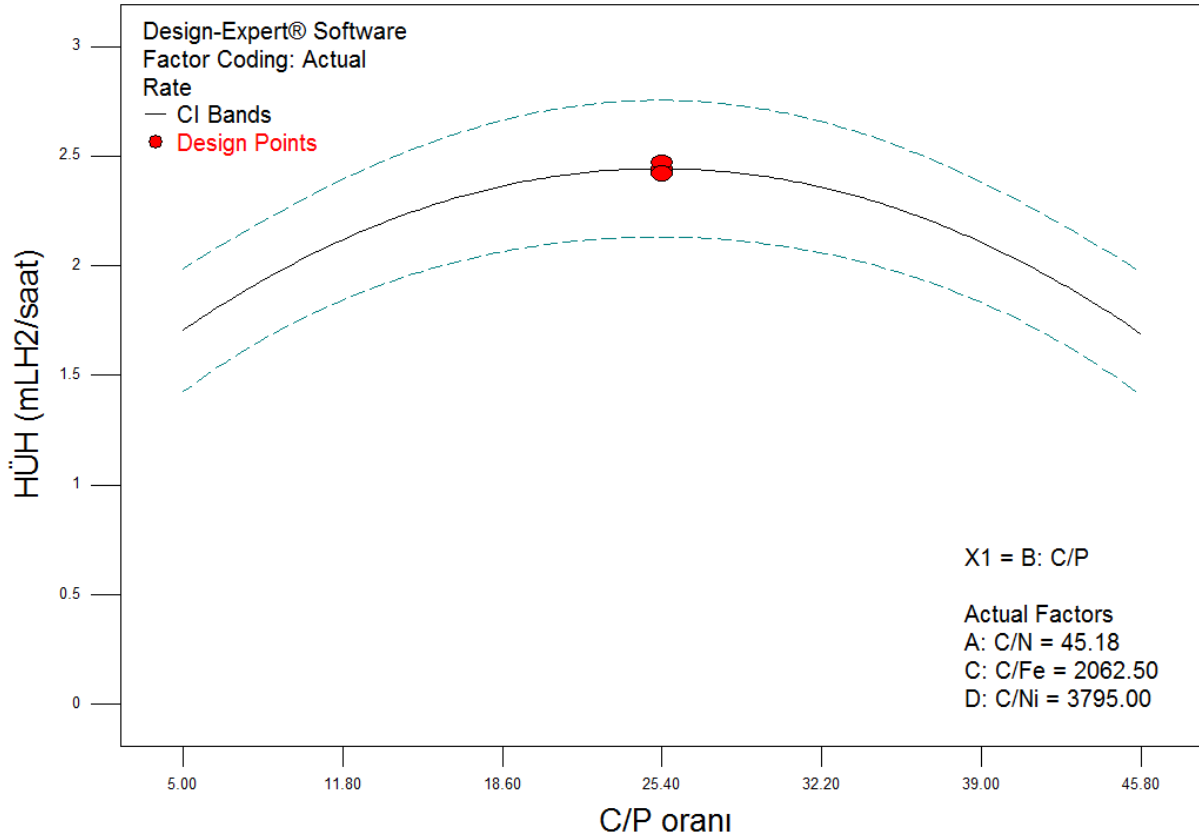
Şekil 8. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g KOİ) C/N ve C/P oranlarına göre değişimi

Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/N oranına göre değişimi Şekil 9'da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi sabit C/P (25.40), C/Fe (2062.50) ve C/Ni (3795.00) oranlarında HÜH, C/N oranının artmasıyla belirli bir değere kadar artmış, daha sonra azalma göstermiştir. Genel olarak HÜH değerleri 1.00-2.50 mLH₂/saat arasında değişim göstermiştir. HÜH, C/N oranının 5'ten 47.65'e çıkmasıyla maksimum 2.47 mLH₂/saat değerine ulaşmış olup, daha yüksek C/N oranlarında düşmüştür. Bunun nedeni düşük C/N oranında yüksek olan azot miktarının inhibisyona, yüksek C/N oranında düşük olan azot miktarının ise azot limitlemesine neden olmasıdır.



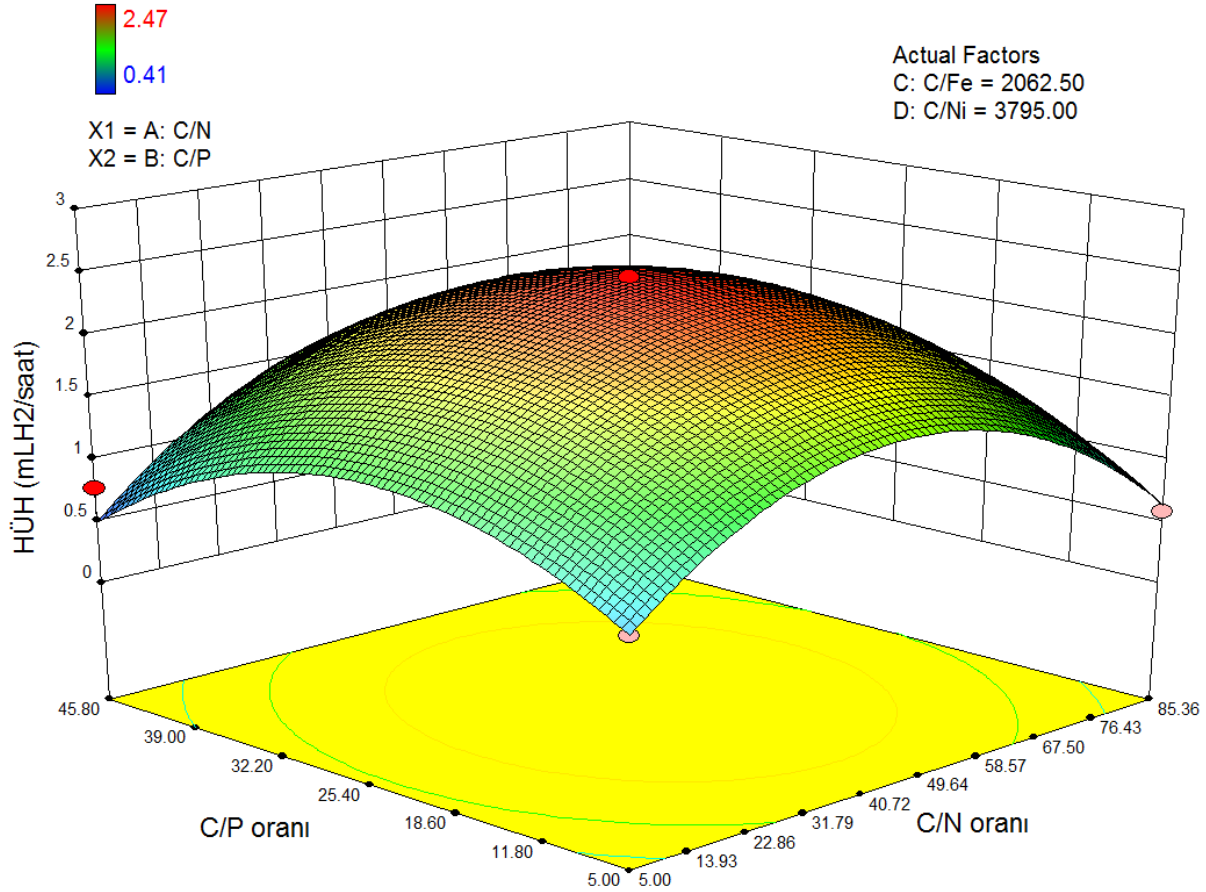
Şekil 9. Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/N oranına göre değişimi

Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/P oranına göre değişimi Şekil 10'da gösterilmiştir. Buna göre sabit C/N (45.18), C/Fe (2062.50) ve C/Ni (3795.00) oranlarında HÜH, C/P oranının artmasıyla belirli bir değere kadar artmış, daha sonra azalma göstermiştir. HÜH, C/P oranının 5'ten 25.40'a artırılmasıyla en yüksek değeri olan 2.47 mLH₂/saat değerine ulaştıktan sonra daha yüksek C/P oranlarında düşüş göstermiştir. Şekil 10'dan açıkça görüldüğü üzere, ortama ilave edilen fosfor miktarı C/P: 25.40 oranından daha düşük C/P oranlarında inhibisyona, daha yüksek C/P oranlarında limitlemeye neden olmuştur.



Şekil 10. Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/P oranına göre değişimi

Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/N ve C/P oranlarına göre değişimi Şekil 11'da özetlenmiştir. Sabit C/Fe (2062.50) ve C/Ni (3795.00) oranlarında elde edilen bu grafik Şekil 9 ve Şekil 10 ile uyumlu çıkmıştır. HÜH hem C/N hemde C/P oranlarının belirli bir değere kadar artırılmasıyla en yüksek değer olan 2.47 mLH₂/saat değerine ulaştıktan sonra daha yüksek C/N ve C/P oranlarında düşüş göstermiştir. Bunun nedeni yukarıda açıklandığı üzere düşük C/N ve C/P oranlarında yüksek N ve P miktarlarının mikrobiyal büyüme üzerinde inhibisyona neden olması, yüksek C/N ve C/P oranlarında ise düşük N ve P miktarlarının limitleme yapmasıdır. En yüksek HÜH için uygun olan C/N ve C/P oranlarının orta noktalar olduğu Şekil 11'de açıkça görülmektedir.



Şekil 11. Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/N ve C/P oranlarına göre değişimi

Yukarıdaki sonuçlar incelendiğinde hidrojen verim ve hızı için maksimum birer noktanın olduğu görülmektedir. Bu nedenle Design-Expert yazılımı kullanılarak optimizasyon çalışması yapılarak en yüksek hidrojen üretimi ve hızını sağlayan koşullar belirlenmiştir. Buna göre en yüksek hidrojen üretim verimi ve HÜH değerlerini veren şartların C/N: 47.65, C/P: 25.40, C/Fe: 2131.30 ve C/Ni: 4248.50 oranlarında elde edileceği bulunmuş ve bu koşullarda beklenen verim ve hız değerlerinin 466 mLH₂/g KOİ ve 2.46 mLH₂/saat olduğu hesaplanmıştır. Belirlenen bu koşullarda yapılan karanlık fermentasyon çalışmasında ulaşılan verim ve hız değerleri sırasıyla 460.93 mLH₂/g KOİ ve 2.42 mLH₂/saat çıkmıştır. Deneysel sonuçların beklenen sonuçlar ile uyumlu çıkması oluşturulan modellerin uygulanabilirliğini göstermiştir. Buna göre şeftali posasından doğal mikroorganizmalar yardımıyla karanlık fermentasyonda optimum hidrojen üretim verimi ve hızını sağlayan C/N/P/Fe/Ni oranınının 100/2.09/3.94/0.047/0.023 olduğu

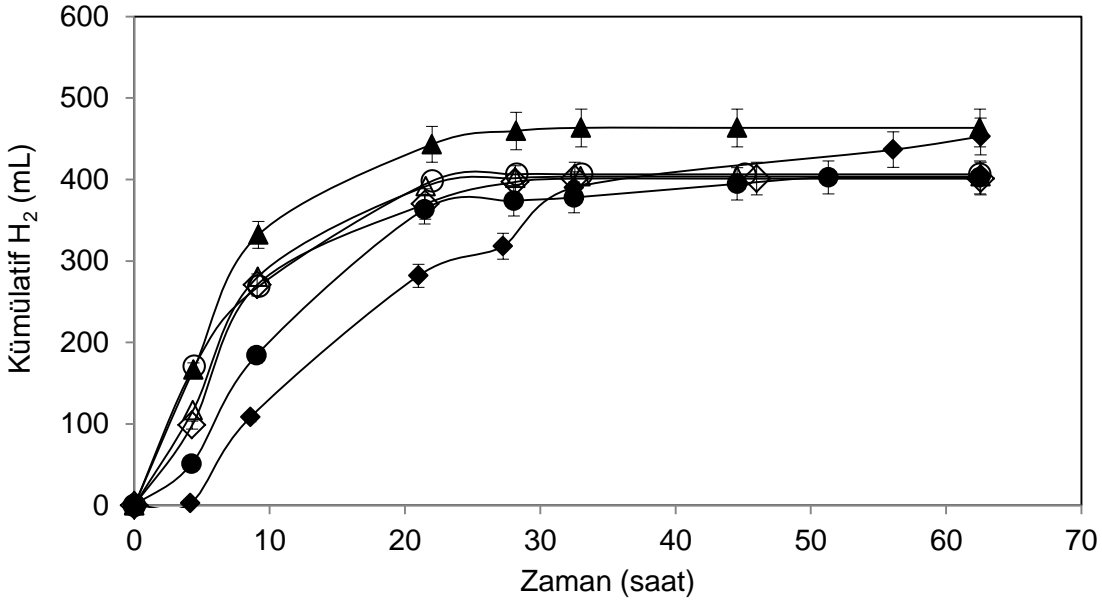
belirlenmiştir. Başka bir ifade ile sabit C/Fe (2131.30) ve C/Ni (4248.50) oranlarında en uygun C/N/P oranı 100/2.09/3.94 dir.

Proje önersinde karanlık fermentasyonda hedeflenen en yüksek hidrojen verim ve HÜH değerlerinin sırasıyla 335.5 mLH₂/g KOİ ve 30 mLH₂/saat olması hedeflenmiştir. Ancak yukarıdaki sonuçlar incelendiğinde HÜH açısından elde edilen en yüksek değer 2.5 mLH₂/saat'i geçmediği görülmüştür. Bu nedenle B-Planı devreye alınarak dışarıdan mikroorganizma takviyesi ile hız değerinin hedeflenen değere ulaşması için ilave çalışmalar yapılmıştır. Raporun bundan sonraki bölümü Pakamaya A.Ş. anaerobik çamuru ile aşılana şeftali posası atığından karanlık fermentasyon ile hidrojen üretiminin optimize edilmesini kapsamaktadır.

4.2.3 Dışarıdan aşı ilavesi yapılarak hidrojen gazı üretimi

4.2.3.1 Başlangıç biyokütle konsantrasyonunun etkisi

Şeftali posası atığından karanlık fermentasyon ile hidrojen gazı üretiminde kümülatif hidrojen hacminin farklı biyokütle konsantrasyonları için zamana göre değişimi Şekil 12'de gösterilmiştir. Bu deneylerde başlangıç substrat konsantrasyonu ile tüm deneysel şartlar aynı tutulurken, başlangıç biyokütle konsantrasyonu 0 ile 5 g/L arasında değiştirilmiştir. Şekil 12'e dikkat edilirse ortama biyokütle ilavesinin hidrojen üretiminde adaptasyon süresini azalttığı söylenebilir. Hidrojen üretimi tüm koşullarda yaklaşık 24 saat içerisinde tamamlanmıştır. Tüm durumlar için oluşan toplam kümülatif hidrojen gazı hacmi yaklaşık aynı seviyelerde olup, 390-470 mL arasında değişmiştir. En yüksek kümülatif hidrojen (460 mL) oluşumu 3.0 g/L başlangıç biyokütle konsantrasyonunda elde edilmiş olup, bunu 450 mL ile hiç aşı yapılmayan deney takip etmiştir. En düşük hidrojen hacmi ise 0.5 g/L'de oluşmuştur.



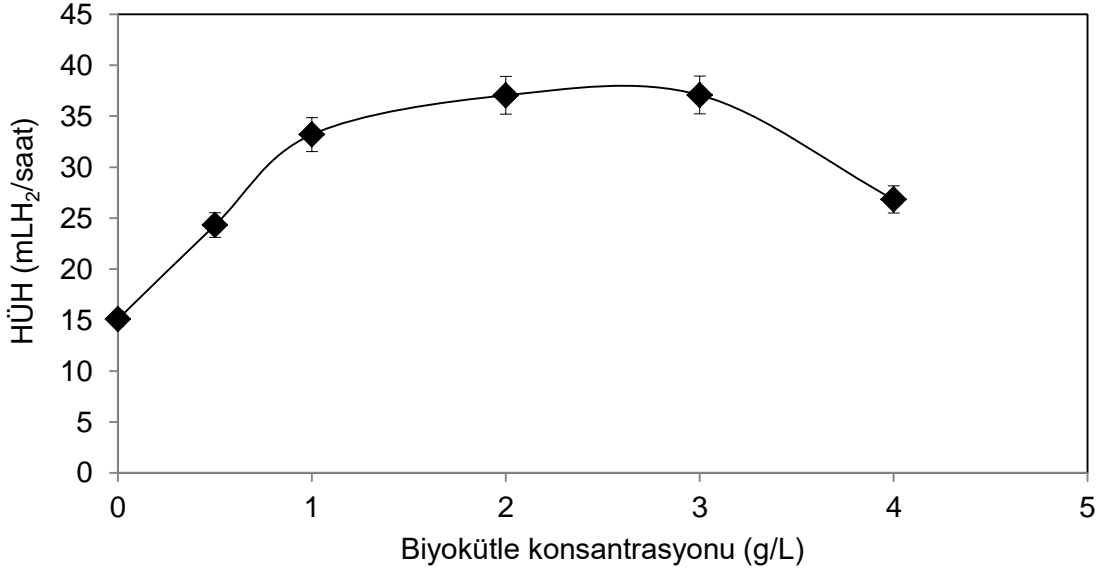
Şekil 12. Kümülatif hidrojen gazı hacminin farklı biyokütle konsantrasyonları (g/L) için zamana göre değişimi (◆) 0.0, (◇) 1.0, (△) 2.0, (▲) 3.0, (○) 4.0, (●) 5.0

Farklı başlangıç biyokütle konsantrasyonlarına ait kümülatif hidrojen hacim ve süre verileri Statistica programında Gompertz eşitliği için regresyon analizine tabi tutulduğunda elde edilen Gompertz eşitliği katsayıları Tablo 9'da verilmiştir. Buna göre maksimum hidrojen üretim potansiyelleri (P) Şekil 12 ile uyumlu çıkmıştır. P değerleri 390 ile 470 mL arasında değişmiş olup en yüksek P değeri 461.85 mL ile 3.0 g/L için bulunmuştur. Hidrojen üretim hızı (R_m) değerleri incelendiğinde, hız değerinin biyokütle konsantrasyonu artışı ile birlikte artarak 3.0 g/L'de 37.07 mL/H₂ ile en yüksek değere ulaştığı, daha yüksek biyokütle konsantrasyonlarında ise düştüğü görülmüştür. Bu durum Şekil 13'te daha net bir şekilde görülmektedir.

Tablo 9. Farklı biyokütle konsantrasyonları için Gompertz eşitliği katsayıları

Biyokütle konsantrasyonu (g/L)	P (mL H ₂)	R_m (mLH ₂ /saat)	λ (saat)	r^2
0	452.84	15.10	2.60	0.99
0.5	394.84	24.32	1.71	0.99
1.0	397.77	33.20	0.93	0.99
2.0	402.71	37.05	1.14	0.99
3.0	461.85	37.07	0.00	0.99
4.0	409.28	26.83	0.00	0.99

Tablo 9 incelendiğinde adaptasyon süresinin tüm durumlar için 3 saatten daha düşük olduğu görülmektedir. Korelasyon katsayılarının bire yakın olması ve sonuçların Şekil 12 ile uyumlu çıkması regresyon analizinin güvenilirliğini göstermiştir.



Şekil 13. HÜH değerinin başlangıç biyokütle konsantrasyonuna göre değişimi

Farklı başlangıç biyokütle konsantrasyonu içeren deneyler için deney başlangıcı ve sonundaki TOC ve TVFA konsantrasyonları Tablo 10'da gösterilmiştir. 20 g/L mertebesindeki TOC konsantrasyonları tüm şartlarda belirli bir miktar tüketilmiş olup, TOC giderim verimi %9-26 arasında değişmiştir. Tüm koşullarda deney başlangıcında 700-900 mg/L mertebesinde olan TVFA konsantrasyonu deney sonunda 3-5 g/L seviyelerine çıkmıştır.

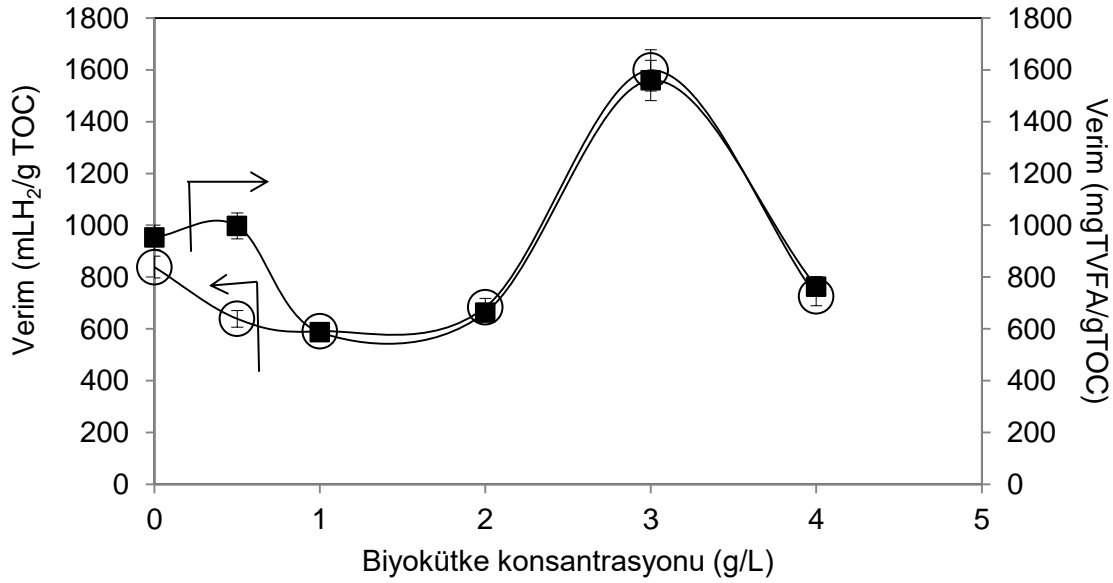
Tablo 10. Biyokütle deneyi başlangıç ve sonundaki TOC ve TVFA konsantrasyonları

Biyokütle konsantrasyonu (g/L)	TOC _o (g/L)	TOC _{SON} (g/L)	TVFA _o (g/L)	TVFA _{SON} (g/L)
0	17.31	13.70	0.718	4.16
0.5	19.13	14.96	0.831	4.99
1.0	17.26	12.75	0.780	3.43
2.0	20.04	16.09	0.902	3.52
3.0	20.27	18.34	0.831	3.84
4.0	17.27	13.54	0.771	3.62

Hidrojen (mLH₂/g TOC) ile TVFA üretim (mgTVFA/g TOC) verimlerinin başlangıç biyokütle konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 14'te gösterilmiştir. Buna göre her iki verim değerinin

biyokütle konsantrasyonuna göre değişimi yaklaşık aynı olmuştur. Hidrojen üretim verimi 0.0-2.0 g/L biyokütle konsantrasyonları arasında 590-840 mLH₂/g TOC arasında değişirken, 3.0 g/L'de 1598 mLH₂/g TOC ile en yüksek değerine ulaşmıştır. 4.0 g/L biyokütle konsantrasyonunda ise verim düşerek 726 mLH₂/g TOC olmuştur. Diğer taraftan TVFA üretim verimi 0.0-2.0 g/L biyokütle konsantrasyonları arasında 600-1000 mgTVFA/g TOC civarında seyrederken, 3.0 g/L'de 1559 mgTVFA/g TOC ile en yüksek değerine ulaşmıştır. Daha yüksek biyokütle konsantrasyonunda ise TVFA üretim verimi düşerek 763 mgTVFA/g TOC değerine düşmüştür.

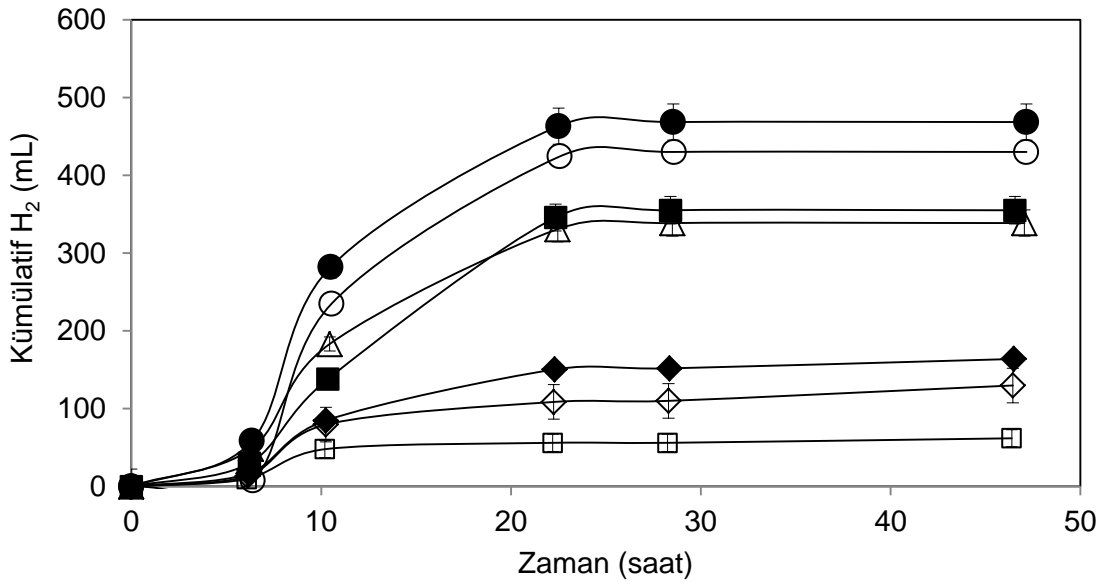
Tüm bu veriler değerlendirildiğinde birim şeftali posasından en yüksek verim ve hızda hidrojen üretiminin 3.0 g/L başlangıç biyokütle konsantrasyonunda elde edildiği sonucu çıkmaktadır. Buna göre bu koşullardaki biyokütle /substrat oranı 0.058 g biyokütle/g KM şeftali posası olmaktadır. Ortama dışarıdan bakteriyel aşı yapılmasının ayrıca adaptasyon süresinin ciddi şekilde düşmesine katkısı olmuştur. Ayrıca HÜH değerleri 35 mLH₂/saat üzerine çıkarak proje önerisi hedefine ulaşılmıştır.



Şekil 14. Hidrojen üretim (mLH₂/g TOC) ile TVFA üretim (mgTVFA/g TOC) verimlerinin biyokütle konsantrasyonuna göre değişimi.

4.2.3.2 Başlangıç substrat konsantrasyonunun etkisi

Şeftali posasından karanlık fermentasyon ile hidrojen üretiminde başlangıç substrat konsantrasyonunun etkisi araştırılırken başlangıç substrat konsantrasyonu hariç diğer tüm koşullar sabit tutulmuştur. Deneysel başlangıç atık şeftali posası konsantrasyonu 8.35-101.98 g KM/L aralığında incelenmiş olup, bu konsantrasyonlar için kümülatif hidrojen (mL) hacminin zamana göre değişimi Şekil 15'te gösterilmiştir. Tüm koşullar için hidrojen üretimi yaklaşık 7 saatlik bir adaptasyon süresinden sonra başlayarak 24 saat içerisinde tamamlanmıştır. Toplam deney süresi 48 saat olup, tüm koşullarda oluşan kümülatif hidrojen hacimleri farklı olmuştur. Dikkat edilirse kümülatif hidrojen hacmi substrat konsantrasyonunun artmasıyla artarak 89.08 g KM/L için en yüksek değerine (470 mL) ulaşmış, daha yüksek substrat konsantrasyonunda (101.98 g KM/L) ise muhtemelen substrat inhibisyonu nedeniyle bir miktar azalmıştır. En düşük kümülatif hidrojen üretimi 60 mL ile 8.35 g KM/L substrat konsantrasyonunda elde edilmiştir.



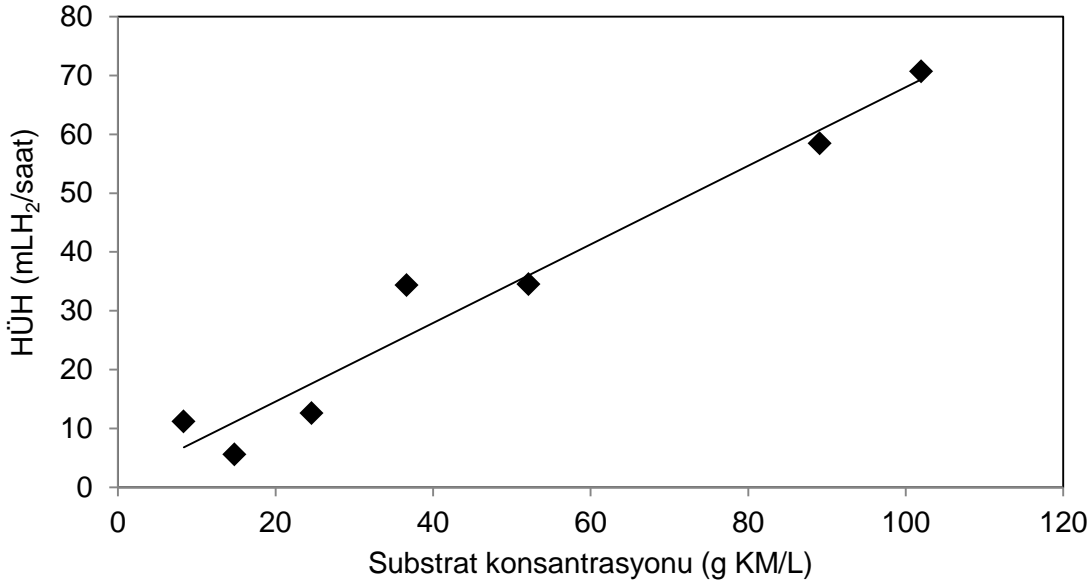
Şekil 15. Farklı başlangıç substrat konsantrasyonları (g KM/L) için kümülatif hidrojen (mL) hacminin zamana göre değişimi (□) 8.35, (◇) 14.78, (◆) 24.57, (■) 36.66, (△) 52.12, (●) 89.08, (○) 101.98

Başlangıç substrat konsantrasyonlarına ait kümülatif hidrojen hacimleri ile zaman verileri Statistica programında Gompertz eşitliği kullanılarak regresyon analizine tabi tutulduğunda elde edilen katsayılar Tablo 11’de özetlenmiştir. Tablo 11’den açıkça görüldüğü gibi maksimum hidrojen üretim potansiyeli olan P değerleri Şekil 15 ile uyumlu çıkmış ve substrat konsantrasyonunun 8.35 gKM/L’den 89.08 g KM/L’ye yükseltilmesiyle 60.18’den 468.39 mL’e yükselmiş, daha sonra 101.98 g KM/L’de bir miktar azalarak 429.03 mL’ye düşmüştür. Hidrojen üretim hızı değerleri incelendiğinde, benzer değişim elde edilmiş olup, substrat konsantrasyonunun artmasıyla birlikte hız değerleri sürekli artış göstererek 101.98 g KM/L’de 70.65 mL_{H₂}/saat’a ulaşmıştır. Hidrojen üretim hızının (HÜH) başlangıç substrat konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 16’da daha rahat görülmektedir. Substrat konsantrasyonunun artırılması atık içerisindeki çözünmüş glikoz miktarıyla doğru orantılı olduğundan HÜH değerinin substrat konsantrasyonu ile birlikte artması yükselen şeker konsantrasyonu ile açıklanabilir.

Tablo 11. Farklı başlangıç substrat konsantrasyonları (gKM/L) için Gompertz katsayıları (V₀: 150 mL)

Substrat konsantrasyo nu (gKM/L)	P (mLH₂)	R_m (mLH₂/saat)	λ (saat)	r²
8.35	60.18	11.15	5.29	0.96
14.78	129.32	5.56	6.13	0.95
24.57	161.93	12.61	4.11	0.99
36.66	356.94	34.35	6.30	0.99
52.12	338.98	34.48	5.08	0.99
89.08	468.39	58.44	5.55	0.99
101.98	429.03	70.65	7.18	0.99

Farklı substrat konsantrasyonları için Tablo 11’de verilen adaptasyon süreleri (λ) de Şekil 15 ile uyumlu çıkmıştır. Buna göre hidrojen üretimi için gerekli olan adaptasyon süresi 4-7.2 saat arasında değişmiştir. Korelasyon sabitlerinin 1.00’a yakın çıkması ve Gompertz katsayılarının Şekil 15 ile uyumlu olması regresyon analizinin güvenilirliğini göstermiştir.



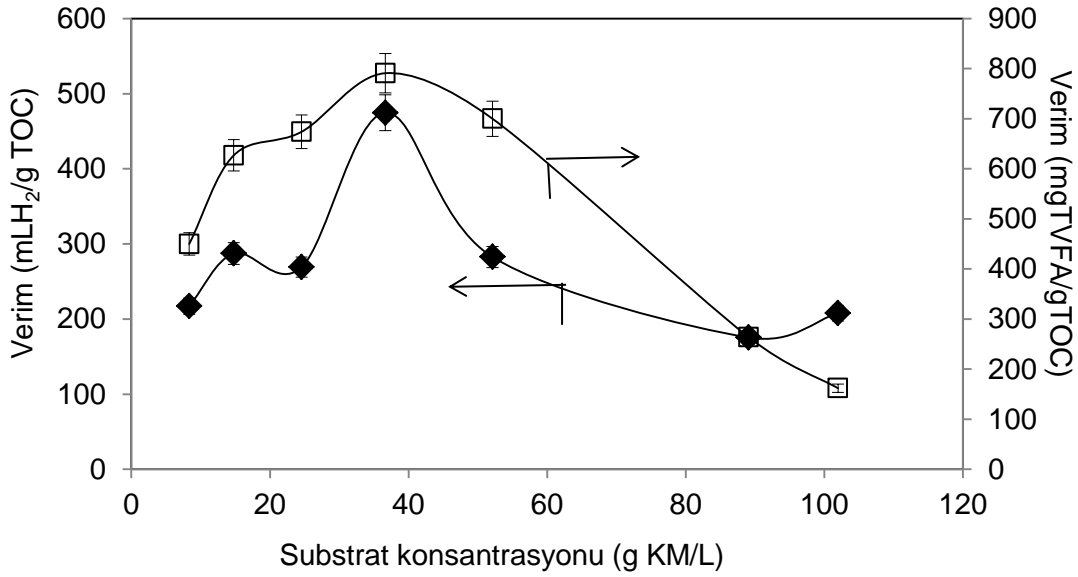
Şekil 16. Hidrojen üretim hızının (HÜH) farklı başlangıç substrat konsantrasyonlarına göre değişimi

Farklı substrat konsantrasyonları için deney başlangıcı ve sonundaki substrat, toplam uçucu yağ asiti (TVFA), TOC konsantrasyonları ile deney sonu TOC yüzdeleri Tablo 12’de verilmiştir. Buna göre TOC giderimleri %30-63 arasında değişirken, deney sonunda kuru madde TOC yüzdeleri %26.48 ile 36.91 arasında değişim göstermiştir. Başlangıç TVFA konsantrasyonları substrat konsantrasyonu ile orantılı artarken deney sonunda tüm şişelerde TVFA artışı görülmüştür. Deney sonu TOC yüzdesi proje önerisinde hedeflenen %6 değerinden henüz yüksek olup, bu hedefe elektrohizroliz basamağı ile ulaşılmıştır.

Tablo 12. Deney başlangıcı ve sonundaki substrat, toplam uçucu yağ asiti (TVFA), TOC konsantrasyonları ile deney sonu TOC yüzdeleri

Substrat konsantrasyonu (gKM/L)	TOC_o (g/L)	TOC_s (g/L)	TVFA_o (g/L)	TVFA_s (g/L)	TOC_s (%)
8.35	2.93	1.03	0.31	1.16	26.48
14.78	6.32	3.13	0.46	2.46	28.08
24.57	10.81	6.75	0.67	3.41	33.47
36.66	16.7	11.71	1.28	5.23	36.91
52.12	25.3	17.31	1.73	7.32	35.69
89.08	43.25	25.45	2.77	7.47	35.69
101.98	52.35	30.8	2.69	6.18	36.86

Hidrojen ve toplam uçucu yağ asidi-TVFA üretim verimlerinin farklı başlangıç substrat konsantrasyonları için değişimi Şekil 17’de verilmiştir. Dikkat edilirse birim atık miktarı başına TVFA ve hidrojen oluşumları yaklaşık aynı değişimi izlemiştir. Hidrojen verimi substrat konsantrasyonunun 8.35 g KM/L’den 36.66 g KM/L’ye çıkmasıyla en yüksek değeri olan 475 mLH₂/g TOC değerine ulaştıktan sonra daha yüksek substrat konsantrasyonlarında düşüş göstermiştir. Aynı şekilde TVFA oluşum verimi de substrat konsantrasyonunun artmasıyla birlikte artarak 36.66 g KM/L’de en yüksek değeri olan 791 mgTVFA/gTOC ulaşmış ve daha yüksek substrat konsantrasyonlarında düşerek en düşük 101.98 g KM/L’de 208 mgTVFA/gTOC seviyesine inmiştir.



Şekil 17. Hidrojen (◆) ve toplam uçucu yağ asidi-TVFA (□) üretim verimlerinin farklı başlangıç substrat konsantrasyonlarına göre değişimi

Yukarıdaki sonuçlar irdelendiğinde, başlangıç substrat (atık) konsantrasyonunun karanlık fermentasyonda önemli bir faktör olduğu anlaşılmaktadır. En yüksek hidrojen oluşum verimi 36.66 g/L başlangıç substrat konsantrasyonunda elde edilirken en yüksek hidrojen üretim hızı 70.65 mLH₂/saat ile 101.98 g KM/L elde edilmiştir. Daha yüksek substrat konsantrasyonunda daha yüksek hidrojen verimi elde edilmesinin nedeni yüksek substrat konsantrasyonunda hazır kullanılabilir şeker konsantrasyonunda artmasıdır. Ancak 101.98 g KM/L'de birim atık başına oluşturulan hidrojen hacmi oldukça düşük çıkmıştır. Bu nedenle 36.66 g KM/L başlangıç substrat konsantrasyonunun daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. 36.66 g KM/L'de gerçekleşen hidrojen üretiminde biyokütle/susbrat oranı 0.0175 g biyokütle/g substrat olmuştur.

4.2.3.3 C/N/P oranının etkisi

Anaerobik çamur ile aşılınmış şeftali posası atığından karanlık fermentasyon ile hidrojen üretiminde C/N/P oranının optimize edilmesinde Design-Expert istatistiksel deney tasarım programı kullanılmıştır. Yöntem olarak Box-Behnken (BBT) tasarımı seçilmiş ve deney noktaları tespit edilmiştir. BBT tasarımında en az üç parametrenin kullanılma koşulu olduğundan bu yöntemin tasarımında C/N, C/P ve C/Fe oranları bağımsız değişken olarak seçilmiştir. Sonuçların sunumunda proje önerisinde vaat edildiği üzere C/N ve C/P oranlarının hidrojen üretimi ve hızına olan etkileri verilmiştir.

Buna göre C/N (X_1), C/P (X_2) ve C/Fe (X_3) oranları bağımsız değişkenler olarak seçilirken, hidrojen oluşum verimi (Y_1) (mLH₂/g TOC) ve hidrojen üretim hızı HÜH (Y_2) (mLH₂/saat) amaç fonksiyonları olarak seçilmiştir. Bu tasarıma göre bağımsız değişken aralıkları C/N oranı için X_1 : 5-85.36, C/P oranı için X_2 : 5-45.80, C/Fe oranı için X_3 :375-3750 seçilerek BBT yöntemine göre iki tekrarlı 15 deneyden oluşan bir set deney tasarlanmış ve her bir deney için hidrojen oluşum verimleri ve HÜH'leri tespit edilmiştir.

Değişkenlere ait aralıkların Design-Expert programına girilmesiyle oluşturulan deney tasarım noktaları ile elde edilen deneysel ve tahmini sonuçlar Tablo 13'te özetlenmiştir. Deneyleerin tekrarlanabilirliğinin test edilmesi amacıyla orta nokta üç sefer tekrar edilmiştir. Tüm deneyler proje önerisinde belirtildiği gibi 37 °C'de inkübatöre yerleştirilen 300 mL serum şişelerinde yapılmıştır. Tablo 13'te sunulan deneysel sonuçlar ile tahmini değerler birbirine yakın olup, farklar (residual) düşük çıkmıştır.

Tablo 13'te görüldüğü gibi deney sonunda hidrojen oluşum verimi ve HÜH değerleri 213.27-828.86 mLH₂/g KOİ ve 18.25-28.25 mLH₂/saat aralıklarında elde edilmiştir. Aşısız çalışma ile karşılaştırıldığında verim ve hız değerlerinin aşı kullanıldığında ciddi derecede arttığı görülmüştür. Her bir değişkenin hidrojen üretim verimi ve hızı üzerindeki etkisi farklı olmuştur.

Tablo 13. Box-Behnken istatistiksel deney tasarım değerleri ve sonuçları tablosu

Deney No	<u>Değişkenlerin gerçek ve kodlanmış değerleri</u>			<u>Sonuçlar</u>			
	X_1	X_2	X_3	Y_2 Verim (mLH ₂ /g TOC)		Y_2 HÜH (mLH ₂ /saat)	
	C/N oranı	C/P oranı	C/Fe oranı	Deneysel sonuç	Model Tahmini	Deneysel sonuç	Model Tahmini
1	85.36	5.00	2062.50	297.03	313.22	18.9	19.10
2	45.18	5.00	3750.00	207.27	213.27	28.255	29.31
3	45.18	5.00	375.00	369.35	353.35	24.61	23.43
4	5.00	25.40	3750.00	544.3	544.71	23.86	22.88
5	45.18	45.80	375.00	325.21	319.32	28.67	27.61
6	85.36	25.40	375.00	571.88	571.47	21.23	22.21
7	5.00	25.40	375.00	573.49	595.58	22.13	22.38
8	45.18	25.40	2062.50	621.08	610.34	20.15	19.81
9	5.00	45.80	2062.50	408.8	392.61	18.25	18.05
10	45.18	45.80	3750.00	628.38	644.16	23.22	24.40
11	5.00	5.00	2062.50	239.3	233.00	19.59	19.52
12	85.36	25.40	3750.00	828.86	806.78	26.65	25.40
13	45.18	25.40	2062.50	615	610.34	20.7	19.81
14	45.18	25.40	2062.50	594.93	610.34	18.57	19.81
15	85.36	45.80	2062.50	544.04	550.35	19.75	19.81

Bu etkiler verim ve hız için önerilen kuadratik fonksiyonlarda (Eş.11 ve Eş.12) daha net görülmektedir. Bağımsız değişkenler ile hidrojen üretim verimi arasındaki ilişki Eş.11 ile tanımlanırken, değişkenler ile hidrojen üretim hızı arasındaki ilişki Eş. 12 ile tanımlanmıştır. Eş.11 ve 12'deki lineer katsayılar (b_1, b_2 ve b_3) incelendiğinde değişkenlerin verim ve hız üzerinde farklı derecede katkı sağladıkları görülmektedir. Eş.11'deki lineer katsayılara bakıldığında C/N (b_1 : -1.55) ve C/Fe (b_3 : -0.127) oranlarının hidrojen üretim verimine negatif oranda katkı sağladığı, C/P (b_2 : 26.43) oranının ise pozitif nispette etkisi olduğu görülmektedir. Faktörlerin lineer ve kuadratik etkileşimi ile ilgili olan katsayıları incelendiğinde ise ($X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3, X_1^2, X_2^2, X_3^2$) bunların hidrojen üretim veriminin artışına veya azalışına yönelik farklı oranlarda katkı sağladıkları anlaşılmaktadır.

Benzer değerlendirme hidrojen üretim hızını temsil eden Eş.12 için yapıldığında tüm değişkenlerin farklı oranlarda HÜH üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Lineer katsayılar

açısından bakıldığında C/N oranı (b_1 : 0.058) HÜH'nın artışına katkı sağlarken, C/P (b_2 : -0.027) ve C/Fe (b_3 : -6.31E-003) oranları azalışa neden olmuştur. Aynı eşitlikte diğer katsayılar incelendiğinde yine her bir durumun HÜH üzerinde farklı oranlarda etkili olduğu anlaşılmaktadır.

$$Y_{\text{VERİM}} = +317.79746 - 1.54898 X_1 + 26.43449 X_2 - 0.12757 X_3 + 0.023641 X_1 X_2 + 1.05514E-003 X_1 X_3 + 3.37872E-003 X_2 X_3 + 2.79846E-003 X_1^2 - 0.58286 X_2^2 + 5.18950E-006 X_3^2$$

(Eş. 11)

$$Y_{\text{HÜH}} = +24.85112 + 0.058673 X_1 - 0.027260 X_2 - 6.31052E-003 X_3 + 6.67950E-004 X_1 X_2 + 1.36054E-005 X_1 X_3 - 6.60494E-005 X_2 X_3 - 1.05468E-003 X_1^2 + 2.44748E-003 X_2^2 + 1.88349E-006 X_3^2$$

(Eş. 12)

Design-Expert'te hidrojen verim ve hızı için adımsal model uyumluluk testi uygulandığında her iki amaç fonksiyonu için en uygun modelin kuadratik tip olduğu belirlenmiş ve bu modellere ait korelasyon katsayıları bire yakın çıkmıştır.

Hidrojen üretim verimi ve HÜH için Design-Expert programından elde edilen varyans analizleri (ANOVA) sırasıyla Tablo 14 ve 15'te özetlenmiştir. Tablo 14'te hidrojen üretim verim modeli için önerilen p olasılık değerinin 0.05'ten küçük çıkması modelin önemli olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan lack of fit analizine ait P değerinin 0.05'ten büyük çıkması lack of fit'in önemsiz olduğunu ve model uyumluluğunun iyi olduğuna işaret etmektedir. Değişkenler ve etkileşimleri için de analiz yapıldığında p değerleri 0.05'ten küçük çıkan X_1 , X_2 , X_3 , $X_1 X_3$, $X_2 X_3$ ve X_2^2 terimlerinin hidrojen verimi üzerine önemli etkisi olduğu sonucu çıkmıştır.

Tablo 14. Hidrojen üretim verimine ait varyans analiz (ANOVA) tablosu

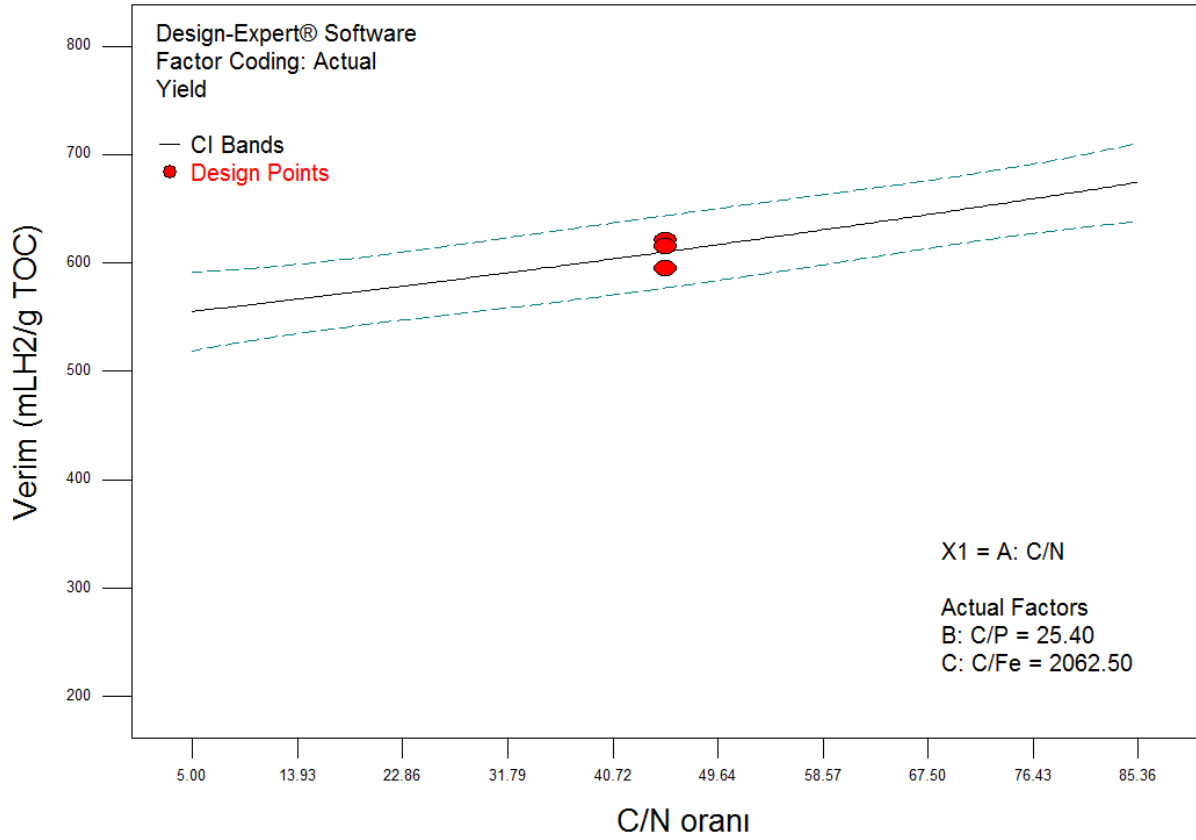
İstatistiksel parametreler	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri	
Model	4.231E+005	9	47013.38	93.22	< 0.0001	önemli
X_1 -C/N	28312.48	1	28312.48	56.14	0.0007	
X_2 -C/P	78701.31	1	78701.31	156.05	< 0.0001	
X_3 -C/Fe	17009.06	1	17009.06	33.73	0.0021	
X_1X_2	1501.95	1	1501.95	2.98	0.1450	
X_1X_3	20473.32	1	20473.32	40.60	0.0014	
X_2X_3	54114.39	1	54114.39	107.30	0.0001	
X_1^2	75.37	1	75.37	0.15	0.7150	
X_2^2	2.172E+005	1	2.172E+005	430.76	< 0.0001	
X_3^2	806.35	1	806.35	1.60	0.2618	
Kalan (Residual)	2521.62	5	504.32			
Lack of Fit	2147.09	3	715.70	3.82	0.2143	önemsiz
Pure Hata (Pure error)	374.53	2	187.27			
Cor Toplam (Total)	4.256E+005	14				

HÜH modeli için elde edilen ANOVA tablosu Tablo 15'te sunulmuştur. Buna göre model için hesaplanan p olasılık değerinin 0.05'ten düşük çıkması önerilen modelin önemli olduğunu göstermektedir. Bu durum diğer parametreler ve etkileşimleri için de analiz edildiğinde p değerleri 0.05'ten küçük çıkan X_2X_3 , X_1^2 ve X_3^2 terimlerinin HÜH üzerine önemli etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan lack of fit testi için p değerinin 0.05'ten yüksek çıkması ve F değerinin 2.78 olması, önemli bir uyumsuzluğun olmadığına ve modelin güvenli bir şekilde kullanılabileceğine işaret etmektedir.

Tablo 15. Hidrojen üretim hızına (HÜH) ait varyans analiz (ANOVA) tablosu

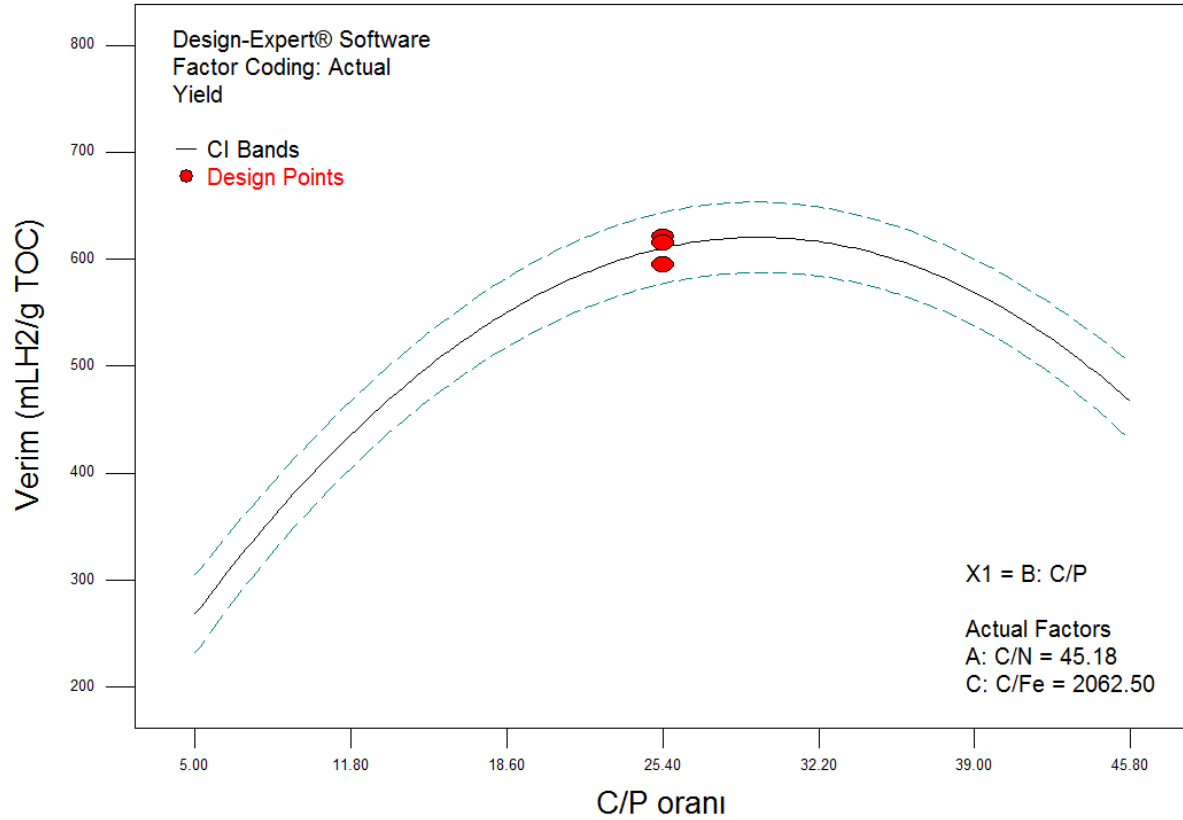
İstatistiksel parametreler	Kareler	Serbestlik	Kareler	F-değeri	P-değeri	
	Toplamı	derecesi	ortalaması			
Model	155.01	9	17.22	6.81	0.0240	önemli
X ₁ -C/N	0.91	1	0.91	0.36	0.5745	
X ₂ -C/P	0.27	1	0.27	0.11	0.7578	
X ₃ -C/Fe	3.57	1	3.57	1.41	0.2881	
X ₁ X ₂	1.20	1	1.20	0.47	0.5217	
X ₁ X ₃	3.40	1	3.40	1.35	0.2984	
X ₂ X ₃	20.68	1	20.68	8.18	0.0354	
X ₁ ²	10.70	1	10.70	4.23	0.0947	
X ₂ ²	3.83	1	3.83	1.51	0.2732	
X ₃ ²	106.22	1	106.22	42.00	0.0013	
Kalan (Residual)	12.64	5	2.53			
Lack of Fit	10.20	3	3.40	2.78	0.2756	önemsiz
Pure Hata (Pure error)	2.45	2	1.22			
Cor Toplam (Total)	167.66	14				

Hidrojen üretim veriminin C/N oranına göre değişimi Eş. 11 kullanılarak Şekil 18'de gösterilmiştir. Buna göre sabit C/P (25.40), C/Fe (2062.50) oranlarında hidrojen üretim verimi C/N oranının artmasıyla birlikte sürekli artış göstermiştir. Şekil 18'de hidrojen üretim verimi değerleri 555-750 mLH₂/g TOC arasında değişim göstermiştir. En düşük verim 555.36 mLH₂/g TOC ile C/N: 5 oranında elde edilirken, en yüksek verim 674.34 mLH₂/g TOC ile C/N: 85.35'da elde edilmiştir. İncelenen C/N oranı aralığında azot miktarının herhangi bir limitleme veya inhibisyona neden olmadığı görülmüştür. C/N: 85.36 oranının üzerine çıkılmamasının sebebi atık içerisinde belirli miktarda azot bulunmasından ileriye gelmektedir. C/N: 5 oranından daha düşük oranlarda çalışılmamasının sebebiyse, aşırı azot ilavesi gerektirmesi ve bu durumun pratik uygulanabilirlikten uzaklaşmasına sebep olacağıdır.



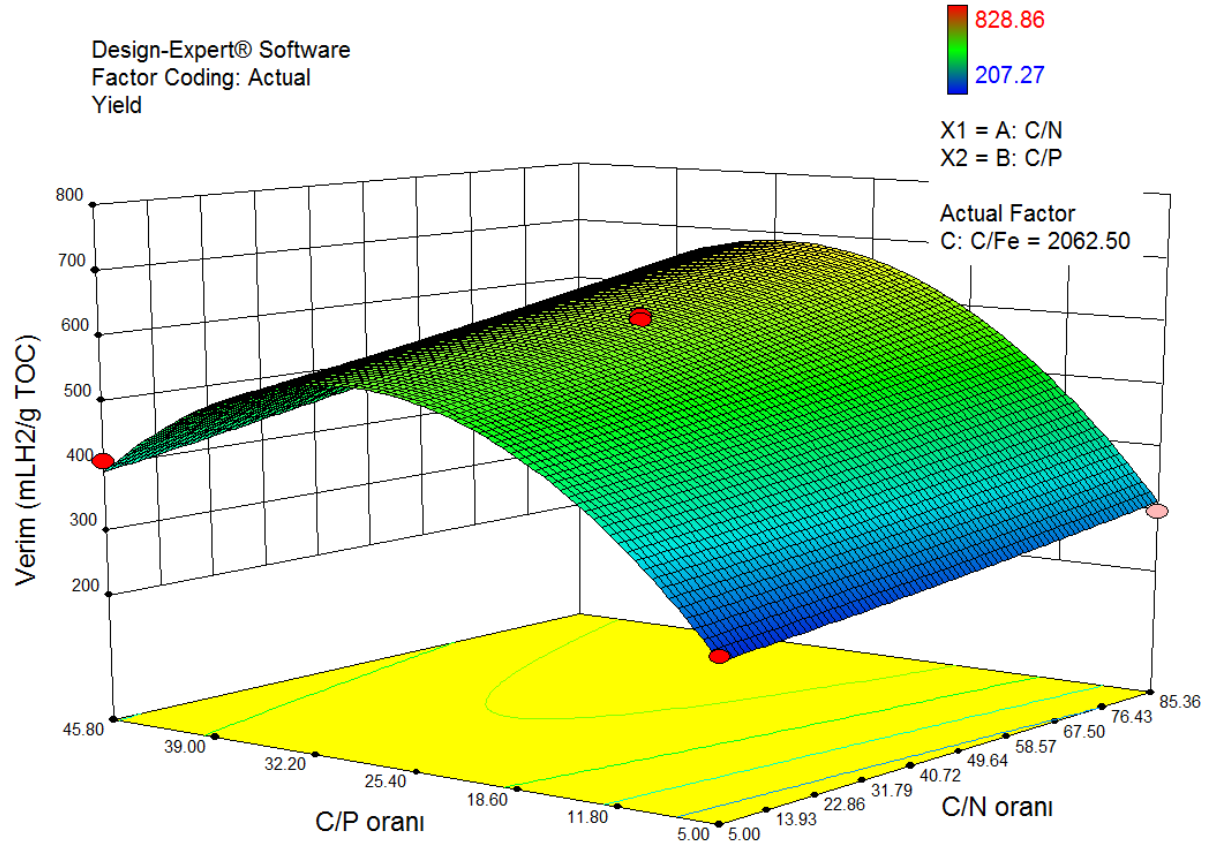
Şekil 18. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g TOC) C/N oranına göre değişimi

Hidrojen üretim veriminin C/P oranına göre değişimi Şekil 19'da gösterilmiştir. Buna göre sabit C/N (45.18) ve C/Fe (2062.50) oranlarında hidrojen üretim verimi C/P oranının artmasıyla belirli bir değere kadar artmış, daha sonra azalma göstermiştir. Hidrojen verimi C/P oranının 5'ten 25.40'a artırılmasıyla en yüksek değeri olan 610.34 mLH₂/g TOC değerine ulaştıktan sonra daha yüksek C/P oranlarında düşüş göstermiştir. Şekil 19'den açıkça görüldüğü üzere, ortama ilave edilen fosfor miktarı C/P: 25.40 oranından daha düşük C/P oranlarında inhibisyona, daha yüksek C/P oranlarında limitlemeye neden olmuştur.



Şekil 19. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g TOC) C/P oranına göre değişimi

Hidrojen üretim veriminin C/P ve C/N oranlarına göre değişimi Şekil 20'de gösterilmiştir. Bu grafik sabit C/Fe (2062.50) oranında C/P ve C/N oranlarının değiştirilmesiyle çizilmiştir. Görüldüğü gibi hidrojen veriminin değişimi Şekil 18 ve 19 ile uyumlu çıkmıştır. Buna göre hidrojen üretim verimi C/N oranının arttırılmasıyla sürekli artış gösterirken; C/P oranlarının arttırılmasıyla en yüksek değer olan 610.34 mLH₂/g TOC değerine ulaştıktan sonra daha yüksek C/P oranında azalmıştır. Farklı C/N oranları için hidrojen üretim veriminin C/P oranındaki değişim gibi önce artış sonra azalma göstermemesinin sebebi incelenen C/N aralığında azot miktarından dolayı herhangi bir limitleme veya inhibisyonun görülmemesidir. Diğer taraftan düşük C/P oranında yüksek P miktarının mikrobiyal büyüme üzerinde inhibisyona neden olması, yüksek C/P oranında ise düşük P miktarının limitleme yapması hidrojen veriminin önce artmasına sonra düşmesine neden olmuştur. Şekil 20'e göre en yüksek hidrojen verimi C/N oranının 85.36, C/P oranının ise 25.40 olduğu durumda elde edilmiştir.

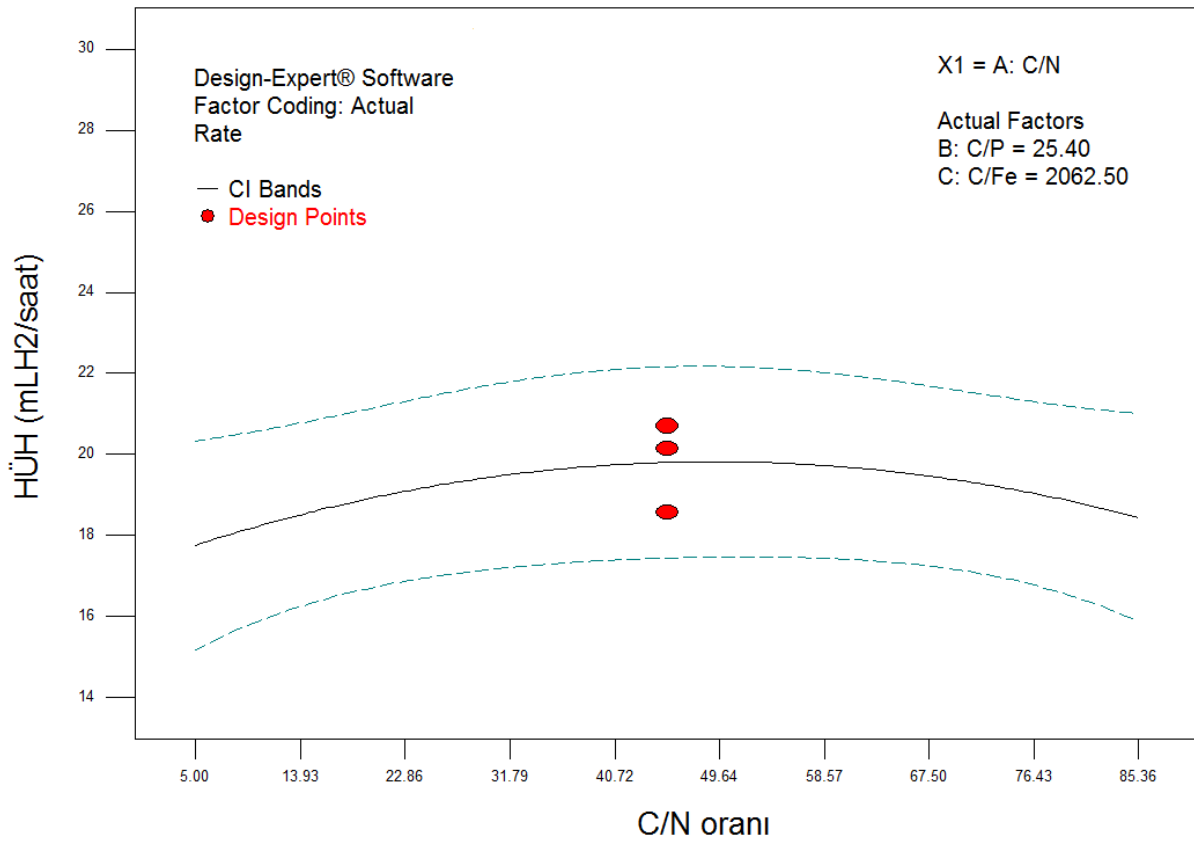


Şekil 20. Hidrojen üretim veriminin (mLH₂/g TOC) C/N ve C/P oranlarına göre değişimi

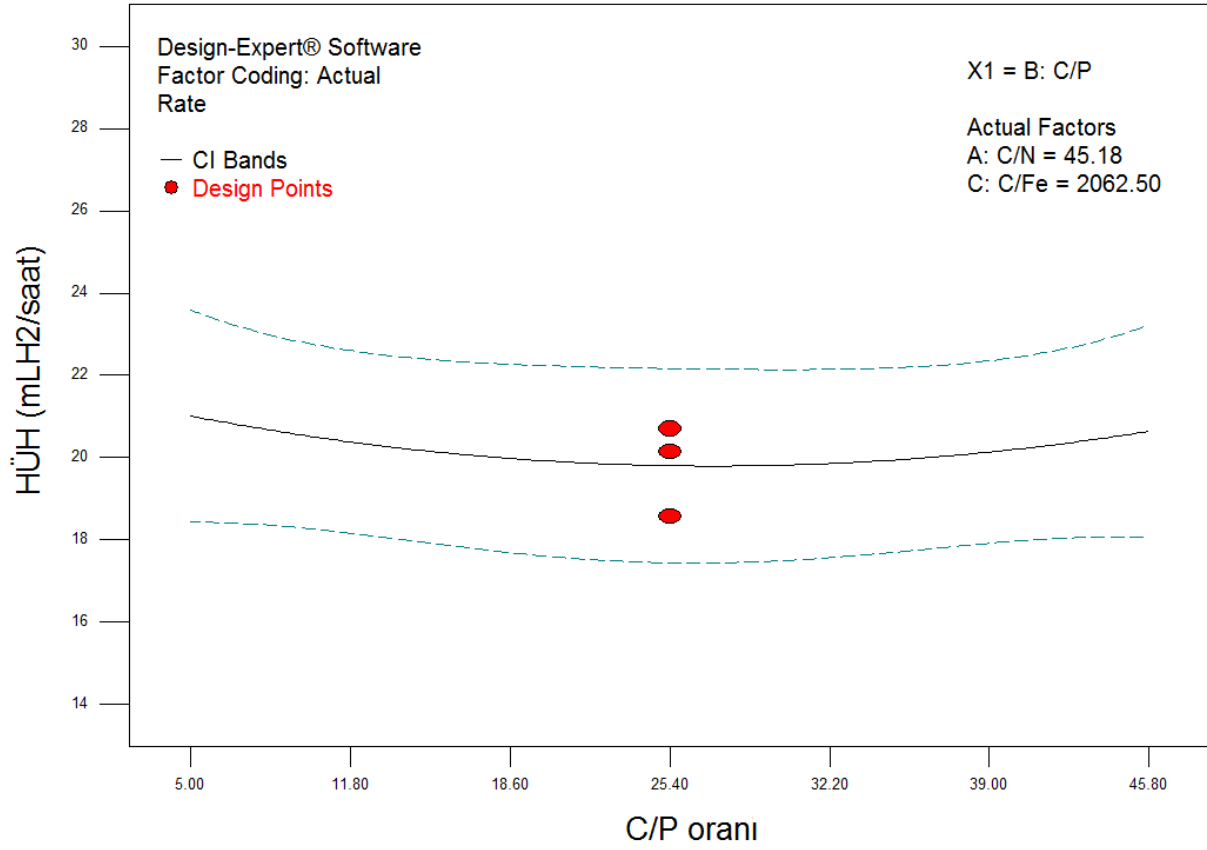
Hidrojen üretim hızının C/N oranına göre değişimi Şekil 21’de gösterilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi HÜH değerleri sabit C/P (25.40) ve C/Fe (2062.50) oranlarında C/N oranının artmasıyla belirli bir değere kadar artmış daha sonra azalma göstermiştir. Şekil 21’ye göre, HÜH değerleri 17.00-19.81 mLH₂/saat arasında değişim göstermiştir. HÜH değerleri C/N oranının 5’ten 45.18’e çıkmasıyla maksimum 19.81 mLH₂/saat ulaşmış olup, daha yüksek C/N oranlarında azalmıştır. Bunun nedeni düşük C/N oranında yüksek olan azot miktarının inhibisyona, yüksek C/N oranında düşük olan azot miktarının ise azot limitlemesine neden olmasıdır.

Hidrojen üretim hızının C/P oranına göre değişimi ise Şekil 22’de gösterilmiştir. Buna göre sabit C/N (45.18) ve C/Fe (2062.50) oranlarında HÜH değerleri, C/P oranının artmasıyla belirli bir

değere kadar azalmış, daha sonra tekrar yükselme göstermiştir. HÜH değerleri, C/P oranının 5'ten 25.40'a artırılmasıyla 21.00 mLH₂/saat değerinden en düşük değeri olan 19.80 mLH₂/saat değerine inmiş, sonra daha yüksek C/P oranlarında tekrar yükselerek 20.64 mLH₂/saat değerine yükselmiştir. C/N oranlar 5 ve 85.36'da sabit tutulup, C/P oranı artırılmasıyla aynı değişim elde edilmiştir. Burada düşük C/P oranlarında 5.0<C/P<25.40 ortamdaki yüksek fosfor miktarı inhibisyonuna neden olurken, 25.40<C/P<45.80 bölgesindeki fosfor miktarı fosfor limitlemesine neden olmuştur denilebilir.

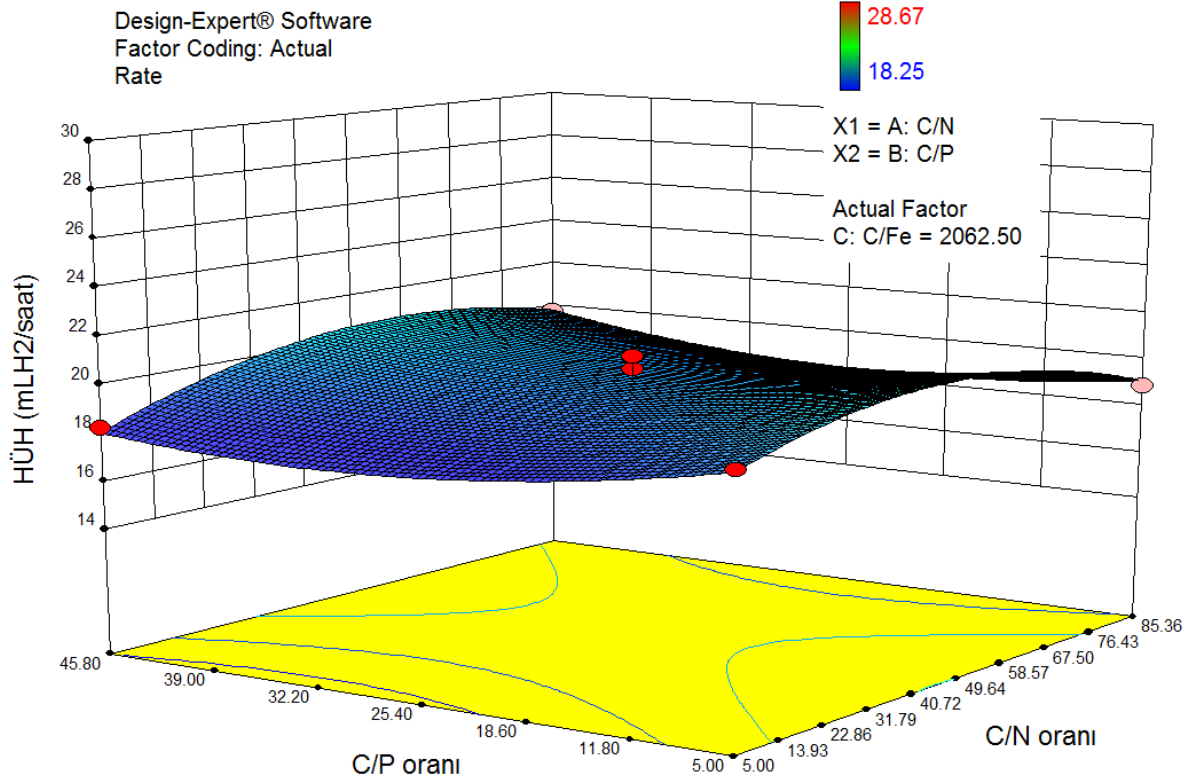


Şekil 21. Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/N oranına göre değişimi.



Şekil 22. Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/P oranına göre değişimi.

Hidrojen üretim hızının C/N ve C/P oranlarına göre değişimi Şekil 23'te gösterilmiştir. Sabit C/Fe (2062.50) oranında elde edilen bu grafik Şekil 21 ve Şekil 22 ile uyumlu çıkmıştır. Görüldüğü gibi HÜH değerleri sabit C/N oranının artmasıyla belirli bir değere kadar artmış (19.81 mLH₂/saat) daha sonra azalma göstermiştir. Diğer taraftan HÜH değerleri, C/P oranının artmasıyla belirli bir değere kadar azalmış, daha sonra tekrar yükselme göstermiştir. Design-Expert programında en yüksek HÜH değerini (25.428 mLH₂/saat) veren C/N ve C/P oranlarının sırayla 78.1 ve 29.42 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 23. Hidrojen üretim hızının (HÜH, mLH₂/saat) C/N ve C/P oranlarına göre değişimi.

Design-Expert yazılımı ile optimizasyon çalışması yapıldığında en yüksek hidrojen üretim verimi (818.56 mLH₂/g TOC) ve hızını (25.43 mLH₂/saat) sağlayan koşulların C/N: 78.1, C/P: 29.42 ve C/Fe: 3750 oranlarında elde edileceği tespit edilmiştir. Belirlenen bu koşullarda yapılan verifikasyon deneylerinde ulaşılan verim ve hız değerleri sırasıyla 669.82 mLH₂/g TOC 20.55 mLH₂/saat çıkmıştır. Buna göre deney sonuçlarında elde edilen verim ve hız değerleri %82 oranında beklenen hidrojen verim ve hız değerleriyle uyumlu çıkmıştır. Mikrobiyal sistemlerde elde edilen sonuçların beklenenin %80 ve üzerinde olması normaldir. Zira atık ve aş kompozisyonundaki değişimler verim ve hız değerlerinde sapmalara neden olabilmektedir. Deneysel sonuçların beklenen sonuçlar ile uyumlu çıkması elde edilen verim ve hız modellerinin uygulanabilirliğini göstermiştir. Buna göre şeftali posasından Pakmaya anaerobik aşısı yardımıyla karanlık fermentasyonda optimum hidrojen üretim verimi ve hızını sağlayan C/N/P/Fe oranınının 100/1.28/3.39/0.026 olduğu belirlenmiştir. Başka bir ifade ile sabit C/Fe (3750) oranında en uygun C/N/P oranı 100/1.28/3.39 dir.

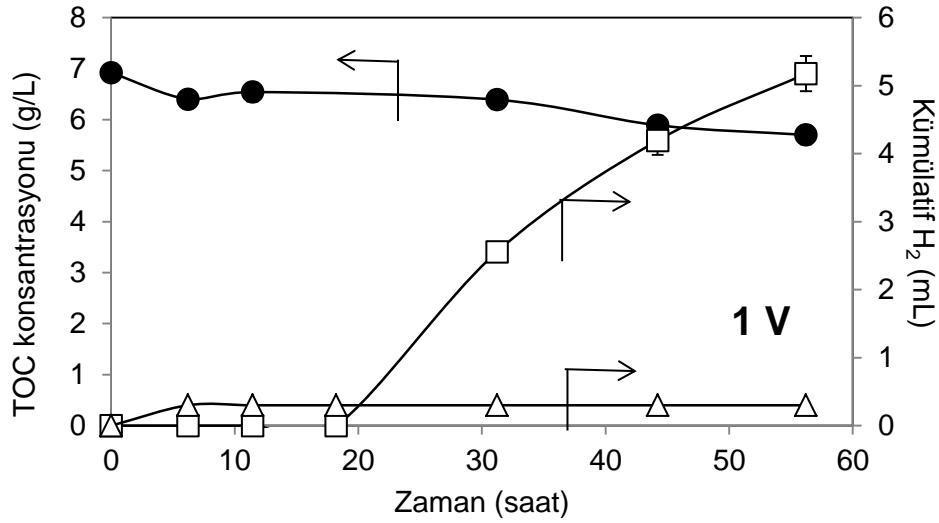
B-Planının devreye alınmasıyla proje önerisinde hedeflenen verim (335.5 mLH₂/g KOİ) ve hız (30 mLH₂/saat) değerlerine ulaşılmış ve dışarıdan aşı ilavesinin gerekli olduğu belirlenmiştir.

4.3 Elektroliz

Meyve atığından karanlık fermentasyon (KF) ile hidrojen üretiminin optimizasyonunun tamamlanmasından sonra, KF çıkış suyuna elektrik akımı verilerek elektroliz deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda uygulanan gerilimin (voltaj), TOC konsantrasyonu ve sıcaklığın hidrojen üretimine olan etkileri araştırılmıştır. EH deneyleri öncesinde optimum KF işletme koşullarında deney yapılarak KF çıkış suyu elde edilmiştir. 450 mL çalışma hacminde 1100 mL boro silikat cam şişelerde yapılan KF deneylerinde başlangıç substrat ve biyokütle konsantrasyonları sırasıyla 38 g KM/L, 0.8 g/L olup, C/N/P/Fe oranı 100/1.28/3.39/0.026 olacak şekilde (NH₄)₂SO₄, KH₂PO₄ ve FeSO₄.7H₂O ilaveleriyle ayarlanmıştır. Bu koşullar altında KF ile elde edilen deneye ait hidrojen üretim verim ve hız değerleri 2087.62 mLH₂/g TOC ve 53.5 mLH₂/saat olmuştur. Bunların dışında KF çıkış suyu kuru numunesinde ölçülen TOC yüzdesi %38 olup, TOC ve TVFA konsantrasyonları 13.85 ve 5.28 g/L çıkmıştır. Diğer taraftan KF Gompertz sabitleri P: 2265 mL, R_m: 53.5 mLH₂/saat ve λ: 6.28 saat olarak belirlenmiştir.

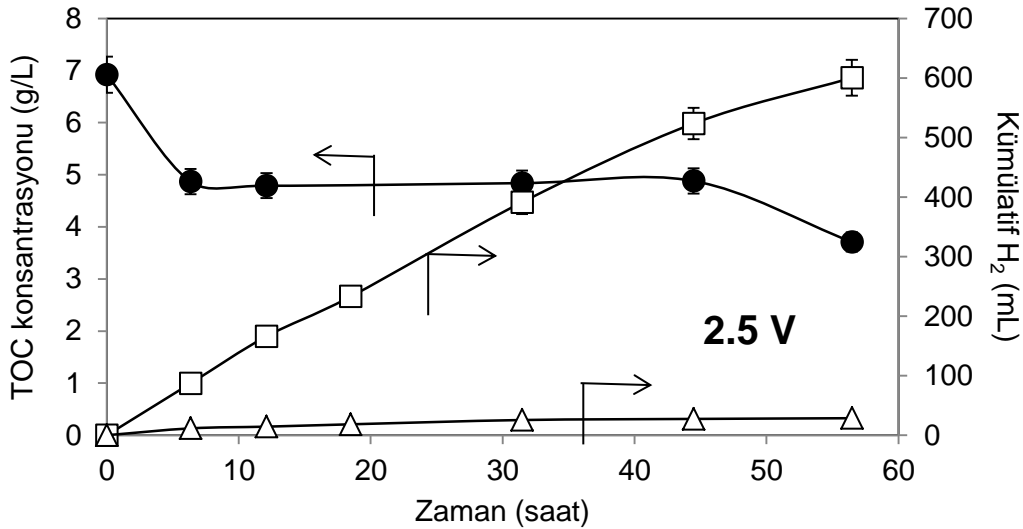
4.3.1 Elektrolizde uygulanan voltajın etkisi

Bu bölümde karanlık fermentasyon çıkış suyuna uygulanan farklı gerilimlerin (voltaj) hidrojen üretimine olan etkileri özetlenmiştir. Deneyler 135 mL'lik serum şişelerinde oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Gerilim değeri 1 ile 15 Volt arasında değiştirilmiştir. Tüm deneylerde suyun elektroliz katkısını incelemek için aynı hacimde ve ortamda su numunesine de aynı gerilim uygulanmıştır. Buna göre 1 Volt gerilim altında KF çıkış suyundan hidrojen üretim deneyinde TOC konsantrasyonu ve kümülatif hidrojen hacminin zamana göre değişimi Şekil 24'te verilmiştir. Dikkat edilirse hidrojen üretimi düşük olup 5 mL'den fazla olmamıştır. TOC konsantrasyonu 6.92 g/L değerinden 3.02 g/L değerine düşerek yaklaşık %50 TOC giderimi gerçekleşmiştir. Deney sonunda kurutulmuş atıktaki TOC yüzdesi %34.3 olup hedeflenen %6 TOC değerinin altına düşmemiştir. Sudan hidrojen üretimi 1 mL'den az olup minimal düzeyde olmuştur.



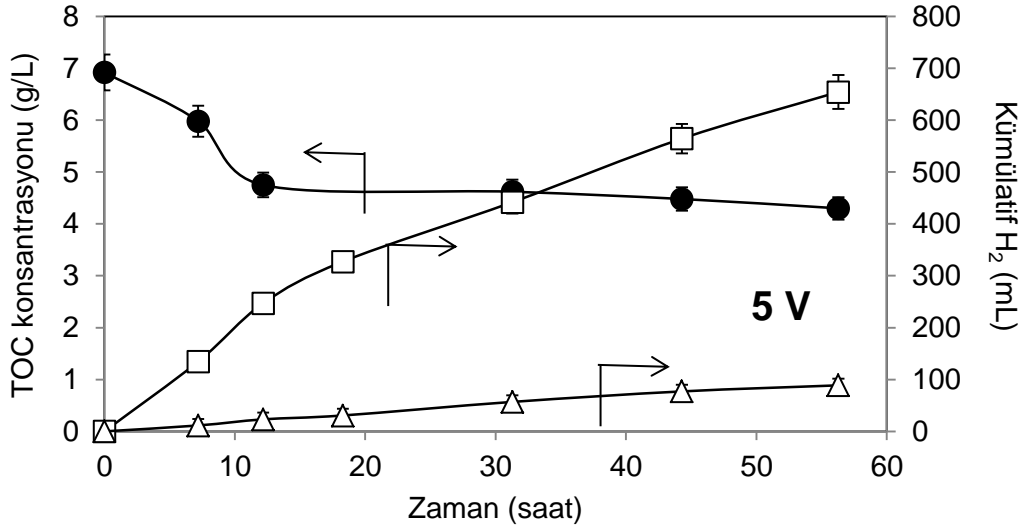
Şekil 24. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 1 V gerilim altında zamana göre değişimi

2.5 Volt gerilim altında KF çıkış suyundan hidrojen üretim deneyinde TOC konsantrasyonu ve kümülatif hidrojen hacminin zamana göre değişimi Şekil 25'te verilmiştir. Kümülatif hidrojen üretimi sürekli artarak 600 mL seviyelerine kadar çıkarken TOC konsantrasyonu 6.92 g/L'den 4.14 g/L değerine düşmüştür. Sudan hidrojen üretimi 28 mL olup, numuneden çıkan kümülatif hidrojene göre oldukça düşüktür. Deney sonunda kurutulan atıktaki TOC yüzdesi %17.15 olup, %6'in üzerinde çıkmıştır.



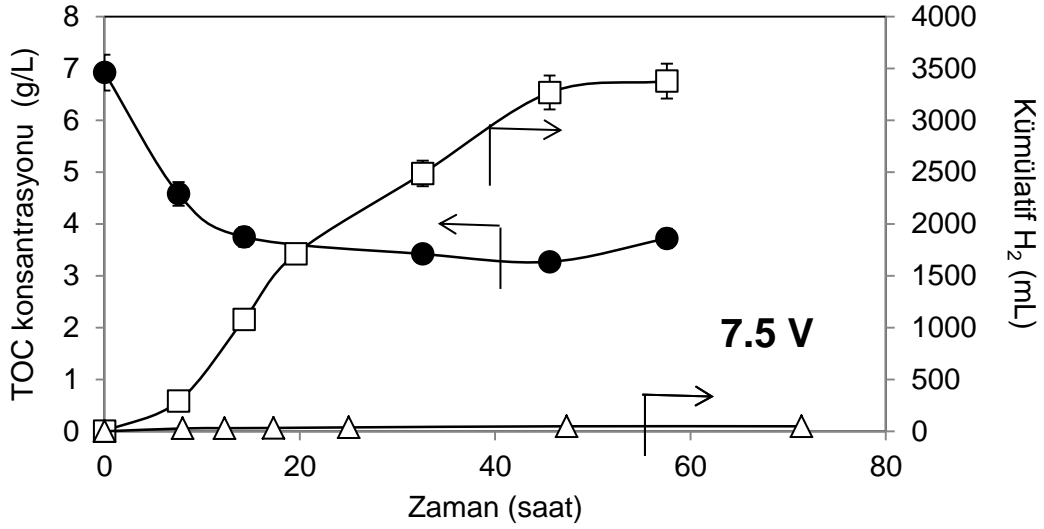
Şekil 25. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 2.5 V gerilim altında zamana göre değişimi

5 V gerilim altında elde edilen kümülatif hidrojen hacmi ve TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 26'da gösterilmiştir. 60 saatlik deney süresince kümülatif hidrojen hacmi sürekli artarak 654 mL'ye ulaşmıştır. TOC konsantrasyonu ise 6.92 g/L'den 3.57 g/L'ye düşmüştür. 60 saatlik deney sonunda sudan 88.7 mL hidrojen üretimi olmuştur. Deney sonunda kurutulan atık posanın TOC yüzdesi 14.58 dir.



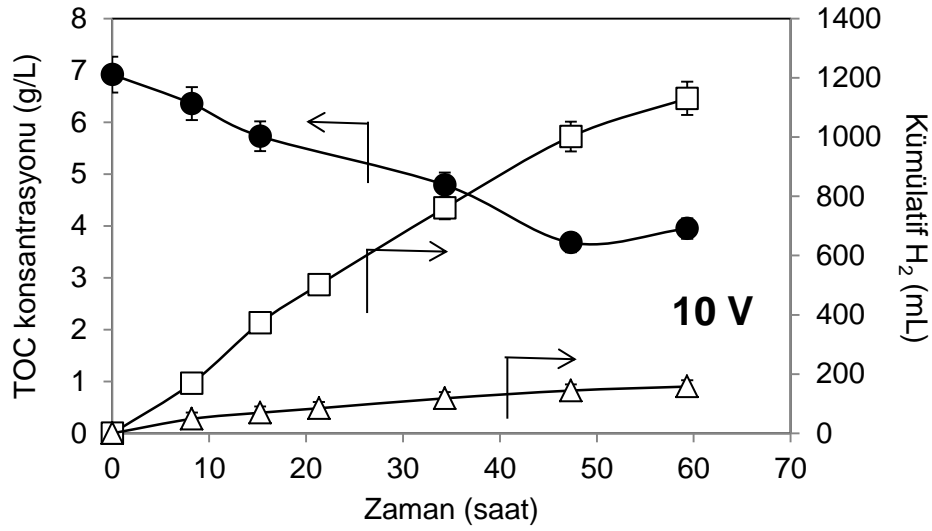
Şekil 26. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 5 V gerilim altında zamana göre değişimi.

KF çıkış suyuna 60 saat süreyle 7.5 V gerilim uygulanması durumunda elde edilen kümülatif hidrojen hacmi ve TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 27'de gösterilmiştir. Buna göre deney sonunda toplam 3377 mL hidrojen gazı elde edilmiş olup, %38 oranında TOC giderilmiştir. Bu deneyde sudan çıkan toplam hidrojen gazı hacmi 28 mL olup, deney ortamına göre minimal düzeydedir. Deney sonunda kurutulan numunenin TOC yüzdesi 5.16 olup, projede hedeflenen %6 değerinden düşük çıkmıştır.



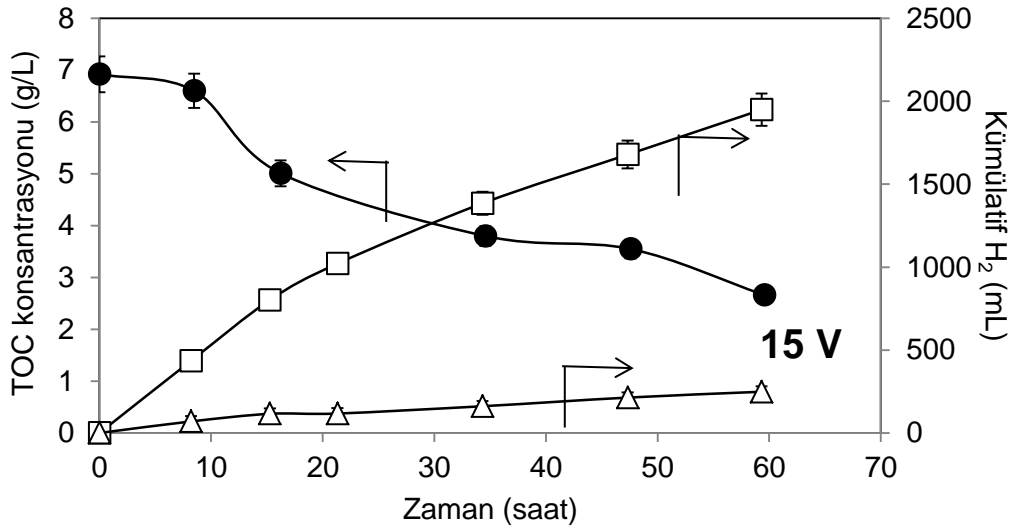
Şekil 27. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 7.5 V gerilim altında zamana göre değişimi.

KF çıkış suyuna 10 V gerilim uygulanması durumunda kümülatif hidrojen hacmi ve TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 28'de gösterilmiştir. Buna göre 60 saatlik deney sonunda toplamda 1130 mL hidrojen gazı üretilirken %29.9 oranında TOC giderimi gerçekleşmiştir. Gerilimin yüksek oluşundan dolayı suyun elektrolizinden 158 mL hidrojen oluşum gözlenmiştir. Deney sonunda kurutulmuş numunedeki TOC yüzdesi 10.27 dir.



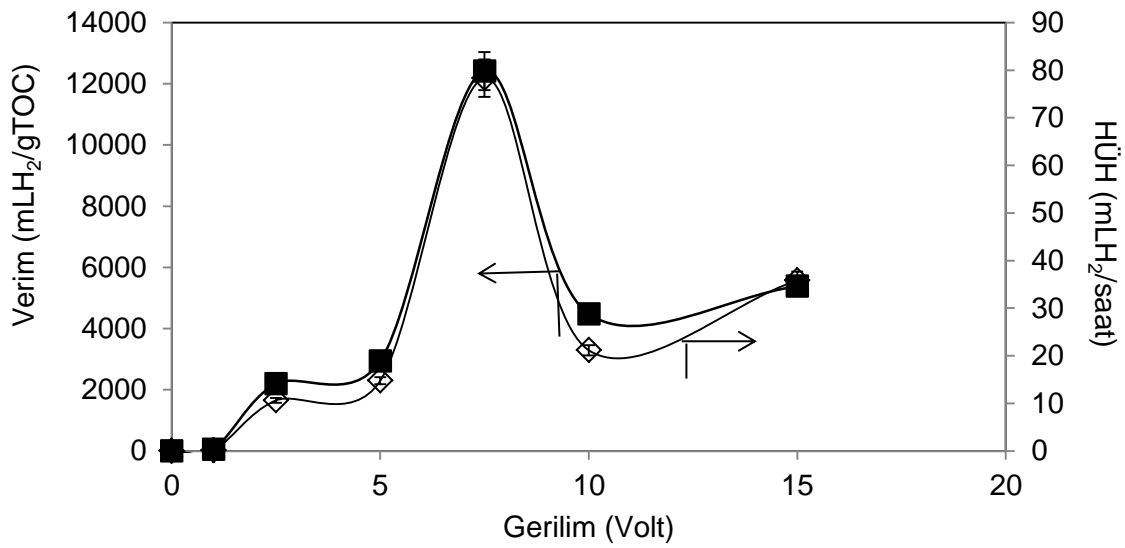
Şekil 28. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 10 V gerilim altında zamana göre değişimi

KF çıkış suyuna en yüksek 15 V gerilim uygulanmış olup, bu deney seti için kümülatif hidrojen hacmi ve TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 29'de gösterilmiştir. 15 V gerilim altında TOC konsantrasyonu 6.92'den 3.88 g/L'ye düşerken kümülatif hidrojen hacmi artarak 1949 mL'ye ulaşmıştır. 15 V gerilimde sudan toplam 250 mL hidrojen gazı oluşmuştur. Deney sonunda kuru numunede ölçülen TOC yüzdesi 9.71. olmuştur.



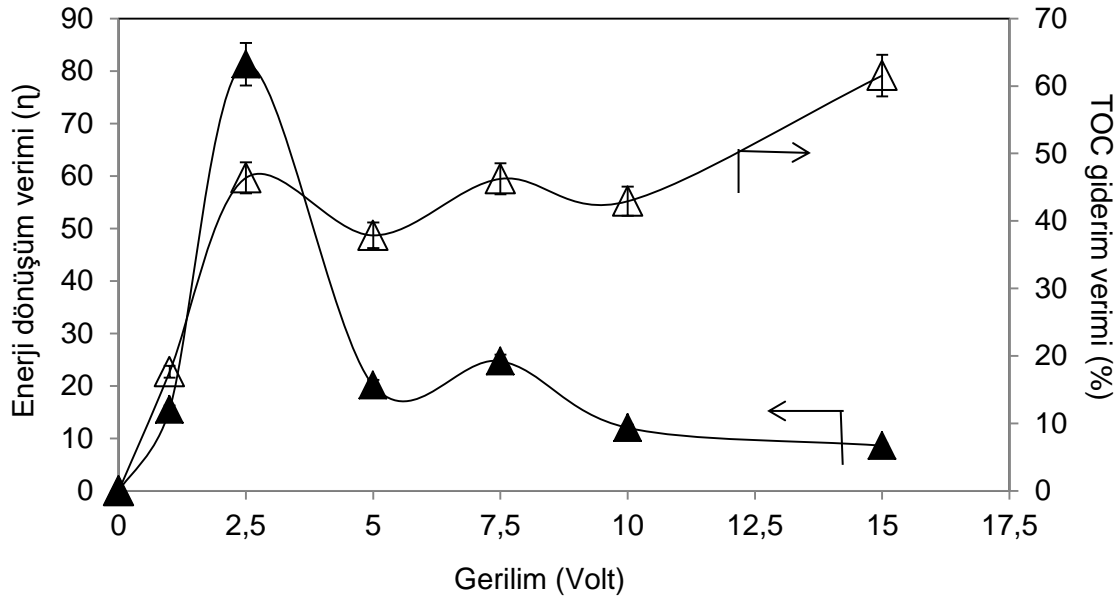
Şekil 29. TOC (●) konsantrasyonu ile kümülatif hidrojen hacminin (□: numune, Δ: su) 15 V gerilim altında zamana göre değişimi

Hidrojen üretim verimi ($\text{mLH}_2/\text{g TOC}$) ve hızının (mLH_2/saat) gerilime göre değişimi Şekil 30'da gösterilmiştir. Hiç gerilim uygulanmayan deney şişesinde hidrojen üretimi olmazken gerilimin artırılması hız ve verim üzerinde ciddi artış yapmıştır. Şekil 30 incelendiğinde verim ve hız değerleri aynı değişimi göstermiştir. Buna göre gerilimin 0'dan 7.5 V'a yükseltilmesiyle verim ($12415 \text{ mLH}_2/\text{g TOC}$) ve hız ($78.31 \text{ mLH}_2/\text{saat}$) değerleri artarak en yüksek değerlerine ulaşmış ve daha yüksek voltajlarda düşerek sabitlenmiştir. Şekil 30'a göre en ideal hidrojen üretiminin 7.5 V'ta elde edilebileceği görülmektedir.



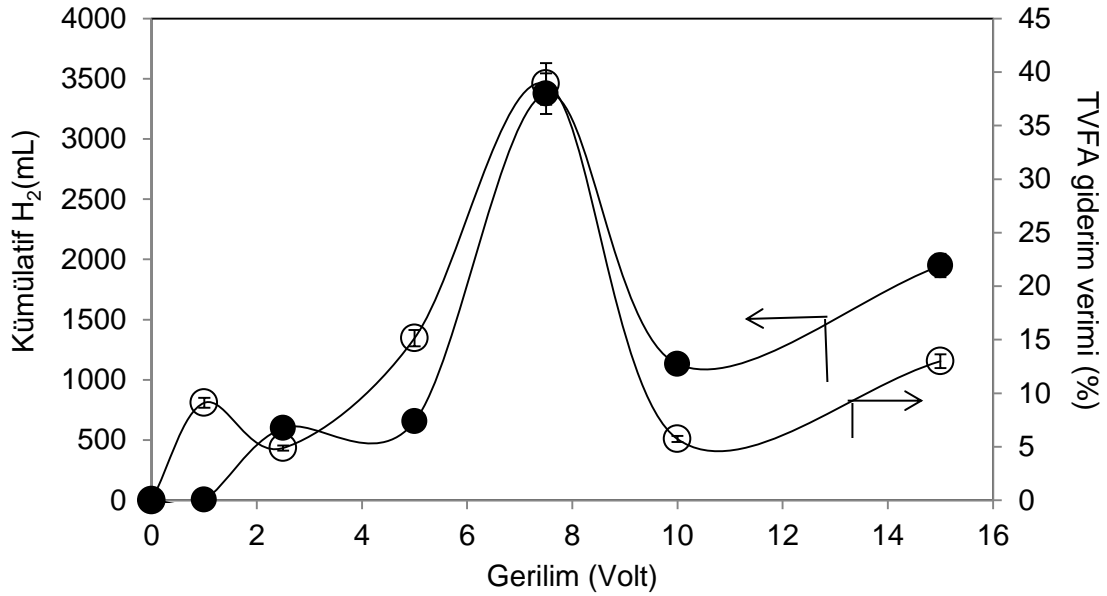
Şekil 30. Hidrojen üretim verimi ($\text{mLH}_2/\text{g TOC}$) ve hızının (mLH_2/saat) uygulanan gerilime göre değişimi.

Enerji dönüşüm ve TOC giderim verimlerinin uygulanan gerilime karşı değişimi Şekil 31'de sunulmuştur. Buna göre enerji dönüşüm verimi, gerilimin 2.5 V'a çıkartılmasıyla en yüksek değeri olan %81.3'e ulaştıktan sonra daha yüksek gerilimlerde %20'lere düşerek sabitlenmiştir. Diğer taraftan TOC giderim verimi voltaj ile birlikte artarak 10 V'a kadar %40 seviyelerinde seyretmiş, 15 V'ta ise %60'lara çıkmıştır. Görüldüğü gibi TOC giderim verimi gerilimin yükseltilmesiyle artış göstermiş ancak enerji veriminde düşüş gözlemlenmiştir. Enerji verimi; elde edilen hidrojen enerjisinin, tüketilen elektrik enerjisine oranı olarak hesaplanmaktadır. Yapılan deneylerde, elektrot korozyonunun olması deney süresinin artışına dolayısıyla enerji verimliliğinin düşmesine neden olmuştur.



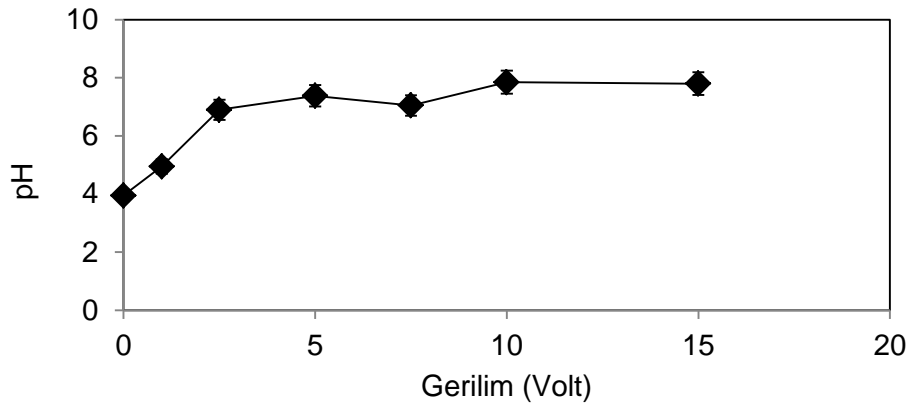
Şekil 31. Enerji dönüşüm verimi (η) ve TOC giderim veriminin (%) uygulanan gerilime göre değişimi

Kümülatif hidrojen hacmi (mL) ile TVFA giderim veriminin (%) uygulanan gerilime göre değişimi Şekil 32'de verilmiştir. Buna göre her iki büyüklük gerilimin 7.5 V'a yükseltilmesiyle artmış, daha yüksek gerilimlerde ise azalmıştır. Kümülatif hidrojen üretimi değerleri 5 V ve altındaki gerilimlerde 750 mL ve altında olurken, 7.5 V'da 3376 mL'ye yükselmiştir. 10 ve 15 V'larda ise 1500-2000 mL seviyelerinde seyretmiştir. Yüksek gerilimlerde düşük hidrojen gazı çıkışının nedeni elektrik akımının TVFA ve diğer organik bileşiklerin parçalanmasında yetersiz kalması olurken, yüksek gerilimlerde (> 7.5 V) gaz çıkmamasının sebebi kısa sürede elektrot korozyonu nedeniyle elektrik akımının verimsiz iletiminden dolayı olmuş olabilir. Diğer taraftan TVFA giderim verimi 5 V ve altındaki gerilimlerde %10'un altındayken, 7.5 V'ta %40 seviyesine yükseldikten sonra, > 7.5 V gerilimlerde %5-15 arasında gerçekleşmiştir. Bu değişimin sebebi kümülatif hidrojen hacminin değişimi için açıklanan nedenden dolayı olmuş olabilir. Bu nedenle elektroliz esnasında kullanılan elektrotun korozyonu veya üzerinde tortu birikiminin elektroliz performansını etkileyen en önemli sorunlardan birisi olduğu söylenebilir.



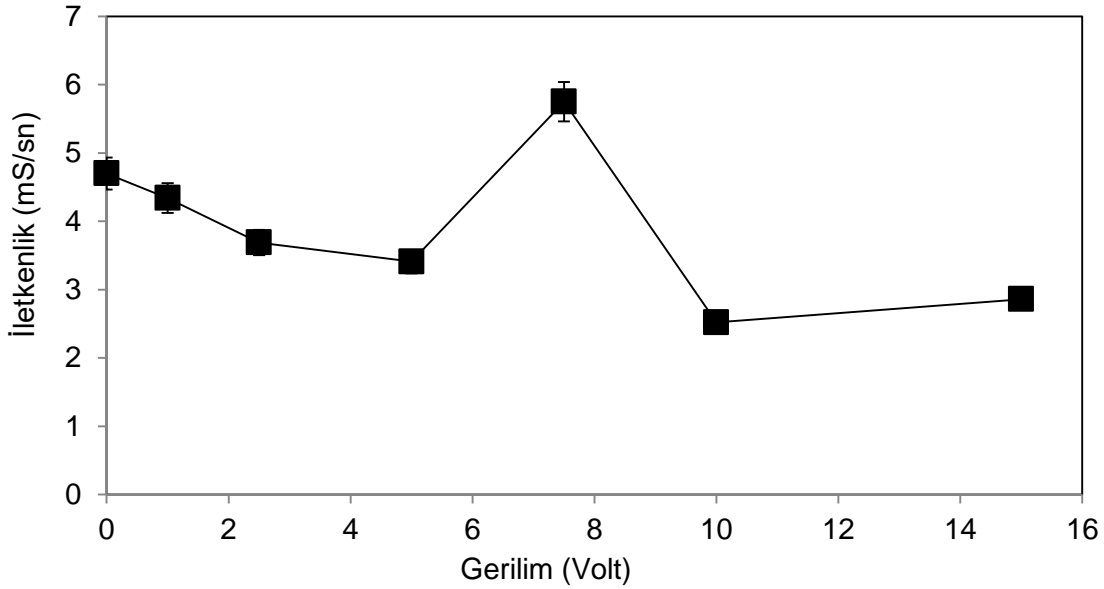
Şekil 32. Kümülatif hidrojen hacmi (mL) ile TVFA giderim veriminin (%) uygulanan gerilime göre değişimi.

Farklı gerilimler altında işletilen elektrohidroliz deneyleri sonunda ölçülen pH değerlerinin gerilime göre değişimi Şekil 33'te gösterilmiştir. Deney başında 3.75 olan pH değeri gerilimin 2.5 V'a artırılmasıyla artmış, daha sonra 7-8 arasında sabitlenmiştir. pH değerinin deney esnasında artması hidrojen gazı üretimi ile birlikte ortamdan hidrojen iyonlarının uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Ancak deney esnasında elektrotların üzerinde tortu birikiminin olması akım geçişini limitlediği için yüksek akım değerlerinde de ortamdan hidrojen iyonlarının uzaklaştırılması limitlenmiştir.



Şekil 33. Deney sonu pH değerinin uygulanan gerilime göre değişimi

Farklı gerilimlerde yapılan elektroliz deneyleri sonunda ölçülen iletkenlik değerlerinin uygulanan gerilime göre değişimi Şekil 34'te verilmiştir. İletkenlik değerleri uygulanan gerilimin artmasıyla birlikte 7.5 V'ta en yüksek değeri olan 6 mS/cm'e ulaştıktan sonra daha yüksek gerilimlerde azalarak 2-3 mS/cm seviyelerinde kalmıştır. Dikkat edilirse iletkenlik değerlerinin değişimi kümülatif hidrojen hacmi ile uyumlu olup, yüksek iletkenlikte üretilen hidrojen hacmi de fazla olmuştur (bkz. Şekil 32). Deney ortamında bulunan iyonların elektrik akımının iletilmesinde önemli rolü olup, bu durum hidrojen üretimini doğrudan etkilemektedir.

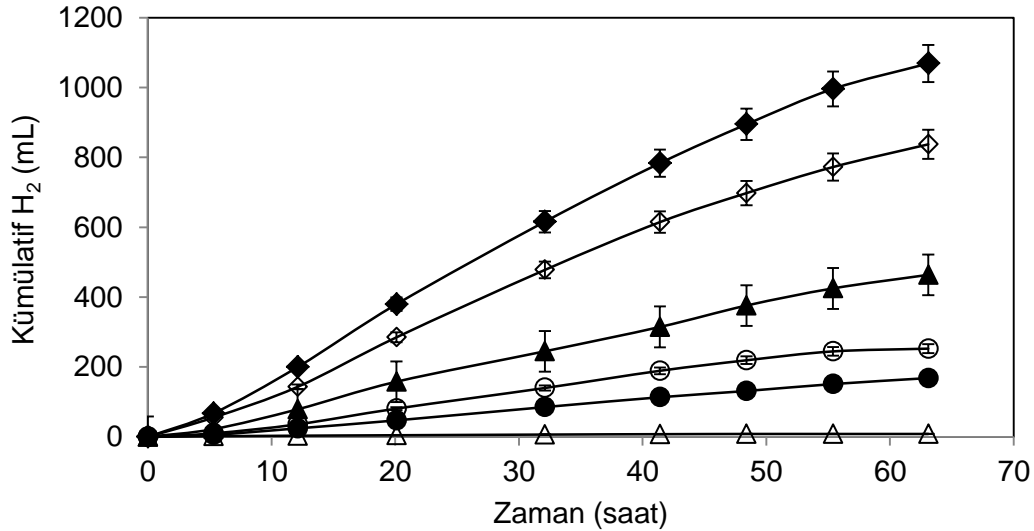


Şekil 34. Deney sonu iletkenlik değerinin uygulanan gerilime göre değişimi

4.3.2 Başlangıç TOC konsantrasyonunun etkisi

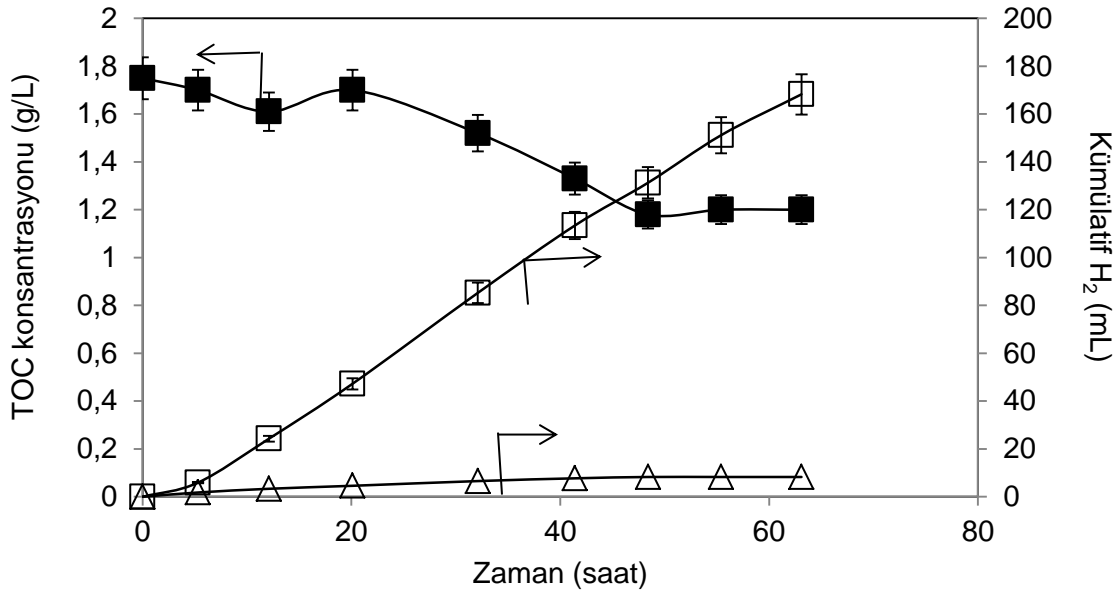
Bu bölümde farklı başlangıç TOC konsantrasyonlarının EH'de H₂ üretimine olan etkileri özetlenmiştir. Proje önerisinde başlangıç TVFA konsantrasyonunun elektroliz prosesinde H₂ üretimine olan etkilerinin araştırılacağı belirtilmişti. Ancak karanlık fermentasyon çıkış suyunda TVFA dışında başka hidrojen oluşumuna neden olabilecek organik maddelerin olabileceği göz önünde bulundurulduğunda TOC parametresinin daha kapsamlı olacağı düşünülerek sonuçlar TOC konsantrasyonunun etkisi cinsinden yorumlanmıştır. Ancak her deney basamağı için TOC ile beraber deney başlangıcı ve sonundaki TVFA konsantrasyonları da sunulmuş olup, TVFA giderim verimleri de incelenmiştir. H₂ üretim deneyleri 310 mL serum

şişelerinde 80 mL çalışma hacminde yapılmıştır. Gerilimin 7.5 V'ta sabit tutulduğu deneylerde TOC konsantrasyonu KF çıkış suyunun seyreltilmesiyle 1.75, 3.5, 7.0, 10.0 ve 14.0 g/L değerlerine ayarlanmıştır. Deneyler iki sefer tekrar edilmiş olup, aynı gerilimde suya da elektrik akımı uygulanarak suyun elektrolizinden kaynaklanan H₂ üretimleri gözlemlenmiştir. Şekil 35, EH'de farklı başlangıç TOC konsantrasyonları için kümülatif hidrojen üretiminin zamana göre değişimini özetlemektedir. Buna göre zamana göre kümülatif hidrojen hacimlerinin tüm TOC konsantrasyonları için sürekli artış gösterdiği görülmektedir. Kümülatif hidrojen hacmi ise TOC konsantrasyonunun artmasıyla birlikte artmıştır. 1.75 g/L TOC konsantrasyonu elde edilen maksimum kümülatif hidrojen hacmi 168.26 mL olurken daha yüksek TOC konsantrasyonlarında üretilen en yüksek hidrojen hacimleri sırasıyla 3.5 gTOC/L için 252.54 mL, 7.0 g/TOC/L için 463.85 mL, 10.0 gTOC/L için 837.32 mL ve 14.0 gTOC/L için 1068.81 mLH₂ olmuştur. Kümülatif hidrojen ile başlangıç TOC konsantrasyonunun orantılı bir şekilde artması, TOC artışıyla birlikte ortama daha fazla hidrojen iyonunun girmesinden kaynaklanmıştır. Zira EH'da H₂ gazının oluşumu; alüminyum anottan sağlanan elektronlar ile KF çıkış suyu içerisinde bulunan serbest hidrojen iyonlarının birleşimi sonucu oluşmaktadır. Dolayısıyla TOC konsantrasyonunun artışıyla birlikte kümülatif H₂ üretimi de artmıştır.



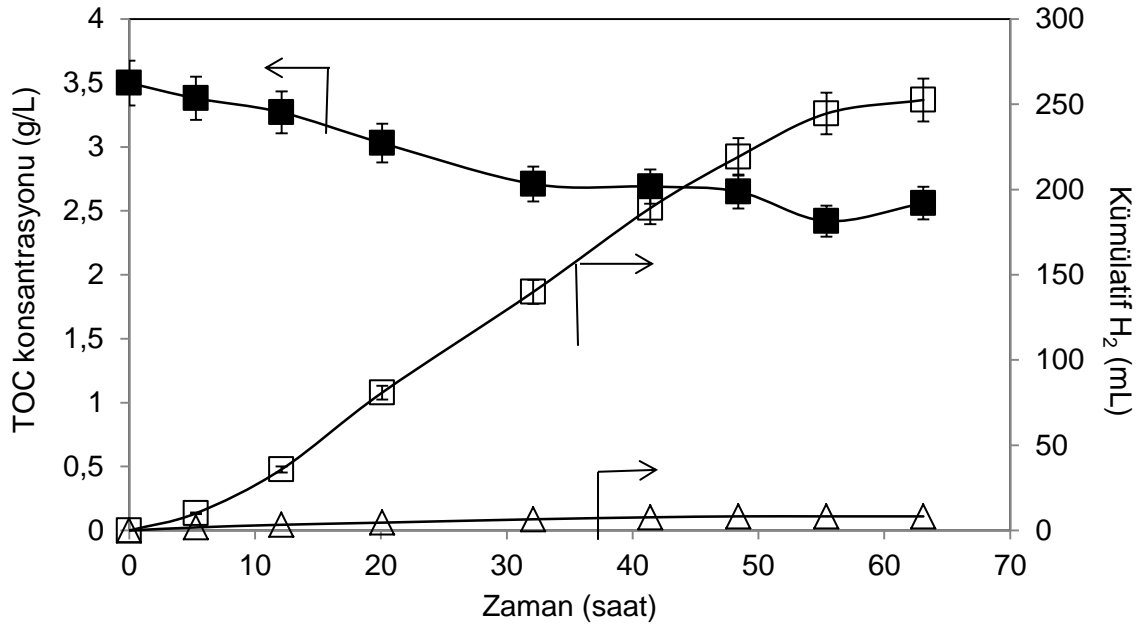
Şekil 35. Farklı TOC konsantrasyonları (g/L) için kümülatif hidrojen (mL) hacminin zamana göre değişimi (Δ) su, (●) 1.75 gTOC/L, (○) 3.5 gTOC/L, (▲)7.0 gTOC/L, (◇) 10.0 gTOC/L, (◆) 14.0 gTOC/L

1.75 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen üretimi ile TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 36'da gösterilmiştir. Buna göre hidrojen üretimiyle birlikte TOC konsantrasyonunda düşüş olduğu görülmektedir. Suyun elektrolizinden kaynaklanan hidrojen üretimi 10 mL'nin altında olup, KF çıkış suyunun elektrolizine etkisi az olmuştur. Bu deney için TOC giderimi verimi %31.4 olarak elde edilmiştir. Deney sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi %13.54 olarak belirlenmiştir.



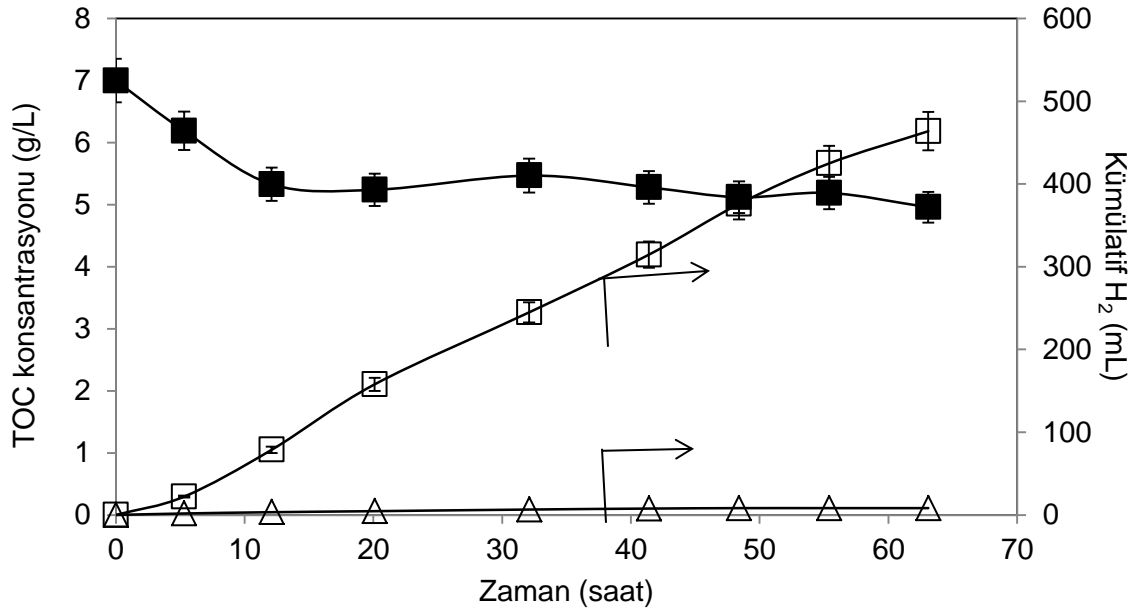
Şekil 36. 1.75 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen (Δ) su, (□) numune ve TOC konsantrasyonunun (■) zamana göre değişimi.

Başlangıç TOC konsantrasyonunun 3.5 g/L olduğu deneye ait kümülatif hidrojen üretimi ile TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 37'de gösterilmiştir. Şekil 37'den de görüldüğü gibi ortama doğrusal elektrik akımının uygulanması TOC konsantrasyonunda düşüş sağlarken aynı zamanda hidrojen gazının da oluşmasını sağlamıştır. 63 saatlik deney sonunda TOC konsantrasyonu 3.5 g/L'den 2.56 g/L'ye düşmüştür, böylece TOC giderim verimi %26.8 olmuştur. Deney sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi %11.69 olarak ölçülmüştür.



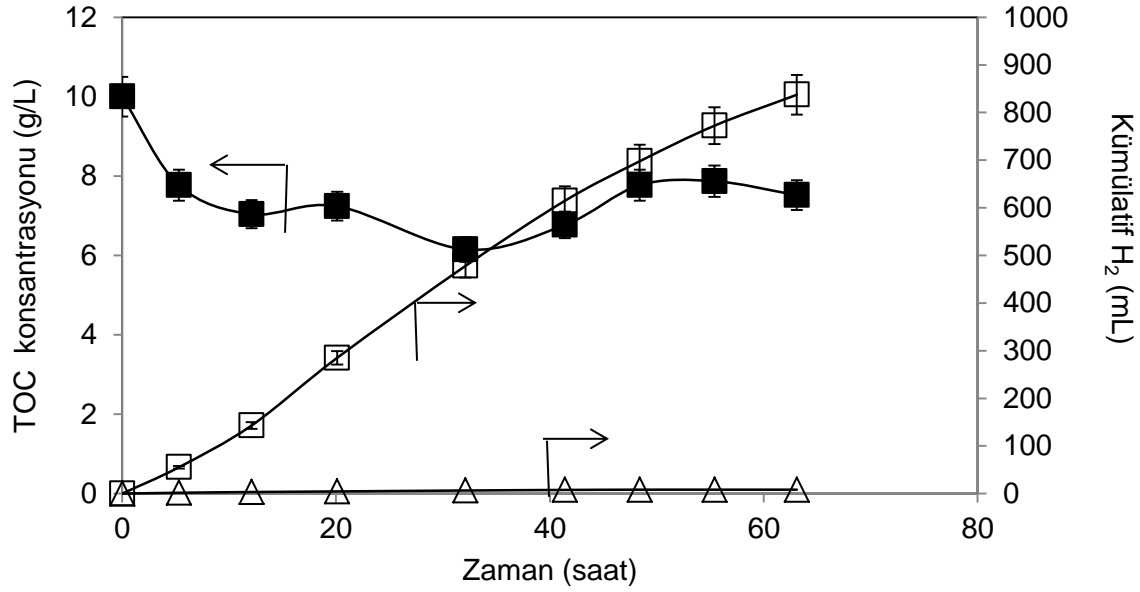
Şekil 37. 3.5 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen (Δ) su, (□) numune ve TOC konsantrasyonunun (■) zamana göre değişimi

Şekil 38, başlangıç TOC konsantrasyonunun 7.0 g/L olması durumunda kümülatif hidrojen hacmi ile TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimini özetlemektedir. Buna göre TOC konsantrasyonu zamanla 7.0'den 4.96 g/L'ye düşerken, kümülatif hidrojen hacmi sıfırdan 463.8 mL'ye yükselmiştir. Deney sonundaki TOC giderim verimi %29.10 olup, deney sonunda kuru numunenin TOC yüzdesi %13.01 olmuştur.



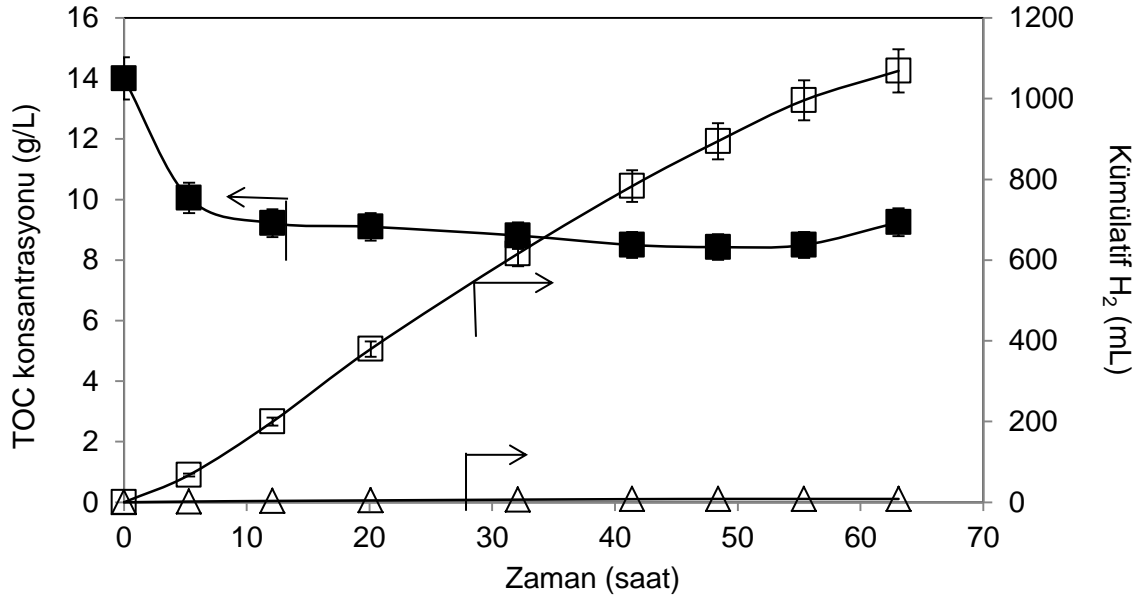
Şekil 38. 7.0 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen (Δ) su, (\square) numune ve TOC konsantrasyonunun (\blacksquare) zamana göre değişimi.

Kümülatif hidrojen üretimiyle TOC konsantrasyonunun 10.0 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için zamana göre değişimi Şekil 39'da sunulmuştur. Buna göre kümülatif hidrojen üretimi deney süresince sürekli artarken TOC konsantrasyonu 10.0'dan 7.52 g/L'ye düşmüştür. Bu deney için TOC giderimi %24.8 olurken, deney sonrası kurutulan numunedeki TOC yüzdesi 13.45 çıkmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi suyun elektrolizi ile oluşan H₂ gazının miktarı çok düşük seviyelerde olmuştur (<5 mL).



Şekil 39. 10.0 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen (Δ) su, (\square) numune ve TOC konsantrasyonunun (\blacksquare) zamana göre değişimi.

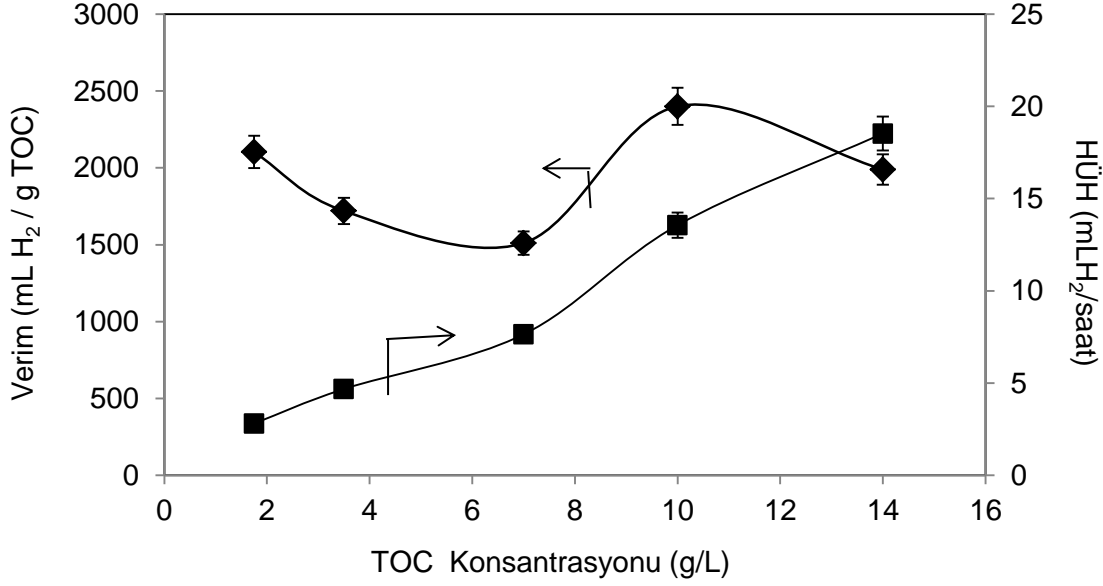
Başlangıç TOC konsantrasyonunun 14.0 g/L'de tutulduğu deney için kümülatif hidrojen hacmi ile TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 40'ta gösterilmiştir. Diğer deneylerde olduğu gibi hidrojen üretimi artış gösterirken TOC konsantrasyonu zamanla azalmıştır. En yüksek kümülatif hidrojen üretimi 1068.81 mL ile bu deney esnasında elde edilmiştir. TOC giderimi verimi %33.9 olup, deney sonunda kuru madde TOC yüzdesi %16.59 olarak ölçülmüştür.



Şekil 40. 14.0 g/L başlangıç TOC konsantrasyonu için kümülatif hidrojen (Δ) su, (□) numune ve TOC konsantrasyonunun (■) zamana göre değişimi.

Hidrojen üretim verimiyle (mLH_2/gTOC), hidrojen üretim hızının (HÜH , mLH_2/saat) başlangıç TOC konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 41'de verilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi hidrojen üretim hızı, TOC konsantrasyonun artmasıyla birlikte yükselmiştir. Buna göre 1.75 g/L TOC konsantrasyonunda elde edilen HÜH değeri 2.81 mLH_2/saat olurken, daha yüksek TOC konsantrasyonları için HÜH değerleri sırasıyla 3.5 gTOC/L için 4.68 mLH_2/saat , 7.0 gTOC/L için 7.64 mLH_2/saat , 10.0 gTOC/L için 13.56 mLH_2/saat ve 14.0 gTOC/L için ise 18.53 mLH_2/saat olmuştur. HÜH değerinin artışı kümülatif hidrojen hacminin artışıyla aynı değişimi göstermiştir. Buna göre daha yüksek TOC konsantrasyonlarındaki hidrojen üretiminin ve hızının daha yüksek seviyelerde olduğu söylenebilir. Diğer taraftan hidrojen üretim verimi genel olarak 1500-2400 $\text{mLH}_2/\text{g TOC}$ arasında salınım göstermiştir. Hidrojen verimi TOC konsantrasyonunun 1.75'ten 7.0 g/L'ye kadar yükseltilmesiyle beraber 2103.12'ten 1510.91 $\text{mLH}_2/\text{g TOC}$ değerine düşmüş, daha sonra 10.0 gTOC/L'de en yüksek değeri olan 2400.57 $\text{mLH}_2/\text{g TOC}$ değerine ulaşmıştır. TOC konsantrasyonunun 14.0 g/L çıkartılmasıyla birlikte hidrojen verimi yine düşüş göstermiştir. Özetle incelen TOC konsantrasyonu aralığında hidrojen üretim veriminin anlamlı bir değişim gösterdiği söylenemez. Yapılan deneylerde TOC konsantrasyonunun artması, kümülatif hidrojen hacmi ile TOC gideriminin de orantılı olarak artışına yol açmıştır. Ancak üretilen hidrojenin

tüketilen TOC'ye oranı olarak tanımlanan hidrojen üretim verimi değerleri Şekil 41'te gösterildiği gibi salınım göstermiştir. Yine de hidrojen üretim verimi açısından en uygun TOC konsantrasyonunun 10.0 g/L'de elde edildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 41. Hidrojen üretim verimiyle (♦), hidrojen üretim hızının (HÜH) başlangıç TOC konsantrasyonuna göre değişimi

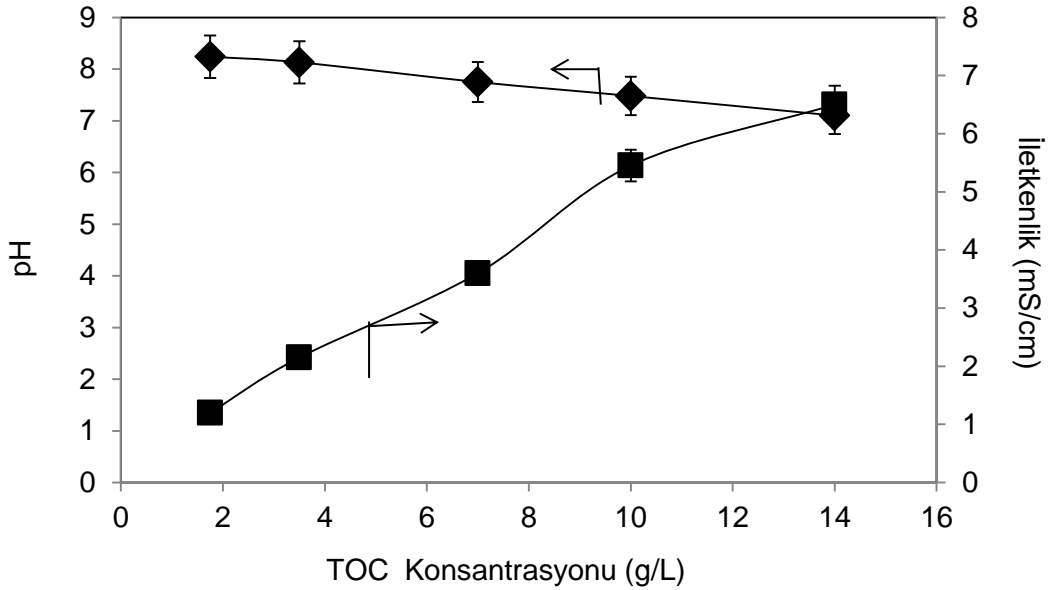
Farklı başlangıç TOC konsantrasyonları için deney başlangıcı ve sonundaki TVFA konsantrasyonlarıyla TVFA giderimi, enerji verimliliği ve en yüksek hidrojen yüzdeleri Tablo 16'da özetlenmiştir. Dikkat edilirse hemen tüm deneylere ait başlangıç TVFA konsantrasyonu TOC'nin yaklaşık yarısına eşit gelmiştir. Tüm koşullarda TVFA farklı giderim yüzdelerinde tüketilmiştir. Buna göre en düşük TVFA giderim verimi 1.75 g/L TOC konsantrasyonunda %27.1 olurken, 3.5 g/L TOC'de %19.25 ve 7.0 gTOC/L'de %55.22 TVFA giderimi elde edilmiştir. Daha yüksek TOC konsantrasyonlarında ise TVFA giderimi %60'larda seyrederek fazla salınım göstermemiştir. Buradan TVFA gideriminin TOC konsantrasyonu ile ilgili olduğu ve yüksek TOC konsantrasyonlarında daha fazla TVFA gideriminin olduğu söylenebilir. Tablo 16'da enerji dönüşüm verimleri incelendiğinde TVFA giderim verimiyle benzer bir değişim görülmektedir. En düşük enerji verimi 1.75 gTOC/L'de %10 olurken, TOC konsantrasyonunun artmasıyla birlikte enerji verimliliği de 7.0 gTOC/L'e kadar artmış (%18.4) ve daha yüksek TOC konsantrasyonlarında %20 civarında sabitlenmiştir. En yüksek enerji dönüşüm verimi 14.0

gTOC/L'de elde edilmiştir. Tablo 16'in en sağ sütünü deneyler esnasında oluşan gaz içerisindeki en yüksek hidrojen yüzdelerini göstermektedir. Tüm koşullarda %50'nin üzerinde hidrojen oluşurken en yüksek hidrojen gazı yüzdeleri (>%95) 10.0 ve 14.0 gTOC/L'de elde edilmiştir. Tüm deney koşullarında başlangıç pH değeri 4.5 mertebesinde yaklaşık 7-8.5 değerlerine ulaşmıştır, bu da ortamdan hidrojen iyonlarının hidrojen üretimi için kullanıldığına işaret etmektedir.

Tablo 16. Farklı TOC konsantrasyonları için hidrojen üretim performanslarının karşılaştırılması

Başlangıç TOC Konsantrasyonu (g/L)	TVFA _{BAŞ}	TVFA _{SON}	TVFA giderim verimi (%)	η (%)	Max. H ₂ (%)
1.75	0.8	0.58	27.1	10.0	57
3.50	1.6	1.29	19.25	12.8	75
7.00	3.2	1.43	55.22	18.4	81
10.0	4.57	2.11	53.89	18.3	97
14.0	6.4	2.31	63.85	22.3	94

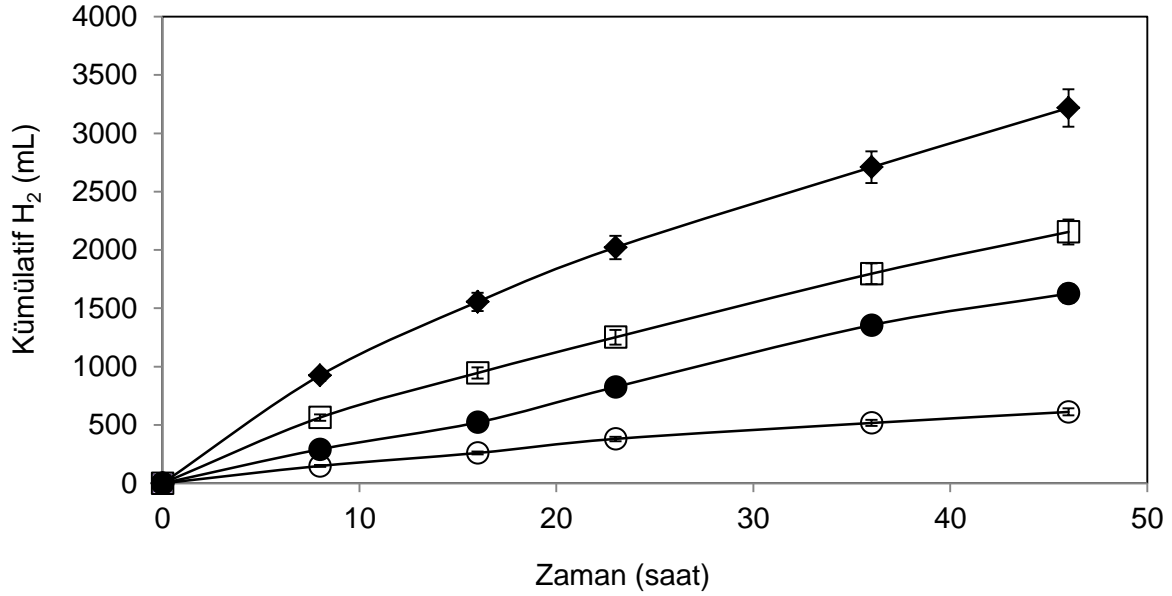
Farklı başlangıç TOC konsantrasyonları için deney sonunda ölçülen iletkenlik ve pH değerleri Şekil 42'de özetlenmiştir. Buna göre yaklaşık 4.5 civarında olan başlangıç pH değerleri tüm koşullar için 7'nin üzerine çıkmıştır, bu da hidrojen üretimi için ortamdan hidrojen iyonlarının uzaklaştırıldığını göstermektedir. İletkenlik değerleri incelendiğinde, iletkenliğin TOC konsantrasyonu ile birlikte arttığı görülmektedir. Bu durumun kümülatif hidrojen hacmi ile uyumlu olması yüksek iletkenlik değerlerinde daha fazla hidrojen gazı oluştuğunu desteklemektedir.



Şekil 42. Farklı TOC konsantrasyonları için deney sonu pH ve iletkenlik değerleri

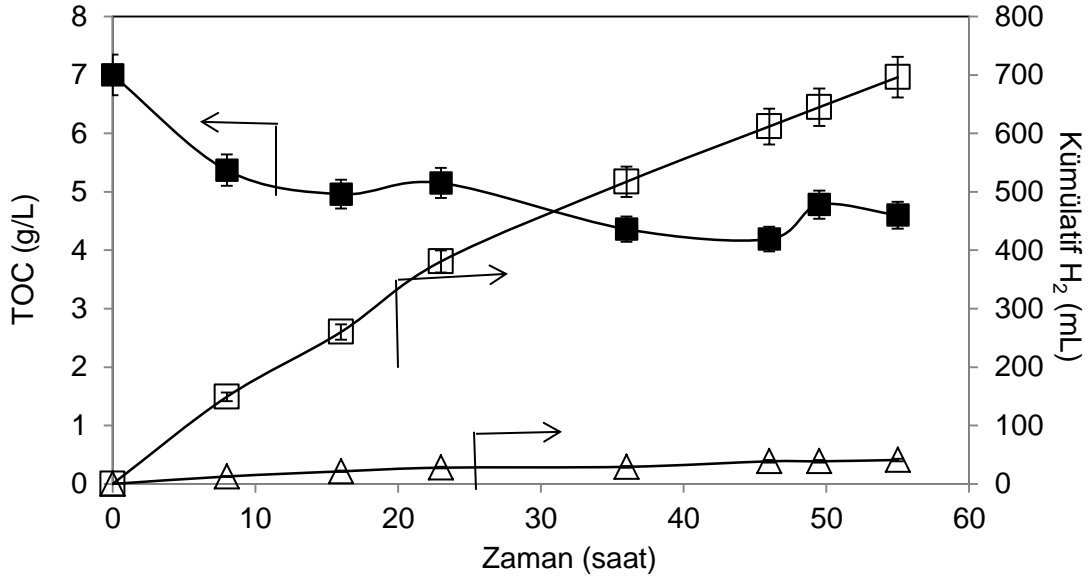
4.3.3 Sıcaklığının etkisi

Elektrohidrolizde başlangıç TOC konsantrasyonunun H_2 gazı üretimine olan etkilerinin araştırılmasının ardından sıcaklığın H_2 üretimine olan etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda sıcaklık dışındaki tüm şartlar sabit tutularak (Gerilim: 7.5 V, $TOC_{BAŞ}$: 7.0 g/L) sıcaklık değerleri 4, 20, 37 ve 50 °C arasında değiştirilmiştir. Deneyler 310 mL serum şişelerinde 80 mL çalışma hacminde kesikli işletme modunda gerçekleştirilmiştir. İki tekrarlı yapılan deneylerde su elektrolizinin hidrojen üretimine olan etkisinin gözlemlenebilmesi için aynı sıcaklık değerlerinde, 7.5 V gerilim altında suya da elektrik akımı uygulanmıştır. Şekil 43, farklı sıcaklık değerleri için kümülatif hidrojen hacminin zamana göre değişimini göstermektedir. Tüm sıcaklık değerlerinde ortama elektrik gerilimi uygulanır uygulanmaz hidrojen üretimi başlamış ve sürekli artarak en yüksek değerine ulaşmıştır. Şekil 43 incelendiğinde kümülatif hidrojen hacminin, sıcaklığın 4'ten 50 °C'ye yükseltilmesiyle birlikte artış gösterdiği anlaşılmaktadır. 4 °C'deki hidrojen üretimi 696.02 mL olurken, daha yüksek sıcaklıklardaki kümülatif hidrojen hacimleri sırasıyla 20 °C'de 1978.15 mL, 37 °C'de 2443.32 mL ve 50 °C'da 3216.77 mL olmuştur. Sıcaklığın yükselmesi ile gaz çözünürlüğünün azaldığı ve bunun da daha fazla hidrojen gazı açığa çıkmasına yardımcı olduğu tahmin edilmektedir.



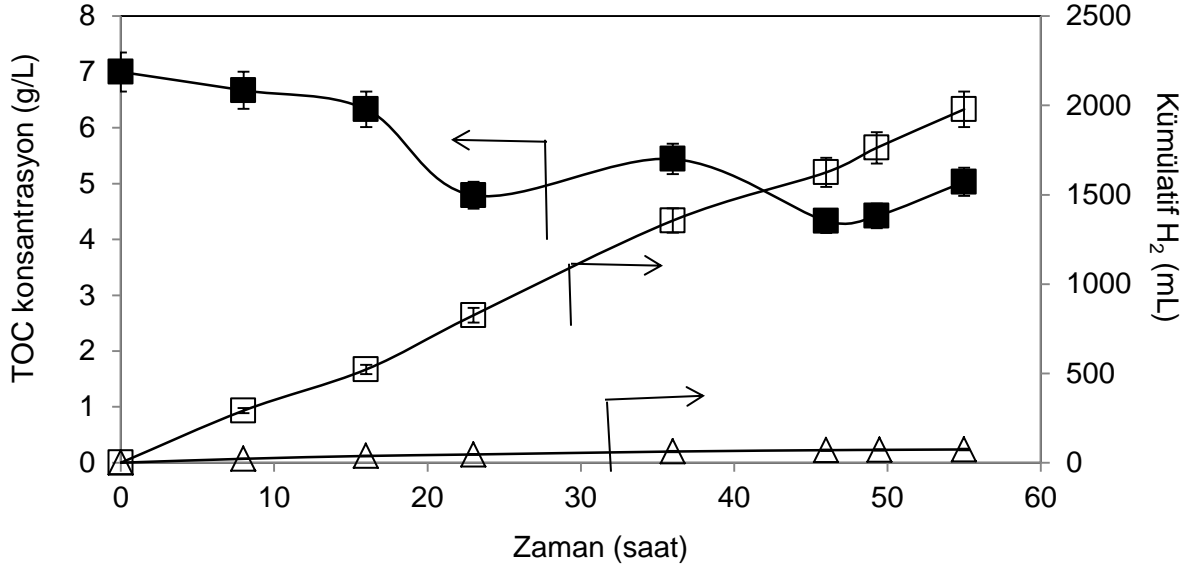
Şekil 43. Kümülatif hidrojen hacminin (mL) farklı sıcaklıklar (o) 4, (●) 20, (□) 37 ve (◆) 50 °C, için zamana göre değişimi

4 °C'ta işletilen deney için kümülatif hidrojen hacmi ile TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 44'te gösterilmiştir. Buna göre kümülatif hidrojen hacmi sıfırdan 696.02 mL'ye yükselirken, TOC konsantrasyonu 7'den 4.6 g/L'ye düşmüştür. TOC giderim yüzdesi %34.28 olup, deney sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi %14.5 olmuştur. Suyun elektrolizinden elde edilen toplam hidrojen hacmi 41.02 mL olmuştur.



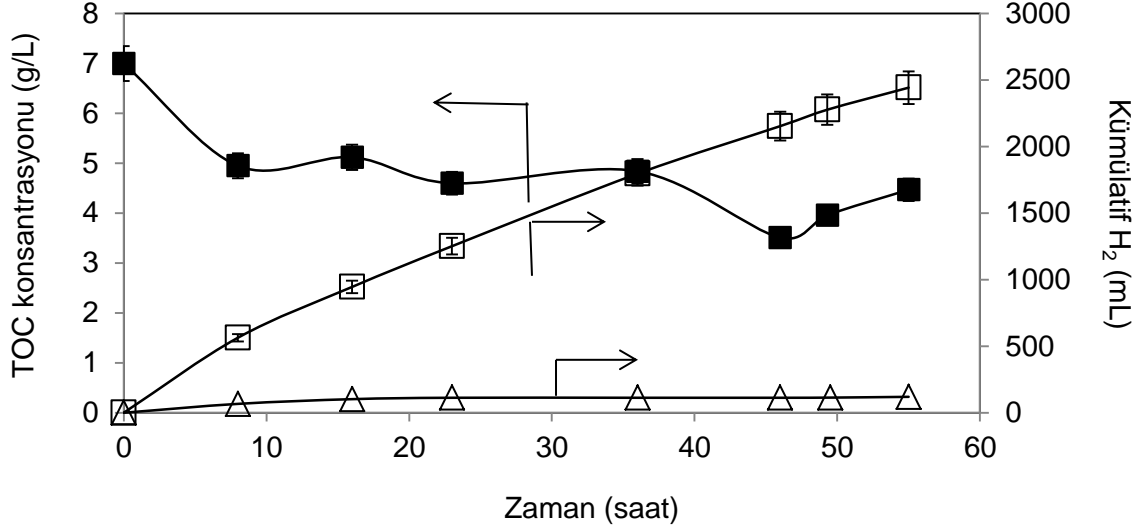
Şekil 44. 4°C için kümülatif hidrojen, mL (Δ: su, □: numune) ve TOC konsantrasyonunun, g/L (■) zamana göre değişimi.

Şekil 45, 20 °C'da yapılan elektroliz deneyine ait kümülatif hidrojen hacmi ile TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimini sunmaktadır. Bu deneyde elde edilen kümülatif hidrojen gazı hacmi (1978.15 mL), 4 °C'de elde edilenin (696.02 mL) yaklaşık üç katı kadar olmuştur. Bu da sıcaklık artışının hidrojen üretiminde ne kadar etkili olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan deney sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi 7.27 olup, sıcaklık artışının TOC gideriminde de etkili olduğunu göstermektedir. Bu deneyde toplam TOC giderim verimi %28.14 olmuştur.



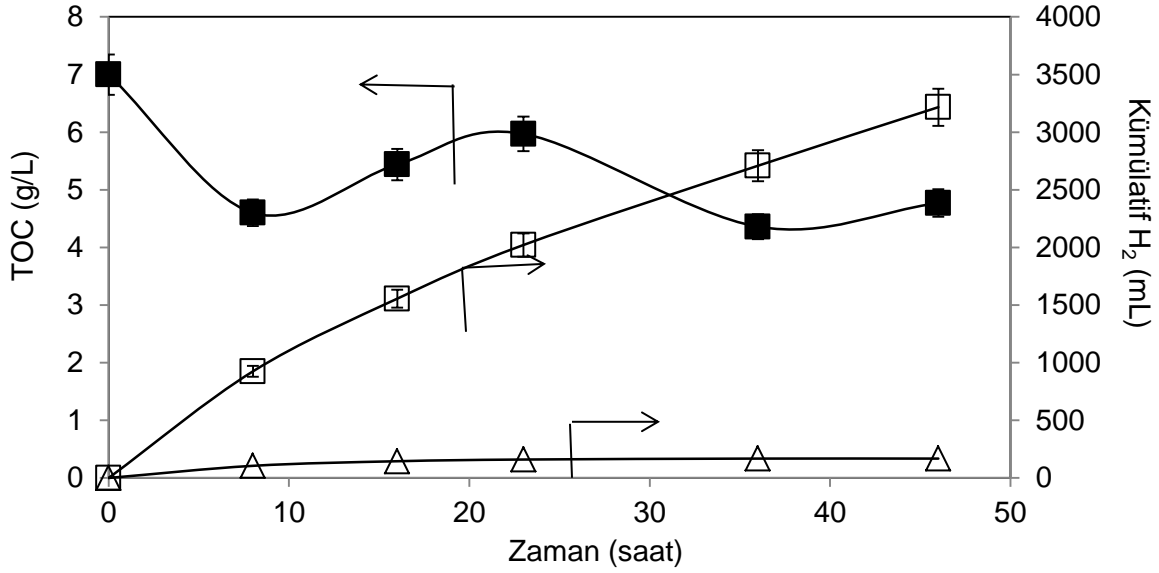
Şekil 45. 20°C için kümülatif hidrojen, mL (Δ : su, \square : numune) ve TOC konsantrasyonunun, g/L (\blacksquare) zamana göre değişimi

Kümülatif hidrojen üretimiyle TOC konsantrasyonunun 37 °C'de zamana göre değişimi Şekil 46'da gösterilmiştir. Sıcaklığın 37 °C'ye yükseltilmesi hidrojen üretiminde 4 ve 20 °C'de elde edilen sonuçlara göre ciddi artışa neden olmuştur. Kümülatif hidrojen üretimi 55 saatlik deney sonunda 2443.32 mL'ye ulaşırken TOC konsantrasyonu 7.0'den 4.47 g/L'ye düşmüştür (TOC giderim verimi: %36.14). Deney sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi %6.26 olarak ölçülmüştür. Suyun elektrolizinden kaynaklanan kümülatif hidrojen üretimi ise 119.65 mL olmuştur.



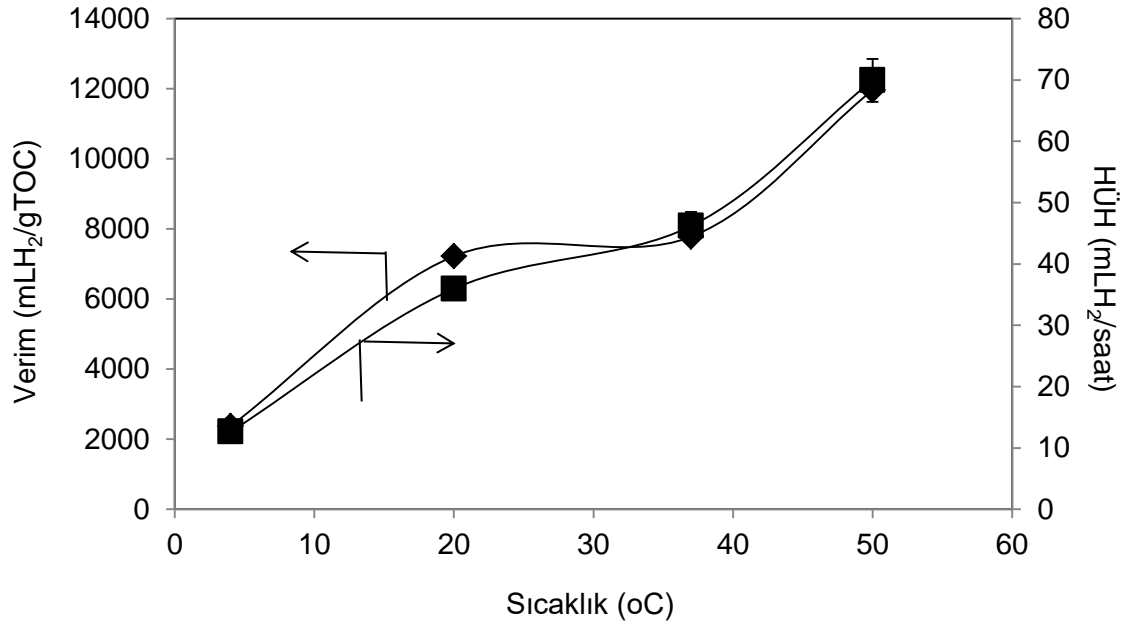
Şekil 46. 37 °C için kümülatif hidrojen, mL (Δ : su, \square : numune) ve TOC konsantrasyonunun, g/L (\blacksquare) zamana göre değişimi

50 °C sıcaklıkta yapılan deneye ait kümülatif hidrojen hacmi ile TOC konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 47’de verilmiştir. Yine kümülatif hidrojen hacmi sürekli artarken TOC konsantrasyonu düşmüştür. Bu sıcaklıkta elde edilen toplam kümülatif hidrojen hacmi 3216.77 mL ile diğer sıcaklıklara göre en yüksek değere ulaşmıştır. TOC giderim verimi %31.87 olurken, deney sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi 4.21 olmuştur. Suyun elektrolizinden oluşan kümülatif hidrojen hacmi 167.93 mL olup, bu değer toplam hidrojen üretimine katkısı düşük çıkmıştır.



Şekil 47. 50 °C için kümülatif hidrojen, mL (Δ: su, □: numune) ve TOC konsantrasyonunun, g/L (■) zamana göre değişimi

Hidrojen üretim verimiyle (mLH_2/gTOC), hidrojen üretim hızının (HÜH , mLH_2/saat) sıcaklığa göre değişimi Şekil 48'de gösterilmiştir. Buna göre her iki parametre sıcaklık ile birlikte artarak en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu artış kümülatif hidrojen artışı ile de uyumlu çıkmıştır. Bu da sıcaklık artışının elektroliz ile hidrojen üretiminde olumlu katkı yaptığını göstermiştir. En düşük hidrojen verimi 4 °C'de $2373.87 \text{ mLH}_2/\text{gTOC}$ olurken sıcaklığın yükseltilmesiyle verim değerleri sırasıyla 20 °C için $7221.63 \text{ mLH}_2/\text{gTOC}$, 37 °C için $7777.55 \text{ mLH}_2/\text{gTOC}$ ve 50 °C için $11958.25 \text{ mLH}_2/\text{gTOC}$ olmuştur. Diğer taraftan HÜH değerleri 4 °C için $12.65 \text{ mLH}_2/\text{saat}$, 20 °C için $35.96 \text{ mLH}_2/\text{saat}$, 37 °C için $46.19 \text{ mLH}_2/\text{saat}$ ve 50 °C için $69.93 \text{ mLH}_2/\text{saat}$ olmuştur.



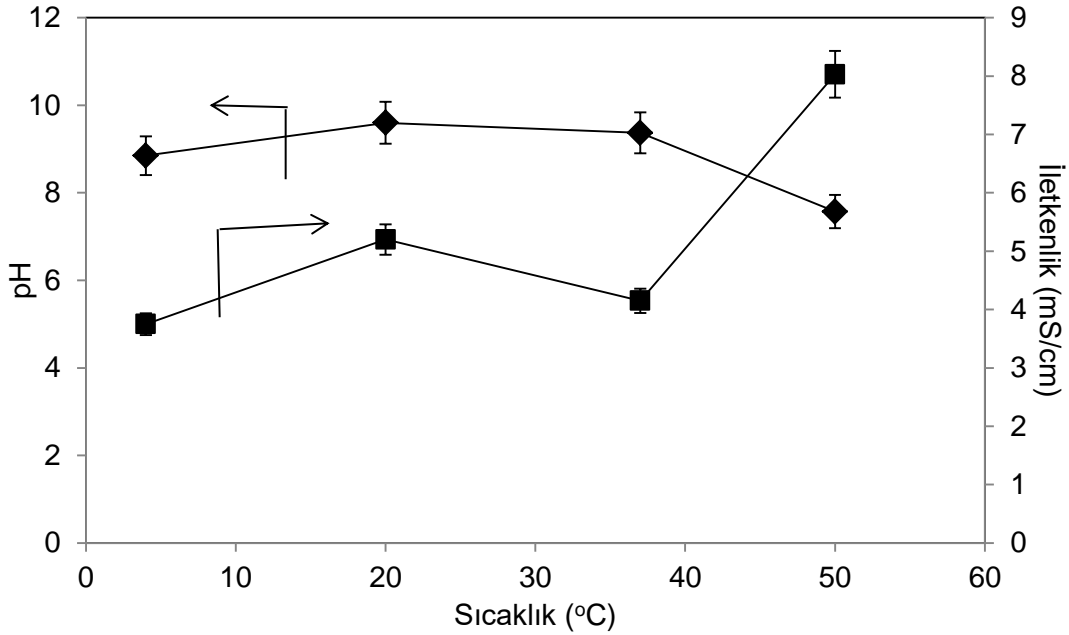
Şekil 48. Hidrojen üretim verimiyle (◆), hidrojen üretim hızının (HÜH) sıcaklığa göre değişimi.

Farklı sıcaklıklarda yapılan elektroliz deneylerine ait TVFA giderim değerleriyle, enerji verimliliği ve maksimum hidrojen yüzdeleri Tablo 17'de özetlenmiştir. Tüm koşullar için başlangıç TVFA konsantrasyonu (3.2 g/L) iken deney sonundaki TVFA konsantrasyonları 2.5-2.7 g/L arasında değişmiştir. Buna bağlı olarak TVFA giderim verimleri %18-22 arasında olmuştur. TVFA giderimleri açısından düşünüldüğünde en yüksek TVFA gideriminin (%21.87) 50 °C'de elde edildiği belirlenmiştir. Tablo 17'deki enerji dönüşüm verimleri incelenecek olursa bu değerlerin sıcaklık artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. 4 °C'deki enerji verimliliği %22.56 iken bu değer sıcaklık artışı ile artarak en yüksek 50 °C'de %52.59'a ulaşmıştır. Tüm deneylerde oluşan gaz içerisindeki hidrojen yüzdesi %90'ın üzerinde olmuştur.

Tablo 17. Farklı sıcaklık değerleri için hidrojen üretim performanslarının karşılaştırılması

Sıcaklık (°C)	TVFA _{BAS}	TVFA _{SON}	TVFA giderim verimi (%)	η (%)	Max. H ₂ (%)
4	3.2	2.6	18.75	22.56	92.87
20	3.2	2.7	15.62	30.00	97.87
37	3.2	2.6	18.75	49.29	99.97
50	3.2	2.5	21.87	52.59	96.81

Farklı sıcaklık değerleri için deney sonunda okunan pH ve iletkenlik değerlerinin değişimi Şekil 49'da özetlenmiştir. Buna göre deney başlangıcında 3.5-4.0 mertebesinde olan pH değerleri deney sonunda yükselerek 8.85-9.37 değerlerine yükselmiştir. pH'nın yükselmesi EH esnasında ortamdan hidrojen iyonlarının tüketiminin olduğunun göstergesi olmuştur. Deney sonu iletkenlik değerlerine bakıldığında iletkenlik değerlerinin 4-37 °C arasında 3-5.20 mS/cm arasında olurken 50 °C'de 8.03 mS/cm'e yükselmiştir.



Şekil 49. Farklı sıcaklık değerleri için deney sonu pH ve iletkenlik değerleri

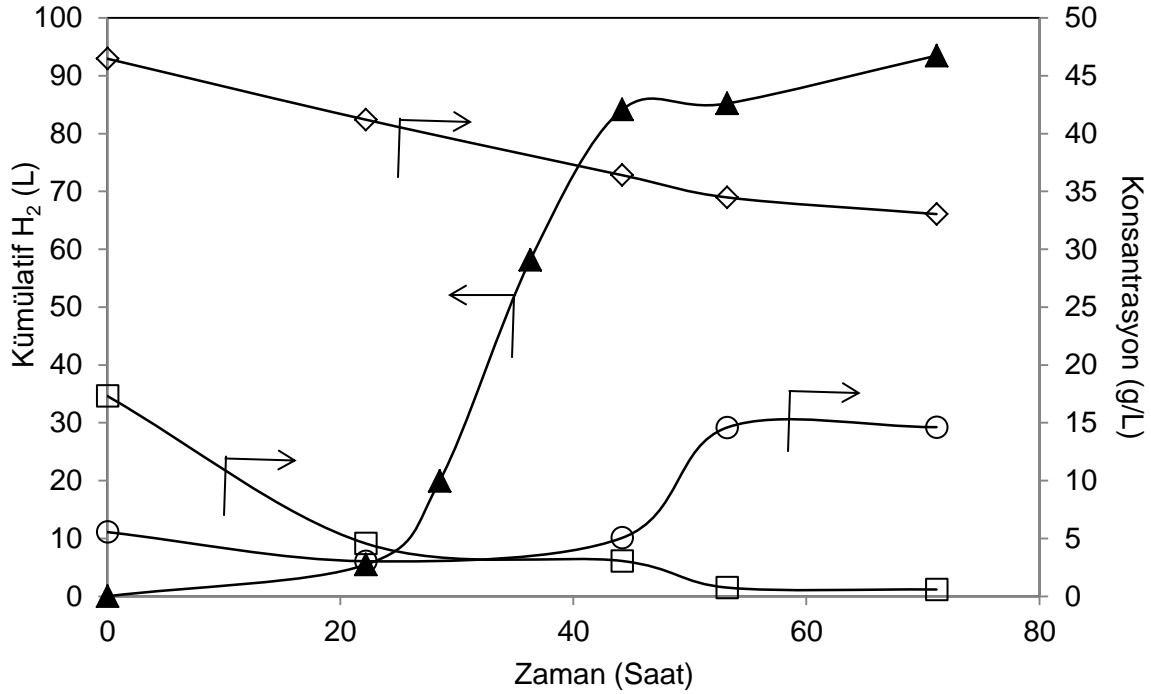
4.4 Pilot Ölçekte Uygulamalar

4.4.1 Pilot ölçekli reaktörde elektrohizoliz ile hidrojen üretimi için elektrot seçimi

4.4.1.1 Karanlık Fermentasyon

Pilot ölçekli reaktörde elektrohizoliz ile H₂ üretiminde en uygun elektrot seçimi öncesinde Pakmaya aşu çamuru ile melazdan karanlık fermentasyon ile H₂ üretimi çalışması yapılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen çıkış suyu elektrohizolizde elektrot seçimi deneylerinde kullanılmıştır.

Buna göre melaz kullanılarak pilot ölçekte yapılan karanlık fermentasyon çalışmasının sonuçları Şekil 50'de özetlenmiştir. Bu deneyde çalışma hacmi 40 L olurken sıvı üstü boşluk hacmi 100 L olmuştur. Şekil 50'den açıkça görüldüğü gibi 72 saatlik kesikli işletme esnasında kümülatif hidrojen gazı hacmi ve TVFA konsantrasyonu zamanla artarken KOİ ve glikoz konsantrasyonları zamanla azalmıştır. Kümülatif H₂ hacmi yaklaşık 22 saatlik bir adaptasyon süresinden sonra keskin bir artış göstermiş ve 44 saatin sonunda 84.14 Litre'ye ulaşmıştır. Bundan sonraki süreçte yaklaşık 10 L'daha H₂ oluşarak maksimum kümülatif H₂ üretimi 93.47 L olmuştur. Şekil 50'de 28 ve 36. saatler arasındaki eğim hesaplandığında hidrojen oluşum hızının 4.91 L/saat olduğu söylenebilir. Diğer taraftan bu deney için hidrojen, TVFA ve biyokütle oluşum verimleri sırasıyla 173.99 mLH₂/g KOİ, 0.675 gTVFA/gKOİ, 0.048 g biyokütle/g KOİ olarak hesaplanmıştır. Karanlık fermentasyonda glikozdan teorik olarak maksimum 466 mLH₂/g KOİ elde edilebileceği göz önünde bulundurulduğunda bu deneydeki hidrojen üretim verimliliğinin %38 civarında olduğu söylenebilir. Diğer taraftan birim KOİ'nin %67.5'nun TVFA'ya dönüşmesi karanlık fermentasyonda iyi VFA oluşumunun göstergesi olmuştur. Biyokütle oluşum verimi tipik anaerobik büyüme ile uyumlu seviyede çıkmıştır (0.01-0.05 g biyokütle/g KOİ). Bu deney esnasında KOİ giderim verimi %28.9 olurken, biyogaz içerisinde elde edilen en yüksek hidrojen gazı yüzdesi %47 olmuştur. Dikkat edilirse glikoz 17'den 0.5 g/L seviyelerine düşmüş olup, bu durum glikozun etkin bir şekilde tüketildiğinin göstergesi olmuştur. Deney başlangıcı ve sonundaki pH değerleri 7.5 ve 5.3 olup, pH'nın 5.3 seviyelerine düşmesi VFA oluşumunun bir göstergesi niteliğindedir. ORP değerleri ise -100 ila -250 mV arasında değişmiş olup, anaerobik şartların sağlandığını göstermiştir. Deney sonunda elde edilen TVFA konsantrasyonu 14.62 g/L olup, bu çıkış suyu elektroliz deneyinde hidrojen üretimi için değerlendirilmiştir. Bu deneye ait Gompertz sabitleri hesaplandığında sırasıyla P: 92.21 LH₂, R_m: 5.25 LH₂/saat ve λ: 24.63 saat çıkmıştır (R²: 99.19). Bu değerler yukarıda ifade edilen en yüksek kümülatif hacmi (93.47 L), hidrojen üretim hızı (4.91 L/saat) ve adaptasyon süresi (22 saat) uyumlu çıkmıştır.



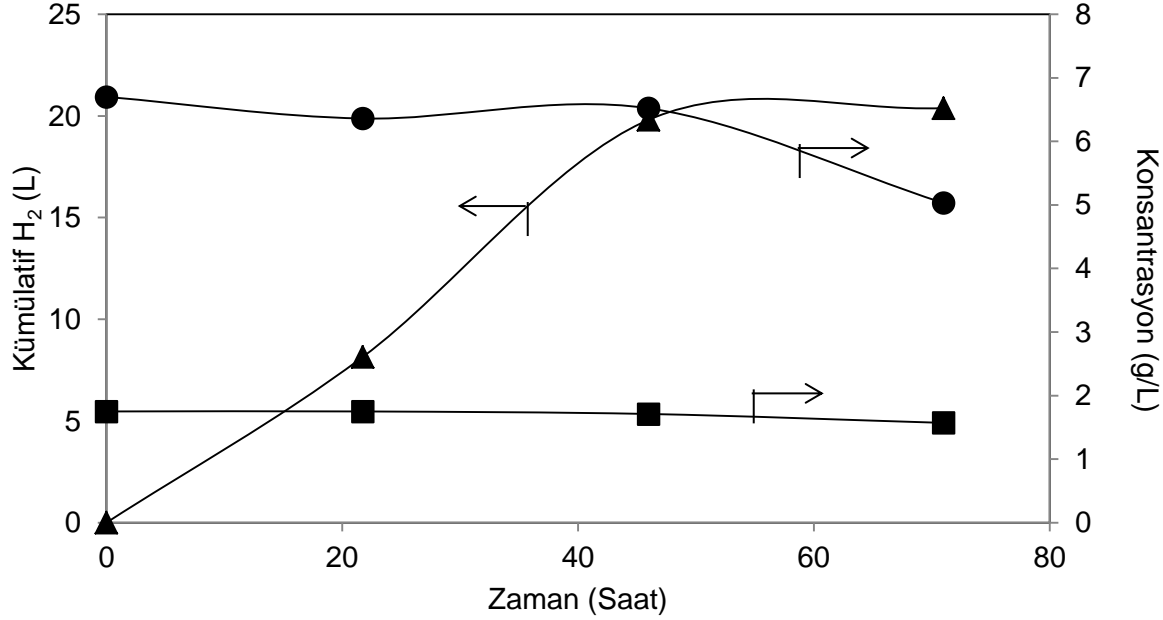
Şekil 50. Pilot ölçekli reaktör karanlık fermentasyon deneyinde kümülatif H₂ (▲), KOİ (◇), TVFA (o) ve glikoz (□) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

4.4.1.2 Elektrohizolizde elektrot seçimi

Pilot ölçekli reaktörde karanlık fermentasyon deneyinin tamamlanmasından sonra elde edilen çıkış suyu seyreltilerek aynı reaktörde elektrot seçimine yönelik elektrohizoliz deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda aynı malzeme ve eşit kütleden (yaklaşık 120 gr) oluşan alüminyum (Al) hasır, Al-çubuk ve Al-levha şeklinde üç farklı elektrodun hidrojen üretimine olan etkileri araştırılmıştır. Tüm deneylerde başlangıç çalışma hacmi (36 L) ile uygulanan gerilim (7.5 V) aynı tutulmuştur. Deneyler parametrelerin (kümülatif H₂ hacmi, KOİ ve TVFA konsantrasyonları) yatışkın hale gelmesi ve elektrotlar kopasıya kadar devam ettirilmiştir.

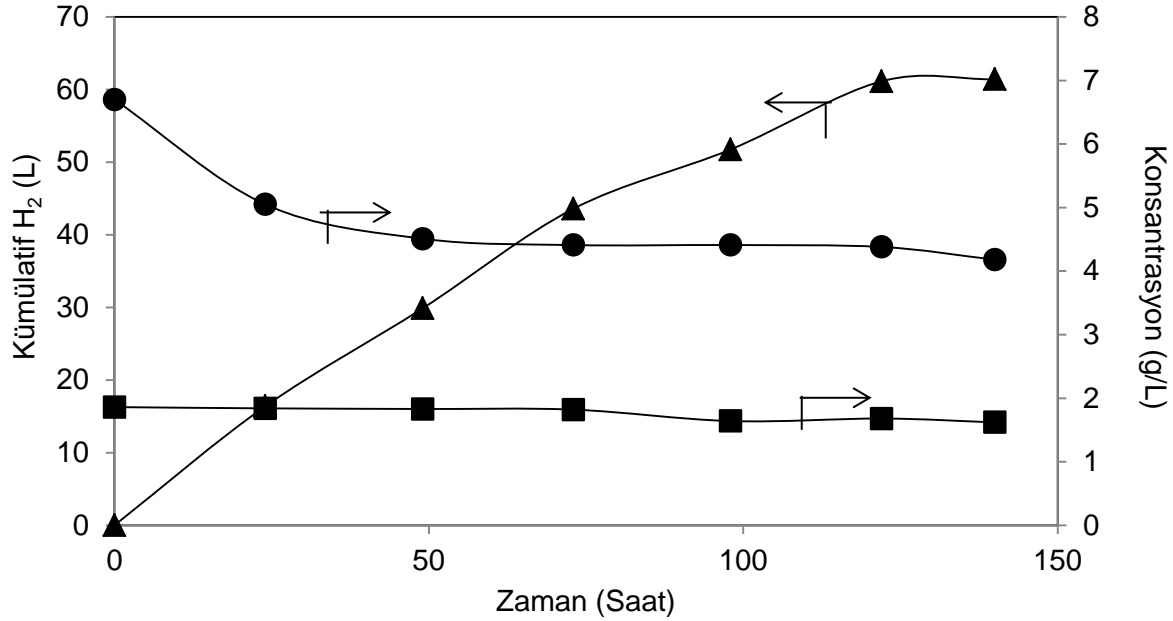
Alüminyum hasırın anot ve katot olarak kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ ile KOİ ve TVFA konsantrasyonlarının zamana göre değişimi Şekil 51'de özetlenmiştir. Dikkat edilirse ilk 46 saatlik periyotta kümülatif hidrojen sürekli artarak 20 L seviyelerinde sabitlenmiştir. Diğer taraftan deney başlangıcında 6.7 g/L olan KOİ konsantrasyonu ilk 46 saatte fazla değişim

göstermemekle birlikte, son 30 saatlik zaman diliminde 5.01 g/L'ye düşmüştür. TVFA konsantrasyonu deney süresince fazla değişmeyip 1.7 g/L seviyelerinde seyretmiştir. Ancak KOİ düşüşüne paralel olarak son 30 saatte TVFA konsantrasyonunda da %14.28'lük düşüş görülmüştür. Deney başlangıcında 5.15 olan pH değeri deney sonunda hidrojen iyonu tüketimi nedeniyle 6.02'ye yükselmiştir.



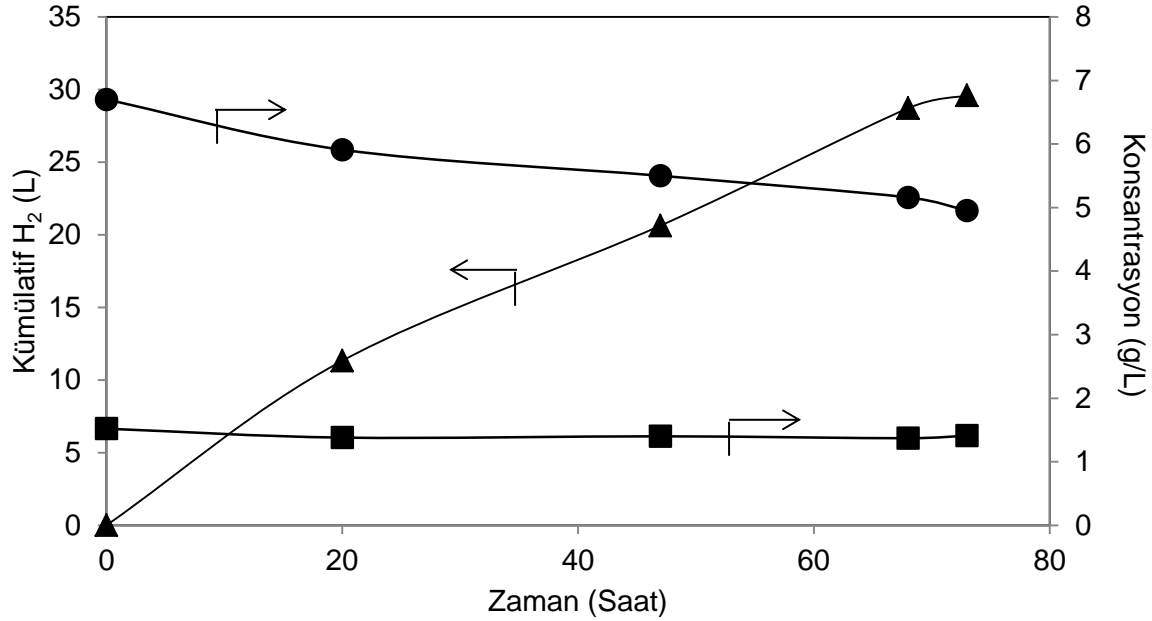
Şekil 51. Al-hasır elektrotun kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ (▲), KOİ (●) ve TVFA (■) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Alüminyum levhanın elektrot olarak kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ ile KOİ ve TVFA konsantrasyonlarının zamana göre değişimi Şekil 52'de sunulmuştur. Şekil 52'de açıkça görüldüğü gibi kümülatif hidrojen hacmi sürekli artarak 140 saatin sonunda 61.41 L'ye ulaşmıştır. TVFA konsantrasyonu deney süresince çok az değişim gösterirken, KOİ konsantrasyonu ilk 50 saatte 6.7'den 4.5'e düşmüştür. Bu deneyde KOİ giderimi %37.61 olurken TVFA giderimi %12.90 olmuştur. Deney başlangıcında 5.4 olan pH değeri ise deney sonunda 7.4'e yükselmiştir.



Şekil 52. Al-levha elektrotun kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ (▲), KOİ (●) ve TVFA (■) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.

Aluminyum çubukların elektrot olarak kullanıldığı elektrohidroliz deneye ait kümülatif H₂, KOİ ve TVFA konsantrasyonlarının zamana göre değişimi Şekil 53'te özetlenmiştir. Al-hasır ve Al-levhada olduğu gibi kümülatif hidrojen üretimi deney süresince artarken KOİ konsantrasyonu azalmıştır. Bu deney için en yüksek kümülatif H₂ hacmi 29.58 L olmuştur. KOİ konsantrasyonun 6.7'den 4.95 g/L düşmesiyle KOİ giderim verimi %26.15 olarak elde edilmiştir. TVFA konsantrasyonu deney süresince fazla değişmeyip 1.5 g/L seviyelerinde seyretmiştir.



Şekil 53. Al-çubuk elektrotun kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ (▲), KOİ (●) ve TVFA (■) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Pilot ölçekli reaktörde farklı elektrotların kullanıldığı deneylere ait hidrojen üretim performanslarının karşılaştırılması Tablo 18’de sunulmuştur. Buna göre enerji verimliliği haricindeki tüm parametreler Al-levha kullanıldığında daha verimli olmuştur. Kümülatif H₂ hacimleri açısından bakıldığında levha Al-levhada elde edilen hidrojen üretimi (61.4 L) Al-hasır ve Al-çubuğa kıyasla 2-3 kat daha fazla olmuştur. Bu durum H₂ üretim verimi ve hızında da benzer olmuştur. Al-levha kullanıldığında H₂ üretim hızı 501.1 mLH₂/saat olurken Al-hasırda 430.7 mLH₂/saat ve Al-çubukta 362.2 mLH₂/saat olmuştur. Diğer taraftan KOİ giderimi başına H₂ üretim verimleri levha, hasır ve çubuk için sırasıyla 339.1, 676.7 ve 469.7 mLH₂/g KOİ çıkmıştır. Enerji verimlilikleri incelendiğinde en yüksek verimlilik Al-çubukta (%39.4) elde edilirken bunu levha (%37.8) ve hasır (%29.2) izlemiştir. Yine oluşan gaz içerisindeki H₂ yüzdesi en yüksek Al-levhada %46.71 olarak elde edilirken hasır ve çubuk kullanımındaki H₂ yüzdesi bunun yaklaşık dörtte biri olmuştur. Bu sonuçlardan açıkça anlaşıldığı üzere Al-levha kullanımının H₂ üretimi açısından Al-hasır ve Al-çubuk kullanımından daha avantajlı olduğu görülmektedir. Al-hasır en yüksek yüzey alanını sağlamasına rağmen kısa sürede kopması H₂ gazı oluşumunun da az olmasına neden olmuştur. Al-levhanın en uzun süre kullanılabilen elektrot olması H₂ üretimin performansının da yüksek olmasını sağlamıştır.

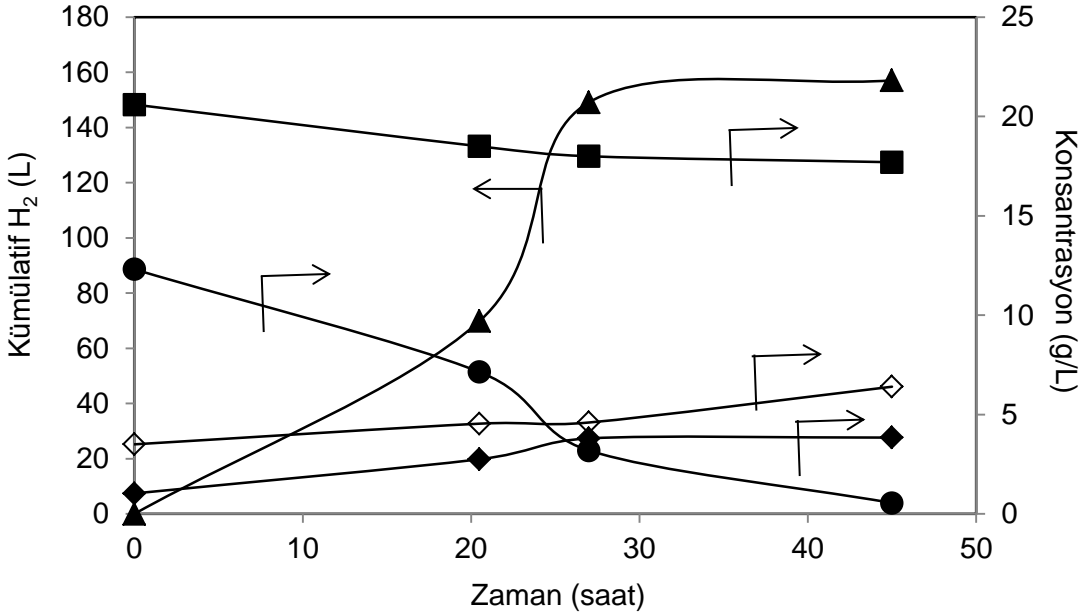
Tablo 18. Farklı Alüminyum elektrotların kullanıldığı deneylere ait hidrojen üretim performanslarının karşılaştırılması

Elektrot	Kümülatif H ₂ (L)	H ₂ üretim hızı (mLH ₂ /saat)	Verim (mL H ₂ /g KOİ)	Enerji verimliliği (η)	Max. H ₂ yüzdesi
Al-hasır	20.4	430.7	339.1	29.2	12.72
Al-levha	61.4	501.1	676.9	37.8	46.73
Al-çubuk	29.6	362.2	469.7	39.4	16.40

4.4.2 Pilot ölçekli reaktörde Al-levha elektrot yüzey alanının etkisi

4.4.2.1 Karanlık Fermentasyon

KF, pilot ölçekli reaktörde en uygun Al-levha yüzey alanının belirlenmesi deneyi için gerekli olan çıkış suyunun eldesi amacıyla yapılmıştır. Bunun için bölüm 4.4.1.1.'de yapılan karanlık fermentasyon düzeneğinin aynısı kullanılmıştır. Ancak bölüm 4.4.1.1.'deki çalışmada kümülatif hidrojen, sadece gaz torbasında oluşan gaz hacmi ile hidrojen yüzdesinin çarpımının eklenik toplamı ile elde edilirken bu bölümdeki kümülatif hidrojen Eş.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Bir saatlik ısıtılma tabii tutulmuş Pakmaya çamurunun melaza aşılama ile gerçekleştirilen karanlık fermentasyon deneyine ait kümülatif hidrojen hacmi ile KOİ, glikoz, biyokütle ve TVFA konsantrasyonlarının zamana göre değişimi Şekil 54'te özetlenmiştir. Buna göre KOİ ve glikoz konsantrasyonları zamanla azalırken kümülatif hidrojen hacmi, biyokütle ve TVFA konsantrasyonları ise artarak tipik kesikli işletme profilinin oluşmasını sağlamıştır. Hidrojen üretimi yaklaşık bir gün içerisinde tamamlanmış olup, 45 saatin sonunda 157.1 L'ye ulaşmıştır. Hidrojen üretim verimi ve hızı sırasıyla 1354.4 mLH₂/g KOİ ve 12.2 LH₂/saat olmuştur. En yüksek hidrojen yüzdesi %45.26 olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan KOİ giderim verimi %14.07 olarak elde edilmiştir. Deney sonunda TVFA konsantrasyonu 1.03'ten 3.5 g/L'ye yükselirken glikoz konsantrasyonu 20.6'dan 0.55 g/L'ye düşmüştür. Ortam pH'sı 6.5-7 civarında tutulurken ORP değeri 45 saatin sonunda 12'den -310 mV'a düşmüştür. Kümülatif hidrojen ile zaman verilerinin Gompertz eşitliği ile korelasyonu sonucunda bulunan Gompertz eşitliği katsayıları sırasıyla P: 157.1 LH₂, R_m: 24.39 LH₂/saat ve λ: 17.63 saat olarak belirlenmiştir (R²: 1.00).



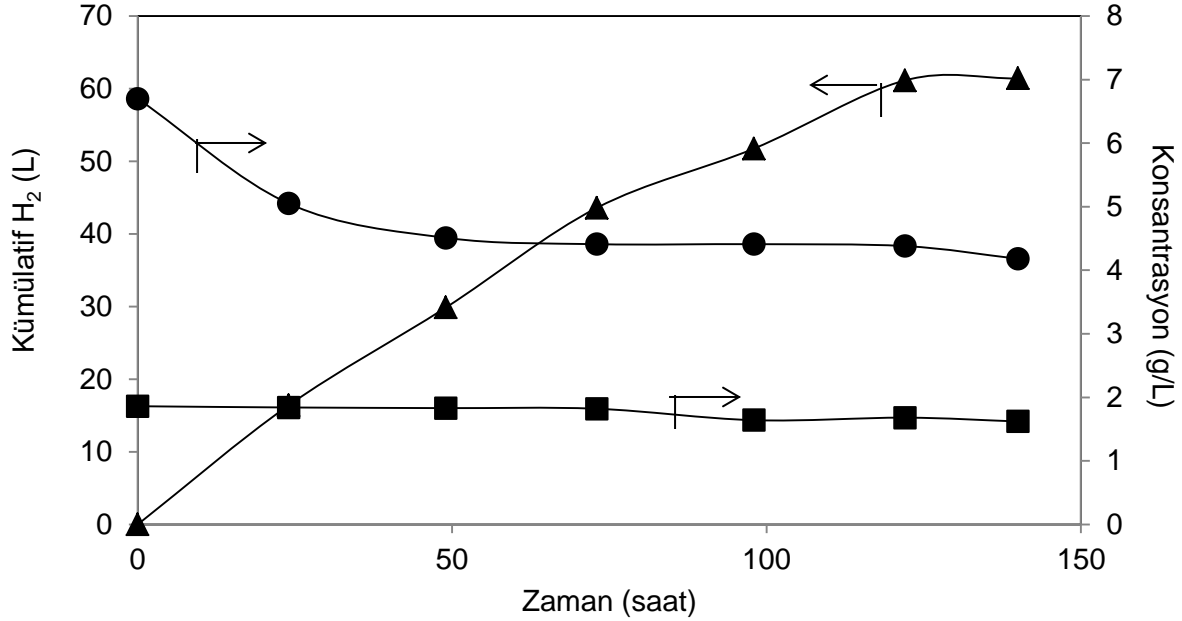
Şekil 54. Pilot ölçekli reaktör karanlık fermentasyon deneyinde kümülatif H₂ (▲), KOİ (◇), TVFA (o), glikoz (□) ve biyokütle (◇) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.

4.4.2.2 Elektrohizolizde Alüminyum elektrot yüzey alanı seçimi

Pilot ölçekli reaktörde elektrohizoliz ile hidrojen üretimi için en uygun Alüminyum elektrot tipinin levha tip elektrot olduğunun belirlenmesinden sonra, levha yüzey alanının hidrojen üretimine olan etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda elektrot yüzey alanı 150, 450, 950 ve 1450 cm² arasında değiştirilerek hidrojen üretimine olan etkisi incelenmiştir. Tüm deneylerde başlangıç çalışma hacmi (40 L) ile uygulanan gerilim (7.5 V) tutulmuştur. Deneyler kümülatif H₂ hacminin yatışkın hale gelmesiyle tamamlanmıştır.

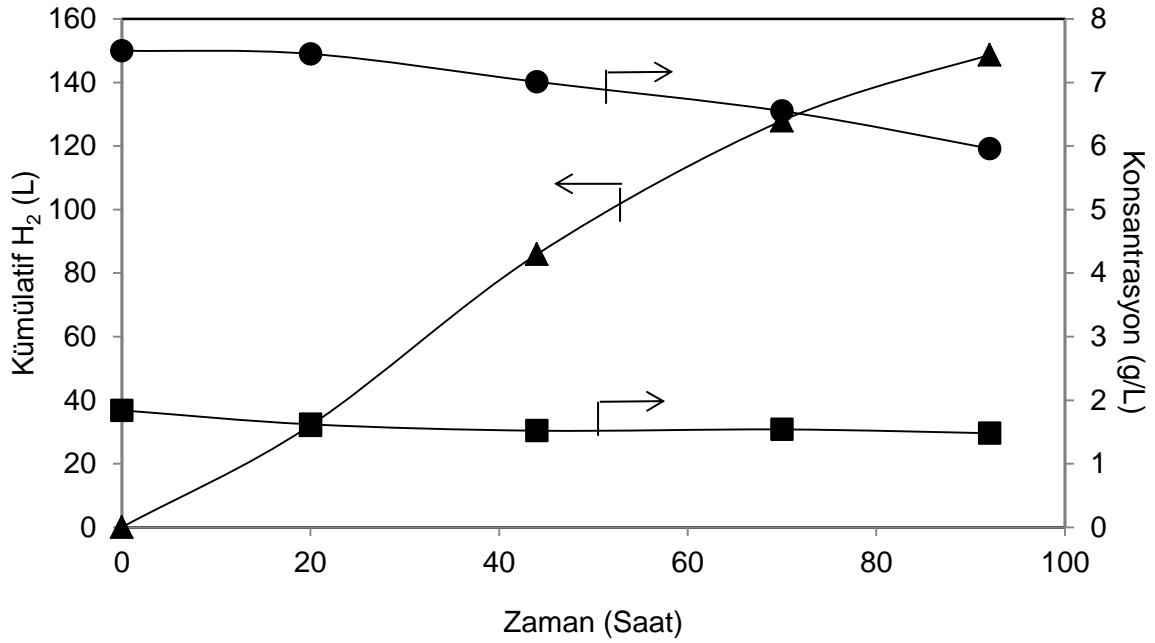
150 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı elektrohizoliz deneyine ait kümülatif H₂ ile KOİ ve TVFA konsantrasyonlarının zamana göre değişimi Şekil 55'te gösterilmiştir. Hidrojen üretimi deney başlangıcından 122. saate kadar lineer artarak 61.14 L'de sabitlenmiştir. KOİ konsantrasyonu ilk 50 saatte 7 g/L seviyesinden 4.5 g/L'ye düşmüş, daha sonra bu seviyede kalmıştır. TVFA konsantrasyonu ise deney süresince hemen hemen hiçbir değişim

göstermemiştir. Deney başlangıcında 5.4 olan pH değeri deney sonunda 7'ye yükselmiş, iletkenlik değerleri ise 5 mS/cm civarında seyretmiştir.



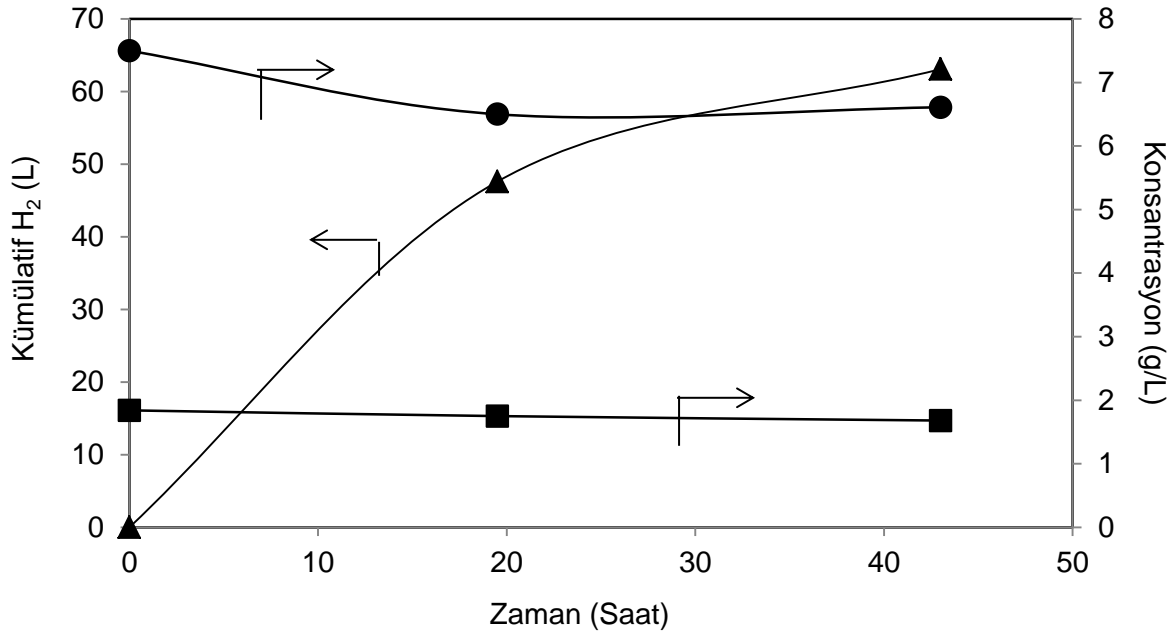
Şekil 55. 150 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ (▲), KOİ (●) ve TVFA (■) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.

Şekil 56, 450 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı elektrohidroliz deneyine ait kümülatif H₂ ile KOİ ve TVFA konsantrasyonlarının zamana göre değişimini özetlemektedir. Buna göre Hidrojen üretimi sürekli artarak 148.7 L'ye 92 saatte ulaşmıştır. Diğer taraftan deney süresince KOİ giderim verimi %20 olup, KOİ konsantrasyonu 7.5 g/L'den 5.96 g/L'ye düşmüştür. TVFA'nın zamana göre değişimi incelendiğinde çok fazla bir değişimin olmadığı görülmekte, ancak ortamdan proton uzaklaştırılması nedeniyle pH değeri 6.62'den 8.84'e yükselmiştir.



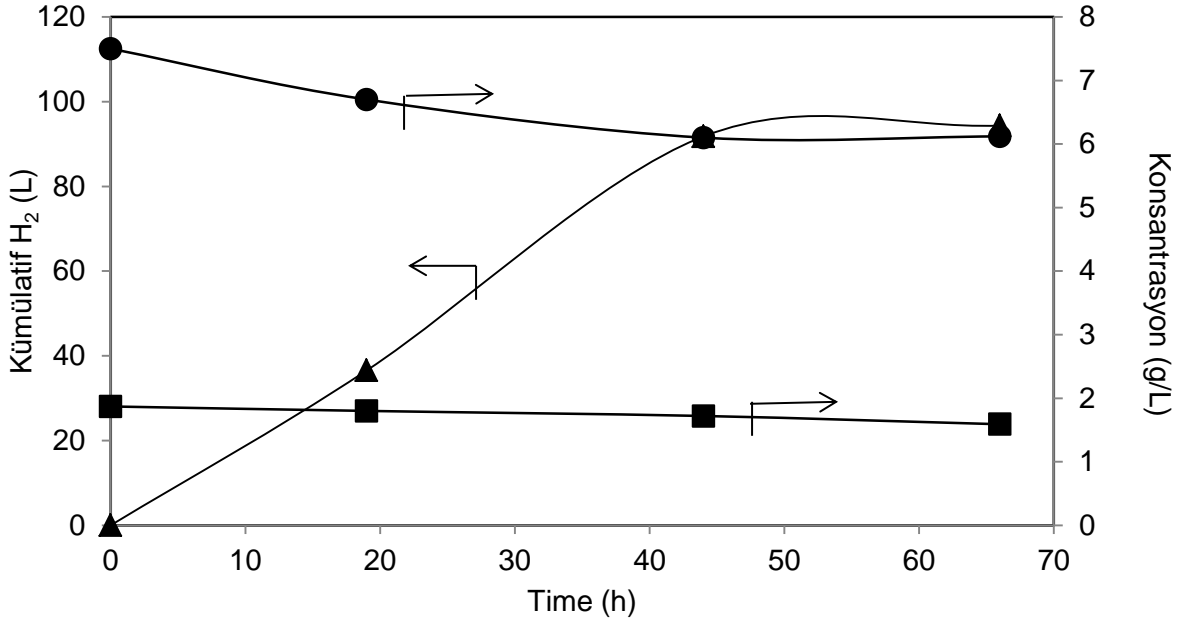
Şekil 56. 450 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ (▲), KOİ (●) ve TVFA (■) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.

Elektrot yüzey alanı 450'den 950 cm²'e çıkartıldığında kümülatif hidrojen üretimi ciddi ölçüde azalmıştır. Şekil 57 incelendiğinde hidrojen üretiminin ilk 40 saatte sona erdiği görülmektedir. Diğer taraftan KOİ giderimi %11.86 olup, TVFA konsantrasyonunda deney süresince fazla bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu deneye ait deney başı ve sonundaki pH değerleri sırasıyla 6.67 ve 8.81 olarak okunmuştur.



Şekil 57. 950 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ (▲), KOİ (●) ve TVFA (■) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Şekil 58, 1450 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı elektrohidroliz deneyine ait kümülatif H₂ ile KOİ ve TVFA konsantrasyonlarının zamana göre değişimini göstermektedir. Burada da kümülatif hidrojen 45 saat sonunda yaklaşık 100 L'de sabitlenmiştir. Yine TVFA giderimi minimal düzeyde kalırken KOİ giderimi %18.4 olmuştur. Deney elektrik akımının sıfırlanmasıyla sona erdirilmiştir.



Şekil 58. 1450 cm² elektrot yüzey alanının kullanıldığı deneye ait kümülatif H₂ (▲), KOİ (●) ve TVFA (■) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Pilot ölçekli reaktörde farklı yüzey alanına sahip Alüminyum elektrodlar kullanıldığında elde edilen hidrojen üretim performanslarının karşılaştırılması Tablo 19'da verilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi kümülatif hidrojen üretimi yüzey alanının 150'den 450'ye çıkartılmasıyla birlikte artarak 148.7 L'ye ulaşmış fakat daha yüksek yüzey alanlarında düşüş göstermiştir. Diğer taraftan hidrojen üretim hızı yüzey alanının 150'den 450 cm²'ye çıkartılmasıyla birlikte 2000 mLH₂/saat'e çıkararak bu seviyelerde kalmıştır. Hidrojen üretim verimi ise kümülatif hidrojen ile aynı değişimi göstermiştir. Buna göre en yüksek verim değeri 450 cm²'de elde edilmiştir. Tüm deneylerde enerji verimliliği %50'nin altında çıkmıştır. İncelenen yüzey alanları arasında 450 cm² yüzey alanına ait enerji dönüşüm verimi %46.6 çıkmıştır. Deney esnasında oluşan hidrojen gazı yüzdeleri incelendiğinde en düşük hidrojen yüzdesi 150 cm²'de %47.38 olurken en yüksek hidrojen yüzdesi 450 cm²'de %86.32 olarak elde edilmiştir. Teoride hidrojen üretiminin, elektrot yüzey alanının artmasıyla birlikte artış göstermesi beklenirken en verimli hidrojen üretimi yüzey alanının 150'den 450 cm²'ye yükseltilmesiyle birlikte artış gösterdikten sonra daha yüksek yüzey alanlarında düşüş göstermiştir. Bunun nedeni daha yüksek yüzey alanlarında elektrot yüzeyi üzerinde daha çok tabaka oluşumu gösterilebilir. Elektroliz deneyleri esnasında Alüminyum su etkileşimi sonucunda oluşan Al(OH)₃ elektrot yüzeyinde tabaka oluşturarak elektrik akımının

geçişini engellemekte bu da daha düşük gaz çıkışlarına neden olmaktadır. Bu nedenle hidrojen üretimi için en uygun elektrot yüzey alanının 450 cm² olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 19. Farklı Aluminyum elektrot yüzey alanları için hidrojen üretim performanslarının karşılaştırılması

Elektrot

yüzey

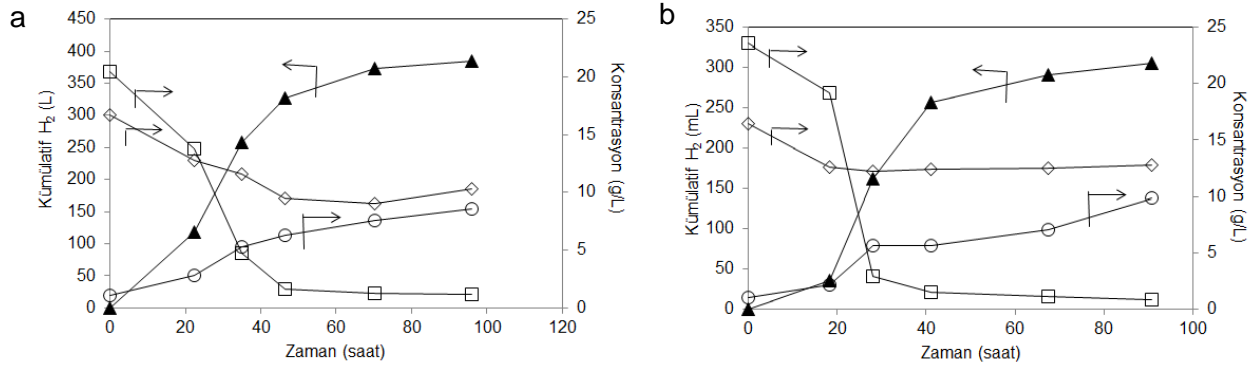
alanı (cm ²)	Kümülatif H ₂ (L)	H ₂ üretim hızı (mLH ₂ /saat)	Verim (mL H ₂ /g KOİ)	Enerji verimliliği (η)	Max. H ₂ yüzdesi
150	61.4	501.1	676.9	37.8	47.38
450	148.7	1917.8	2413.8	46.6	86.32
950	63.1	2440.5	1772.1	45.3	69.37
1450	94.4	2086.1	1709.3	34.0	85.30

4.4.3 Pilot ölçekli reaktörde atık şeftali posasından hidrojen üretimi

4.4.3.1 Karanlık Fermentasyon

Pilot ölçekli reaktörde melaz ile KF ve EH deneylerinin tamamlanmasının ardından en uygun işletme şartlarında atık şeftali posasından hidrojen üretimi deneyleri yapılmıştır. KF deneyleri dışarıdan aşı ilavesiz ve aşı ilaveli olacak şekilde iki aşamada çalışılmıştır. Aşı ilavesi olmadan atık posa içerisindeki doğal mikroorganizmalar yardımıyla hidrojen üretimine ait sonuçlar Şekil 59'da özetlenmiştir. İki tekrarlı olarak gerçekleştirilen bu deneyler (Şekil 59 a-b) ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Aşısız KF deneylerinde sıvı hacmi ile sıvı üstü boşluk hacmi 70 L'de tutulmuştur. Reaktörlere ait 100 saatlik gaz ve sıvı numune parametreleri incelendiğinde sonuçların tipik KF ile uyumlu olduğu sonucu çıkmıştır. Heriki deneyde ciddi bir adaptasyon süresi yaşanmamış olup, hidrojen üretimi özellikle 20. saatten sonra hız kazanmıştır ki bu da atık içerisindeki mikroorganizmaların karbonhidratları başarılı bir şekilde kullanabildiğinin göstegesi olmuştur. Bu durum glikoz konsantrasyonlarının zamana göre değişimi incelendiğinde açıkça görülmektedir. Her iki durumda glikoz konsantrasyonları 20 g/L mertebesinde 1 g/L mertebesine yaklaşık 40 saatte düşmüştür. Diğer taraftan 1 g/L seviyelerindeki TVFA

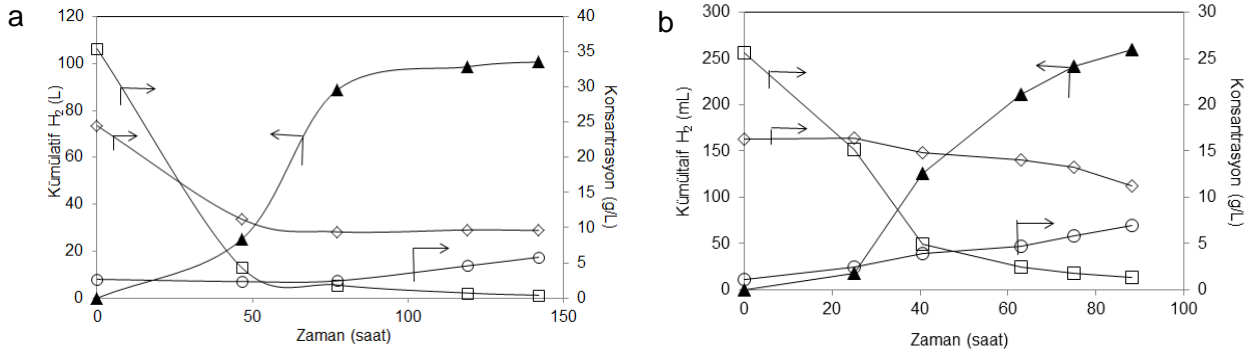
konsantrasyonu deney sonunda 9 g/L civarına yükselmiştir. Şekil 59 a-b, TOC konsantrasyonunun deney seyri boyunca değişimini de göstermektedir. Buna göre TOC konsantrasyonu 16.5 g/L'den 10 g/L seviyesine ortalama 30. saatte düşmüştür. KF deneyleri sonunda kurutulan numunede okunan ortalama TOC yüzdeleri ve gaz içerisindeki H₂ yüzdesi sırasıyla %28 ve %54 çıkmıştır. Kümülatif hidrojen hacmi ortalama 350 L olmuştur. Diğer taraftan ortalama hidrojen üretim hızı ve verimleri 11.77 mLH₂/saat ve 707.8 mLH₂/g TOC (2321.58 mLH₂/gKOİ) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 59. Pilot ölçekli reaktörde aşısız atık şeftali posasından KF ile hidrojen üretiminde, kümülatif H₂ hacmi (▲), TOC (◇), TVFA (o) ve glikoz (□) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

Pilot ölçekli reaktörde atık şeftali posasına ısıl işleme tabi tutulmuş Pakmaya kültürünün ilavesi ile elde edilen KF deney sonuçları Şekil 60'ta gösterilmiştir. Buna göre hidrojen üretim performanslarının aynı şartlarda başlatılan bu deneyler için farklı çıktığı sonucuna ulaşılmıştır. Kümülatif hidrojen üretimi, hidrojen üretim hızı ve verim değerleri Şekil 60-a için sırasıyla 100.75 LH₂, 2.07 LH₂/saat ve 96.66 mLH₂/g TOC (317.05 mLH₂/g KOİ) olurken Şekil 60-b'de 259.54 L H₂, 6.05 L/saat ve 735.66 mLH₂/g TOC (2412.96 mLH₂/g KOİ) çıkmıştır. Şekil 60-b'de daha verimli hidrojen üretilmesinin nedenleri arasında başlangıç glikoz konsantrasyonunun ideal 20 g/L yerine 35.44 g/L olması ve bunun substrat inhibisyonuna neden olmuş olması ihtimali olabilir. Ayrıca, Şekil 60-a'da gösterilen deney esnasında pH ve sıcaklık kontrollerinin cihaz problemleri nedeniyle düzenli olarak kontrol edilememesi daha düşük hidrojen üretiminin elde edilmesinde etkili olmuştur. Bu deneylerde biyogaz içerisindeki maksimum hidrojen gazı yüzdeleri 45.15 ve 56.17 çıkmıştır. Her iki set deneyde glikoz ve TOC tüketimi gerçekleşirken

sıvı fazda TVFA üretimi gerçekleşmiştir. Deney sonunda kurutulan numunelerde ölçülen TOC yüzdeleri Şekil 60 a ve b, için 18.28 ve 31.02 çıkmıştır. İlginç olan bir başka husus, aşılı deneylerde elde edilen hidrojen üretim performanslarının aşısız deneylere göre daha düşük verimde gerçekleşmiş olmasıdır. Aşılı ve aşısız durumlarda kümülatif hidrojen üretimi ve hidrojen verimi açısından benzer sonuçların çıkması beklenirken hız açısından aşılı denemelerde daha hızlı sonuçların çıkması tahmin edilmiştir ancak bunun tersi söz konusu olmuştur. Bunun nedeni aşılı çamurunun substrata adaptasyonu için uzun süreye gereksinim duyması veya aşılı çamuru içerisinde hidrojen tüketimine neden olan mikroorganizmaların varlığı sebep olabilir.



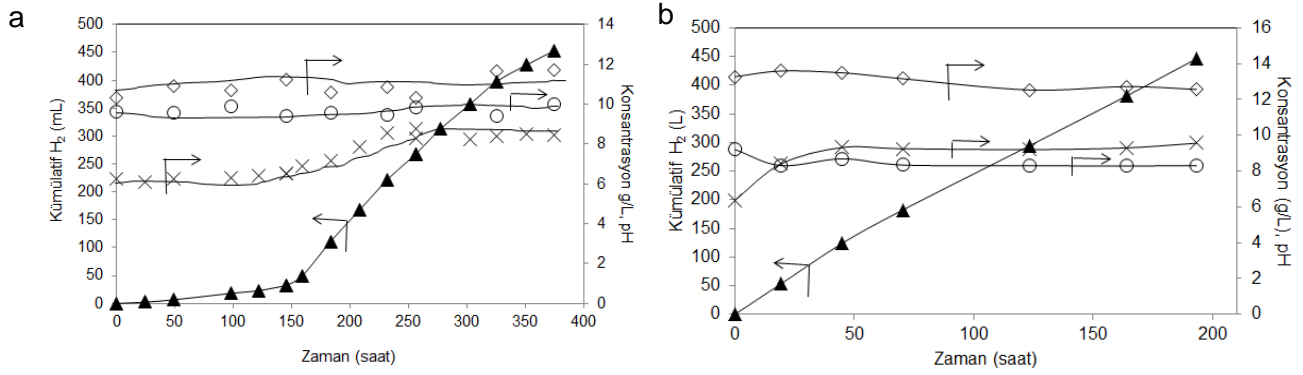
Şekil 60. Pilot ölçekli reaktörde aşılı atık şeftali posasından KF ile hidrojen üretiminde, kümülatif H₂ hacmi (▲), TOC (◇), TVFA (o) ve glikoz (□) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.

4.4.3.2 Elektrohizliz

Pilot ölçekli reaktörde atık şeftali posasından KF ile hidrojen üretim deneylerinin tamamlanmasının ardından EH deneyleri yapılmıştır. Deney şartları kesikli EH deneylerinde en verimli hidrojen üretim koşullarını veren 7.5 V gerilim, 50 °C ve en yüksek TOC konsantrasyonu ile 70 L çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Elektrot olarak 450 cm² yüzey alanına sahip Al-levhalar kullanılmıştır. Buna göre Şekil 59-a'da verilen aşısız KF çıkış suyuna doğrudan EH uygulanması sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 61-a'da verilmiştir. Dikkat edilirse TOC ve TVFA konsantrasyonlarında yaklaşık 400 saatlik deney süresince fazla bir değişim meydana gelmeyip, pH değeri 100 saat sonra nötral seviyelerden 8.35 mertebesine çıkmıştır. Diğer taraftan ortamın iletkenliği deney süresince ortalama 13 mS/cm civarında ölçülmüştür. Kümülatif hidrojen hacmi incelendiğinde hidrojen üretiminin 150. saatten sonra artmaya başladığı görülmektedir. İlk 150 saatlik periyotta hidrojen oluşumunun minimal düzeyde kalması, bu

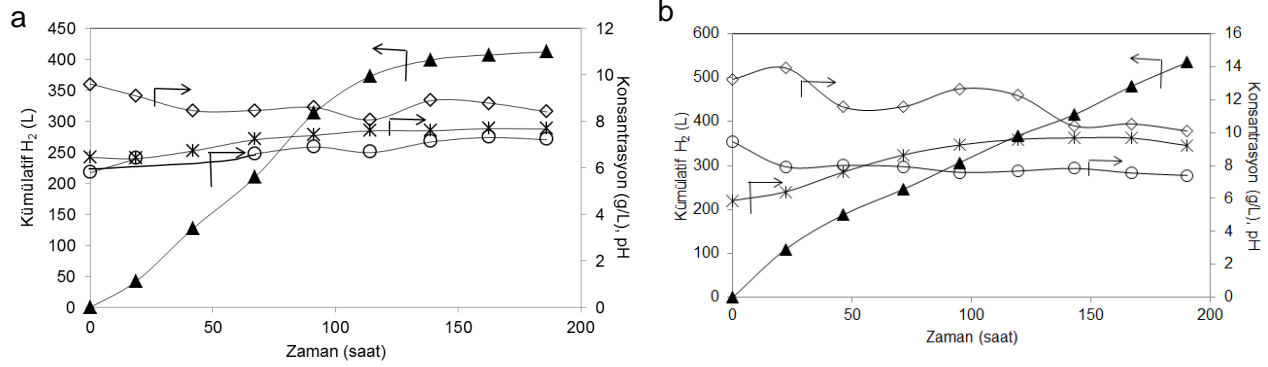
sürede devir daim pompasının arızalanması nedeniyle reaktörde karışımın sağlanamaması ve bu nedenle elektrot yüzeylerinde elektrik akımının geçişini engelleyecek yoğun $Al(OH)_3$ tabakasının birikmesinin neden olduğu söylenebilir. Nitekim 145. saatte reaktörün açılarak pompanın tamir edilmesi ve yeni elektrotların takılmasıyla birlikte kümülatif hidrojen gazı hacminde lineer bir artış olup, 460 L hidrojen gazı hacmine ulaşılmıştır. Hidrojen üretimi esnasında TOC ve TVFA konsantrasyonlarında herhangi bir değişimin gözlenmemesi hidrojen gazının suyun elektrolizi veya Alüminyum su tepkimesinden kaynaklandığını düşündürmektedir. Kesikli EH deneylerinde hidrojen üretimi esnasında eş zamanlı olarak TOC ve TVFA giderimleri gözlemlenirken pilot ölçekli reaktörde gözlemlenememiştir. Bu nedenle bu aşamada hidrojen üretim verimi birim TOC veya KO_2 giderimi başına üretilen hidrojen hacmi yerine reaktör hacmi başına üretilen hidrojen gazı hacmi olarak hesaplanabilmektedir. Buna göre deney esnasında hidrojen üretim hızı ve verimi sırasıyla $2.02 \text{ LH}_2/\text{saat}$ ve $6.56 \text{ LH}_2/L_{\text{reaktör}}$ olarak hesaplanmıştır. Üretilen gaz içerisinde elde edilen hidrojen yüzdesi %100 olup deney sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi ve enerji verimliliği sırasıyla %28.85 ve %43.8 çıkmıştır.

Şekil 59-b'de sunulan KF çıkış suyuna doğrudan EH uygulanması sonucunda elde edilen deney sonuçları Şekil 61-b'de özetlenmiştir. Devir daim pompasının tüm deney süreci boyunca problemsiz çalıştığı bu denemede hidrojen gaz çıkışı deney başlangıcından sonuna kadar lineer bir şekilde artarak 447 L'ye ulaşmıştır. Çıkan gazın tamamı hidrojen olup, hidrojen üretim hız ve verimleri sırasıyla $2.31 \text{ LH}_2/\text{saat}$ ve $6.37 \text{ LH}_2/L_{\text{reaktör}}$ olmuştur. Bir önceki şekilde olduğu gibi TOC ve TVFA giderimi minimal düzeyde kalmıştır. Hidrojen üretiminde yine asıl katkının suyun elektrolizi ve Alüminyum su etkileşimi sonucu hidrojen çıkışının olduğu söylenebilir. Deney süresince TOC konsantrasyonu hemen hemen sabit kalırken TVFA konsantrasyonu sadece ilk 20 saatte %10 azalmıştır. pH'nın ilk 20 saatte yükseliş göstermesi TVFA kaynaklı hidrojen iyonlarının ortamdaki hidrojen gazı olarak uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bu deneye ait enerji verimliliği %43.8 olurken iletkenlik 13 mS/cm civarında ölçülmüştür.



Şekil 61. Pilot ölçekli reaktörde aşısız KF çıkış suyundan EH ile hidrojen üretiminde kümülatif H₂ hacmi (▲), TOC (◇), TVFA (o) konsantrasyonu ile (x) pH'nın zamana göre değişimi

Sonuçları Şekil 60 a'da verilen KF çıkış suyuna doğrudan elektrik akımı verilmesiyle gerçekleştirilen pilot ölçek EH deneyine ait sonuçlar Şekil 62 a'da gösterilmiştir. Şekil 62-a incelendiğinde kümülatif hidrojen üretiminin ilk 120 saate kadar sürdüğü sonrasında sabit kaldığı görülmektedir. Üretilen gazın tamamı hidrojen olup, ulaşılan nihai kümülatif toplam hidrojen hacmi 412.26 L olmuştur. Diğer taraftan TOC konsantrasyonu 9.61'den 8.41 g/L'ye düşerken TVFA konsantrasyonunda önemli bir değişiklik görülmemiştir. Ortamdan uzaklaştırılan hidrojen iyonları pH'nın 6.45'ten 7.67'ye yükselmesine yol açmıştır. Ancak TOC ve TVFA konsantrasyonlarındaki düşüşün çok az olması hidrojen üretiminin atıktan değil Alüminyum su etkileşiminden kaynaklandığını düşündürmektedir. Deney sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi %23 çıkmıştır. Diğer taraftan sonuçları Şekil 60-b'de verilen KF çıkış suyunun elektrolizine ait deneysel sonuçlar Şekil 62-b'de özetlenmiştir. Kümülatif hidrojen hacmi deney başlangıcından sonuna kadar lineer benzeri bir artışla 190 saatin sonunda 535 L'ye ulaşmıştır. Oluşan gazın %100'ü hidrojen olup, hidrojen üretim verimi ve hızı sırasıyla 7.64 LH₂/L_{reaktör} ve 2.41 LH₂/saat olarak hesaplanmıştır. TOC konsantrasyonu deney süresince 13.24'ten 10.1 g/L'ye düşerken TVFA konsantrasyonu da 9.44'ten 7.4 g/L'ye düşmüştür. Hidrojen iyonlarının elektrik akımı kaynaklı elektronlar yardımıyla hidrojen gazına dönüşmesi pH'nın 5.88'den 9.21'e yükselmesine yol açmıştır. Kümülatif hidrojen hacmi ile TOC ve TVFA gideriminin paralel olmaması yine üretilen hidrojen gazının Alüminyum su etkileşiminden kaynaklandığını düşündürmektedir. Deney sonu kurutulan numunede TOC yüzdesi 26.8 olurken deney enerji verimi %44.9 olmuştur.



Şekil 62. Pilot ölçekli reaktörde aşılı KF çıkışı suyundan EH ile hidrojen üretiminde kümülatif H₂ hacmi (▲), TOC (◇), TVFA (○) konsantrasyonu ile (×) pH'nın zamana göre değişimi

Pilot ölçekli reaktör elektroliz deneylerinde hidrojen üretimi ve yüzdesi için hedeflenen rakamlara ulaşılmasına rağmen kurutulmuş numunde TOC giderimi için hedeflenen TOC < %6 ulaşamamıştır. Bunun için sistemde hiçbir değişiklik yapılmadan TOC giderimi için atıksuya elektro-fenton benzeri bir oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Bunun için ortama pH:3'te, 50 mg Fe⁺²/L, 500 mg/L H₂O₂ ve 2 g/L NaCl katılmış ve 5.5 V doğrusal gerilim uygulanarak sistem 5 saat işletilmiştir. Bu işlemin sonunda kurutulmuş numunedeki TOC yüzdesi 4.69 olarak %6 hedefinin altına düşürülmüştür.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

İncelenen on farklı tür meyve atığının (üzüm, şeftali, şeftali posası, kavun, karpuz, elma, erik, kayısı, kavun-karpuz karışımı, kiraz) kompozisyonunun karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi için uygun olduğu bulunmuştur. Ancak şeker içeriğinin çok yüksek olması atıkların belirli bir konsantrasyona seyreltikten sonra kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu projede Konfrut Meyve Suyu Fabrikasından temin edilen şeftali posası atığının hidrojen üretimi için en uygun atık olduğu görülmüştür. Bu nedenle çalışmalar bu atıktan yeterli miktarda temin edilerek şeftali posası üzerinden sürdürülmüştür.

Atık şeftali posası içerisindeki doğal mikroorganizmalar yardımıyla karanlık fermentasyon prosesinde hidrojen gazı üretiminin mümkün olduğu görülmüştür. Bu amaçla yapılan

çalışmalarımızda en yüksek hidrojen üretim verimi (460.93 mLH₂/g KOİ) ve hızını (6.89 mLH₂/saat) sağlayan başlangıç atık konsantrasyonu 34.16 g KM/L ile C/N/P oranının 100/2.09/3.94 olduğu belirlenmiştir. Proje önerisinde doğal mikroorganizmalar yardımıyla karanlık fermentasyonda hidrojen üretim verimi ve hızının sırasıyla 335.5 mLH₂/g KOİ ve 30 mLH₂/saat olması hedeflenmiştir. Bu basamakta elde edilen verim değerleri 335.5 mLH₂/g KOİ'den yüksek olmasına rağmen hız değerleri 30 mLH₂/saat'in altında kalmıştır. Bu nedenle B-Planı devreye alınarak dışarıdan mikroorganizma takviyesi ile hız değerinin hedeflenen değere ulaşması için ilave çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda Pakmaya A.Ş.'den temin edilen anaerobik çamurun ısıtma işlemi sonrası şeftali posasına aşılması neticesinde 2087.62 mLH₂/g TOC verim ve 70.65 mLH₂/saat hızında hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda Pakmaya çamurunun aşı olarak kullanıldığı deneylerde en uygun başlangıç substrat ve biyokütle konsantrasyonları ile C/N/P oranının sırasıyla 36.66 g KM/L, 3 g/L ve 100/1.28/3.39 olduğu belirlenmiştir.

Karanlık fermentasyonda en uygun hidrojen üretim koşullarının belirlenmesinin ardından kesikli deneylerde elektroliz ile hidrojen üretimini maksimize eden şartlar araştırılmıştır. Bu kapsamda uygulanan gerilimin, başlangıç TOC konsantrasyonu ile sıcaklığın hidrojen üretimine olan etkileri incelenmiştir. KF çıkış suyuna farklı voltajlarda elektrik gerilimi uygulanması neticesinde en verimli hidrojen üretimi 7.5 V'ta elde edilmiştir. Buna göre 7.5 V gerilim altında elde edilen en yüksek verim ve hız değerleri sırasıyla 12415 mLH₂/gTOC ve 78.31 mLH₂/saat olup, üretilen hidrojen yüzdesi %99 olmuştur. Bu değerler proje önerisinde hedeflenen verim (2766 mLH₂/g KOİ), hız (50 mLH₂/saat) ve hidrojen yüzdesi (> %95) değerlerinden yüksek olup istenilen rakamlara ulaşılmıştır. Proje önerisinde hedeflenen deney sonu TOC yüzdesi ve TOC giderim verimi sırasıyla < %6 ve %85 olup bu çalışmanın sonunda 7.5 V'ta elde edilen TOC yüzdesi ve TOC giderim verimi sırasıyla % 5.16 ve %77.12 çıkmıştır. Buradan TOC yüzdesinin %6'nın altına düşmesi sağlanırken toplam TOC giderim veriminde %85'e ulaşılamamıştır. Ancak 15 V gerilim altında elde edilen toplam TOC giderim verimi % 83.16 olmuştur. Burada belirtilen TOC gideriminden kasıt karanlık fermentasyon ve elektroliz basamaklarından elde edilen toplam TOC giderim yüzdesidir. Elektroliz deneyleri ile birlikte proje önerisinin hedeflerinin hemen hemen tümüne ulaşılmış olmasına rağmen 7.5 V gerilimde elde edilen enerji dönüşüm verimi %20'lerde çıkmıştır.

Elektroliz ile hidrojen üretiminde başlangıç TOC konsantrasyonunun etkilerinin incelendiği deneyde TOC konsantrasyonunun artırılmasının hidrojen üretim performansında da artışa neden olduğu görülmüştür. 1.75 ile 14.0 g TOC/L aralığında incelenen TOC

konsantrasyonlarında en verimli hidrojen üretimi 14.0 g/L'de elde edilmiştir. TOC konsantrasyonunun artışıyla birlikte hidrojen gazının da artmasının temel sebebi yüksek TOC konsantrasyonlarında ortamda yüksek TVFA nedeniyle daha çok hidrojen iyonunun olması muhtemeldir. Daha fazla hidrojen iyonun da daha yüksek miktarda hidrojen gazı oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle elektrohizoliz çalışmalarında yüksek TOC konsantrasyonunda çalışmanın daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Elektrohizoliz ile hidrojen üretiminde sıcaklığın etkilerinin araştırıldığı deneylerde ise yüksek sıcaklıklarda hidrojen üretiminin de arttığı görülmüştür. 4-50 °C arasında yapılan çalışmalarda hidrojen üretim performansı sıcaklık yükselmesiyle birlikte artarak en yüksek değerlere ulaşmıştır. Yüksek sıcaklıklarda daha çok hidrojen gazının açığa çıkmasının sebebinin sıcaklığın yükselmesi ile gaz çözünürlüğünün azalması ve bunun daha fazla hidrojen gazı açığa çıkmasına yardımcı olduğu tahmin edilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda elektrohizoliz ile hidrojen üretiminde en uygun sıcaklığın 50 °C olduğu belirlenmiştir. Bunlara ilaveten 50 °C'taki enerji dönüşüm veriminin %53'lere ulaşması verilen enerji karşılığında üretilen hidrojen enerjisinin daha verimli olduğunu göstermiştir.

Proje önerisinde elektrohizoliz ile hidrojen üretiminde biyogaz içerisinde H₂ yüzdesini %95'in üzerine çıkartılması, H₂ üretim veriminin bugüne kadar rapor edilen en yüksek EH üretim verimi olan 2766 mLH₂/gKOİ'nin üzerine çıkartılması ve rapor edilen en yüksek H₂ üretim hızı olan 1277 mL H₂gün⁻¹ (50 mLH₂/saat) değerinin üzerinde H₂ üretimine ulaşılması amaçlanmıştır. Raporun bu aşamasında 50 °C'da yapılan EH deneylerinde bu şartların hepsi sağlanmıştır (Verim: 11958.25 mLH₂/g TOC, hız: 69.93 mLH₂/saat ve H₂ yüzdesi: 96.81). Ayrıca deney sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesinin 4.21 olması ile hedeflenen < %6 TOC şartı sağlanmıştır.

Kesikli deneylerde KF ve EH ile en uygun hidrojen üretim şartlarının belirlenmesinin ardından pilot ölçekli reaktör çalışmaları yapılmıştır. Atık şeftali posasının sınırlı miktarda bulunması ve tüm deneylerin aynı atıktan gerçekleştirilmesinin zorunluluğu nedeniyle pilot ölçekli reaktörde önce melaz kullanılarak KF ve EH ön denemeleri yapılmıştır. Melazın karanlık fermentasyonu sonucu elde edilen çıkış suyu kullanılarak elektrohizoliz ile hidrojen üretimi için en uygun Alüminyum elektrot tipi ve elektrot yüzey alanının belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Pilot ölçekli reaktörde melaz ile hidrojen üretiminde 1354.4 mLH₂/g KOİ verim ve 12.2 LH₂/saat hız elde edilmiştir. Bu değerler proje önerisinde hedeflenen 333.5 mLH₂/g KOİ verim ve 30 mLH₂/saat hız değerlerinden yüksektir. KF çıkış suyu kullanılarak yapılan EH deneylerinde en uygun Alüminyum elektrotun levha tip olduğu belirlenmiştir. Al-hasır elektrodun daha yüksek

yüzey alanına sahip olmasına rağmen kısa sürede kopması en büyük dezavantajı oluştururken Al-çubuk üzerinde kısa zamanda tortu birikimi elektrik akımının iletilmesinde problemlere neden olmuştur. Oysa Al-levha diğer elektrotlara göre daha az problem yaratmıştır. Pilot ölçekli reaktörde elektrohizoliz için hedeflenen hidrojen üretim verimi ve hızı 2766 mLH₂/gKOİ ve 50 mLH₂/saat olup, Al-levha kullanılarak yapılan EH deneyinde 676.9 mLH₂/gKOİ verim ve 501.1 mLH₂/saat değerlerine ulaşılmıştır. Verim açısından hedeflenen rakamın dörtte biri elde edilmiş olmasına rağmen elde edilen hız değeri hedeflenen 50 mLH₂/saat'in on katına denk gelmiştir. Alüminyum levha elektrotun pilot ölçekli reaktörde kullanılmasının en uygun hidrojen üretimini sağlamanın tespit edilmesinin sonrasında Al-levha elektrotta yüzey alanının hidrojen üretime olan etkisi incelenmiş ve en uygun hidrojen üretiminin 450 cm² elektrot yüzey alanı ile elde edildiği belirlenmiştir (2413.8 mLH₂/g KOİ, 1918 mLH₂/sa ve %46.6 enerji verimliliği).

Pilot ölçekli reaktörde en uygun elektrot tipi ve yüzey alanının belirlenmesi sonrasında atık şeftali posasından hidrojen üretimi denemeleri yapılmıştır. Buna göre aşu ilavesi yapılmadan gerçekleştirilen KF ile 2427.39 mLH₂/gKOİ verim ve 12.62 LH₂/saat hızda hidrojen üretimi elde edilebilmiştir. Diğer taraftan TOC giderimi %22.13 olup kurutulmuş numunedeki TOC yüzdesi %28.20 olarak ölçülmüştür. Pilot ölçek reaktörde yapılan dışarıdan aşu ilaveli KF deneyleri sonucunda daha yüksek hızda hidrojen üretimi beklenirken aşusuz durumdaki hidrojen üretimi seviyelerinde kalınmıştır. Aşu ilaveli KF deneyi sonucunda en yüksek hidrojen üretim hızı ve verimi sırasıyla 6.05 L H₂/saat 2412.96 mLH₂/g KOİ çıkmıştır. Aşu ilaveli KF deneylerinde daha düşük hızda hidrojen üretiminin olmasının sebepleri dışarıdan ilave edilen aşu kültürünün şeftali posasına ihtiyaç duyduğu adaptasyon ile aşu kompozisyonu içlerisinde bulunan mikroorganizmalar sebep olmuş olabilir.

Pilot ölçekteki reaktörde KF çıkış suyundan EH ile hidrojen üretimi deneylerinin sonunda en verimli hidrojen üretimi aşılı KF çıkış suyundan elde edilmiştir. Bu durumda üretilen gazın %100'ü hidrojen gazı olup, bu gaz 7.64 LH₂/L verim ve 2.41 LH₂/saat hızda üretilmiştir. Ancak hidrojen üretiminin TOC ve TVFA kaynaklı olmaktan ziyade suyun elektrolizi ve Alüminyum elektrot ile su etkileşiminden kaynaklandığı görülmüştür. Kesikli EH deneylerinde istenilen düzeyde TOC giderimi gerçekleşirken pilot ölçekte bu giderim sağlanamamıştır. Bunun için atıksuya elektro-fenton benzeri bir oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Bunun için ortama 50 mg Fe⁺²/L, 500 mg/L H₂O₂ ve 2 g/L NaCl ilave edilmiş ve 5.5 V doğrusal gerilim uygulanarak sistem 5 saat işletilmiştir. Bu işlemin sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi 4.69 olarak %6 hedefinin altına ulaşılabilmiştir. Serum şişeleri ile elektrohizoliz basamağında istenilen düzeyde TOC giderimi olurken pilot ölçekli reaktörde bu giderimin olmaması reaktörde organik madde

giderimine sebep olan radikallerin verimli bir şekilde üretilmemiş olmasından kaynaklandığını düşündürmektedir.

Pilot ölçekli rektörde üretilen gazın %95 üzerinde hidrojen içermesi, hidrojen üretim ve veriminin 2766 mLH₂/g KOİ ve 50 mLH₂/saat olması, KOİ veya TOC gideriminin %85 üzerinde olması ve KF-EH deney sonunda kurutulmuş numunede ölçülen TOC yüzdesinin %6'nın altına düşmesi hedeflenmişti. Yapılan ardışık KF-EH deneyleri sonucunda hidrojen gazı yüzdesi, verim ve hız değerleri açısından istenilen hedeflere ulaşılmıştır. Deney sonu kurutulmuş numunede TOC yüzdesinin %6'nın altına düşürülmesi ise elektro-fenton benzeri bir oksidayson işleminin uygulanmasıyla sağlanabilmektedir.

6. KAYNAKLAR

Akpınar, A., Kömürcü, M.İ., Kankal, M. 2011. "Development of hydropower energy in Turkey: The case of Çoruh river basin", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1201-1209.

Argun, H., Kargı, F., Kapdan İ.K., Öztekin R. 2008a. "Biyohidrojen production by dark fermentation of wheat powder solution: Effects on C/N and C/P ratio on hydrogen yield and formation rate", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1813-1819.

Argun, H., Kargı, F., Kapdan, İ.K., Öztekin, R. 2008b. "Batch dark fermentation of powdered wheat starch to hydrogen gas: Effects of the initial substrate and biomass concentrations", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6109-6115.

Argun, H., Kargı, F., Kapdan, İ.K. 2008c. "Light Fermentation of Dark Fermentation Effluent for bio-hydrogen production by different *Rhodobacter* species at different initial volatile fatty acid (VFA) concentrations", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7405-7412.

Argun, H., Kargı, F. 2010. “Effects of light source, intensity and lighting regime on bio-hydrogen production from ground wheat starch by combined dark and photo-fermentations”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1604-1612.

Argun, H., Kargı F. 2011. “Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: An overview”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7443-7459.

BS ISO. 2009. Food and feed products — General guidelines for determination of nitrogen by Kjeldahl method. BS ISO. 1871:2009.

BS EN. 2005. Characterization of sludges - Determination of total phosphorus; German version EN 14672:2005.

BS EN. 2001. Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste , sludges and sediments BS EN. 13137:2009 (2001), 1–22.

Canan, B. 2008. “Elma Posasından Glikoz Eldesinde Ozonlamanın Etkisi-Yüksek Lisans Tezi”, Kocaeli: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü.

Chen, C.Y., Yeh, K.L., Lo, Y.C., Wang, H.M., Chang, J.S. 2010. “Engineering strategies for the enhanced photo-H₂ production using effluents of dark fermentation processes as substrate”, *Int J Hydrogen Energy*, 35, 13356–13364.

Das, D., Veziroğlu, T.N. 2001. “Hydrogen production by biological processes: survey of literature”, *Int J Hydrogen Energy*, 26, 13–28.

Doğan, B. 2008. “İzmir ili Bornova ilçesi marketleri sebze-meyve atıklarının hayvan yemi olarak potansiyeli-Yüksek Lisans Tezi”, İzmir: Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Döner, A.I., Solmaz, R., Özcan, M., Kardaş, G. 2011. “Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution”, *Corrosion Science*, 53, 2902-2913.

Döner, A., Şahin, E.A., Kardaş, G., Serindağ, O. 2013. "Investigation of corrosion inhibition effect of 3-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-2-thioxo-thiazolidin-4-one on corrosion of mild steel in the acidic medium", Corrosion Science, 66, 278-284.

Erdem, Z.B. 2010. "The contribution of renewable resources in meeting Turkey's energy-related challenges", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, 2710-2722.

DuBois, M., Gilles, K. a., Hamilton, J.K., Rebers, P. a., Smith, F. 1956. "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances", Anal. Chem., 28, 350–356.

Environment Agency. "geho1110btew-e-e.pdf".

<http://a0768b4a8a31e106d8b0->

50dc802554eb38a24458b98ff72d550b.r19.cf3.rackcdn.com/geho1110btew-e-e.pdf,

Son erişim tarihi: 10 Nisan 2016.

Eugene W. Rice, Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, L.S.C. 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (22. Basım). Amerika: Amerikan Water Work Association.

European Union. "LexUriServ.do".

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0030:EN:PDF>,

Son erişim tarihi: 10 Nisan 2016a.

European Union. "http://eur-lex.europa.eu/legal-

content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999L0031&from=EN".

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999L0031&from=EN>,

Son erişim tarihi: 10 Nisan 2016b.

Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division. "FAOSTAT".

http://faostat3.fao.org/browse/Q/*/E,

Son erişim tarihi: 10 Nisan 2016.

Guwy, A.J., Dinsdale, R.M., Kim, J.R., Nicolau, J.M., Premier, G. 2011. "Fermentative biohydrogen production systems integration", Bioresource Technology, 102, 8534-8542.



Hawkes, F.R., Hussy, I., Kyazze, G., Dinsdale, R., Hawkes, D.L. 2007. "Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress", *Int J Hydrogen Energy*, 32, 172–184.

Hwang, J.H., Choi, J.A., Abou-Shanab, R.A.I., Min, B., Song, H., Kim, Y., Lee, E.S., Jeon, B.H. 2011. "Feasibility of hydrogen production from ripened fruits by a combined two-stage (dark/dark) fermentation system", *Bioresource Technology*, 102, 1051-1058.

Indian Envis Centre by the Ministry of Environment and Forest. "FRUIT WASTE UTILIZATION".

<http://www.daenvis.org/technology/n%20fruitwaste.htm>,

Son erişim tarihi: 10 Nisan 2016.

International Organization for Standardization. "ISO 3260: 2015-Pulps—Determination of chlorine consumption (Degree of Delignification)".

http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=66535,

Son erişim tarihi: 10 Nisan 2016

Kapdan, İ.K., Kargı, F., Oztekin, R., Argun, H. 2009. "Bio-hydrogen production from acid hydrolyzed wheat starch by photo-fermentation using different *Rhodobacter* sp.", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2201-2207.

Kargı, F., Catalkaya, E. 2011a. "Electrohydrolysis of landfill leachate organics for hydrogen gas production and COD removal", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 36, 8252-8260.

Kargı, F., Catalkaya, E. 2011b. "Hydrogen gas production from olive mill wastewater by electrohydrolysis with simultaneous COD removal", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 36, 3457-3464.

Kargı, F., Catalkaya, E.C., Uzuncar, S. 2011c. "Hydrogen gas production from waste anaerobic sludge by electrohydrolysis: Effects of applied DC voltage", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 36, 2049-2056.

Kargı, F., Uzunçar, S. 2012a. “Electro-hydrolysis of cheese whey solution for hydrogen gas production and chemical oxygen demand (COD) removal using photo-voltaic cells (PVC)”, *Int Journal of Hydrogen Energy*, 37, 15841-15849.

Kargı, F., Uzunçar, S. 2012b. “Simultaneous hydrogen gas formation and COD removal from cheese whey wastewater by electrohydrolysis”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 37, 11656-11665.

Kargı, F., Uzuncar, S. 2012c. “Simultaneous hydrogen gas formation and COD removal from cheese whey wastewater by electrohydrolysis”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 37, 11656-11665.

Kargı, F., Arıkan, S. 2013a. “Electrohydrolysis of vinegar fermentation wastewater for hydrogen gas production using different types of electrodes”, *Journal of Environmental Engineering (United States)*, 139, 881-886.

Kargı, F., Arıkan, S. 2013b. “Improved hydrogen gas production in electrohydrolysis of vinegar fermentation wastewater by scrap aluminum and salt addition”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 38, 4389-4396.

Kargı., F., Arıkan, S. 2013c. “Hydrogen gas production from vinegar fermentation wastewater by electro-hydrolysis: Effects of initial COD content”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 38, 2701-2708.

Kapdan, I.K., Kargı, F. 2006. “Bio-hydrogen production from waste materials”, *Enzyme Microb Technology*, 38, 569–582.

Lalurette, E., Thammannagowda, S., Mohagheghi, A., Maness, P.C., Logan, B.E. 2009. “Hydrogen Production from Cellulose in a Two-Stage Process Combining Fermentation and Electrohydrogenesis”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 34, 6201-6210.

Lee, K.S., Hsu, Y.F., Lo, Y.C., Lin, P.J., Lin C.Y., Chang, J.S. 2008. “Exploring optimal environmental factors for fermentative hydrogen production from starch using mixed anaerobic microflora”, *Int J Hydrogen Energy*, 33, 1565–72.

Logan, B.E., Oh, S.E., Kim, I.S., Ginkel, S.V. 2002. “ Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers”, *Environ Sci Technology*, 36, 2530–5.

Manish, S., Banerjee, R. 2008. “Comparison of biohydrogen production processes”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 279–286.

Meija, C.C., Gutierrez, A.J., Halwagi, M.E. 2012. “A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials”, *Process Safety and Environmental Protection* 9 0, 189-202.

Meligi, A.A.E., Ismail, N. 2009. “Hydrogen evolution reaction of low carbon steel electrode in hydrochloric acid as a source for hydrogen production”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 34, 91–97.

Menteşe, S., Rad, A.Y., Arısoy, M., Güllü, G. 2009. “Ankara Şehir Atmosferinde Biyoaerosol Seviyelerinin Mekansal Değişimi”, *Ekoloji*, 19, 73, 21-28.

Minerals Education Coalition. “Mineral Usage Statistics”.

<http://www.mineralseducationcoalition.org/mineral-resource-statistics>,

Son erişim tarihi: 10 Nisan 2016

Mohanakrishna, G., Goud, R.K., Mohan, S.V., Sarma, P.N. 2010a. “Enhancing biohydrogen production through sewage supplementation of composite vegetable based market waste”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 35, 533–541.

Mohanakrishna, G., Mohan, S.V., Sarma, P.N. 2010b. “Utilizing acid-rich effluents of fermentative hydrogen production process as substrate for harnessing bioelectricity: An integrative approach”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 3440–3449.

Oksay, S., Iseri, E. 2011. “A new energy paradigm for Turkey A political risk-inclusive cost analysis for sustainable energy”, *Energy Policy*, 39, 2386-2395.



Ozbas, E.E., Tüfekçi, N., Yılmaz, G., Övez, S. 2006. "Aerobic and anaerobic treatment of fruit juice industry effluents", Journal of Scientific & Industrial Research, 65, 830-837.

Oztekin, R., Kapdan, I.K., Kargı, F., Argun, H. 2008. "Optimization of media composition for hydrogen gas production from hydrolyzed wheat starch by dark fermentation", Int. J. of Hydrogen Energy, 33, 4083-4090.

Rani, B.E.A., Basu, B.B.J. 2011. "Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview", Int. Journal of Corrosion, 2012, 1-16.

Resmi Gazete. "Mevzuat Bilgi Sistemi".

<http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Asp?MevzuatKod=7.5.13887&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=>,

Son erişim tarihi: 10 Nisan 2016.

Tenca, A., Schievano, A., Perazzolo, F., Adani, F., Oberti, R. 2011. "Biohydrogen from thermophilic co-fermentation of swine manure with fruit and vegetable waste: Maximizing stable production without pH control", Bioresource Technology, 102, 8582-8588.

Tuna, E., Kargı F., Argun H. 2009. "Hydrogen gas production by electrohydrolysis of volatile fatty acid (VFA) containing dark fermentation effluent", Int. J Hydrogen Energy, 34, 262–269.

Türkiye İstatistik Kurumu, "Türkiye İstatistik Kurumu, Belediye Atık İstatistikleri 2010".

<http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=10750>

Son erişim tarihi: 10 Nisan 2016.

United States Department of Agriculture Agricultural Research Service. "Show Foods".

<https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/2201?manu=&fgcd=>,

Son erişim tarihi: 10 Nisan 2016.

Vazquez, I.V., Valardo, H.M.P. 2009. "Hydrogen production by fermentative consortia", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 1000-1013.



Wang, H., Wang, J., Fang, Z., Wang, X., Bu, H. 2010. "Enhanced bio-hydrogen production by anaerobic fermentation of apple pomace with enzyme hydrolysis", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8303-8309.

Yokoi, H., Maki, R., Hirose, J., Hayashi, S. 2002. "Microbial production of hydrogen from starch manufacturing wastes", *Biomass Bioengineering*, 22, 389–395.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. HİDAYET ARGUN
Proje No:	113M994
Proje Başlığı:	Atık Meyve Karışımından Hidrojen Gazı Üretimi
Proje Türü:	1003 - Öncelikli Alanlar (2. Aşama)
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	PAMUKKALE Ü. MÜHENDİSLİK F. ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/04/2014 - 15/04/2016
Onaylanan Bütçe:	248056.0
Harcanan Bütçe:	206880.58
Öz:	<p>Bu projenin amacı ülkemizin enerjide dışa bağımlılığının azaltılmasına katkıda bulunarak, verimli hidrojen (H₂) üretim prosesi geliştirmek, bunun için yerli ve yenilenebilir kaynaklarımızı değerlendirmek olmuştur. Bu amaçla ülkemizde bol miktarda oluşan, meyve atıklarından yüksek saflıkta H₂ gazı üretebilen, düşük maliyetli, işletimi kolay, yüksek hız ve verimde çalışabilen bir prosesin geliştirilmesi planlanmıştır.</p> <p>Projede meyve atığından H₂ üretimi için dört basamaklı bir proses yaklaşımı uygulanmıştır. İlk basamak meyve atığı karışımının ön işlenmesi, ikinci basamak şeker çözeltisinden mikroorganizma aşısız ve aşılı karanlık fermentasyon (KF) ile H₂ gazı üretimi, üçüncü basamak KF çıkış suyundan Elektroliz (EH) ile H₂ üretimi ve dördüncü basamak ise en uygun H₂ üretim şartlarında pilot ölçekli reaktörde H₂ üretiminden oluşmaktadır. Literatürde KF ve EH proseslerinin birlikte kullanımıyla meyve atığından H₂ üretimi rapor eden çalışma bulunmadığı için elde edilen sonuçlar özgün katkılar sağlamıştır. Deneyler kesikli işletme koşullarında iki adet yüksek lisans öğrencisi tarafından, proje yürütücüsünün denetiminde yapılmıştır. Projede farklı meyve atıklarından hidrojen üretim potansiyellerinin kıyaslanmasının ardından atık şeftali posasından (AŞP) H₂ üretimine karar verilmiş ve çalışmalar AŞP üzerinden yürütülmüştür. Buna göre kesikli deneylerde KF'da en verimli H₂ gazı üretimi (2087.62 mLH₂/g TOC verim ve 70.65 mLH₂/saat) Pakmaya çamurunun aşısı olarak kullanıldığı deneylerde en uygun başlangıç substrat ve biyokütle konsantrasyonları ile C/N/P oranının sırasıyla 36.66 g KM/L, 3 g/L ve 100/1.28/3.39 olduğu koşullarda elde edilmiştir. KF çıkış suyundan EH ile en verimli H₂ gazı üretimi ise (Verim: 11958.25 mLH₂/g TOC, hız: 69.93 mLH₂/saat ve H₂ yüzdesi: 96.81) 7.5 V gerilim, 50 oC ve 14.0 g/L başlangıç TOC konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu şartlar altında işletilen KF-EH deneyleri sonunda kurutulan numunedeki TOC yüzdesi hedeflenen %6'nın altına düşmüştür. Pilot ölçekli reaktörün optimum KF ve EH şartlarında işletilmesiyle toplamda 2766 mLH₂/g KOİ ve 50 mLH₂/saat üzerinde, %100'lük H₂ gazı üretimi gerçekleştirilmiştir. Ancak bu proseste %6'nın altında TOC giderimine ulaşılamamıştır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Elektroliz, Karanlık Fermentasyon, Hidrojen, Meyve atığı, Atık şeftali posası
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır