



Review Paper / Derleme Makalesi
AN EXAMINATION OF USED DIFFERENT WASTE MATERIALS AND
BIOHYDROGEN PRODUCTION METHODS

İlknur GÜLER ŞENTÜRK*, Hanife BÜYÜKGÜNGÖR

Öndokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, SAMSUN

Received/Geliş: 19.07.2010 Revised/Düzeltilme: 15.09.2010 Accepted/Kabul: 05.10.2010

ABSTRACT

Hydrogen, which does not liberate carbon dioxide during combustion, is considered to be an important alternative energy resource of the future. There are many processes for hydrogen production. Biological hydrogen production from these processes could be an environmentally acceptable energy production method. The two main biological process utilized for biohydrogen production is thermo-chemical and biological process. Biohydrogen is considered as an important solution to a sustainable power supply and is nowadays being seen as the versatile fuel of the future, with potential to replace fossil fuels. One of the promising hydrogen production approaches is conversion from biomass which is abundant, clean and renewable a resource. This paper gives an overview of different technologies and different waste materials being used for biohydrogen production.

Keywords: Biohydrogen production technologies, biohydrogen, biomass, energy.

BİYOHİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE KULLANILAN FARKLI ATIK MATERYALLERİN
İNCELENMESİ

ÖZET

Yanma sırasında karbon dioksit açığa çıkarmayan hidrojenin geleceğin önemli bir alternatif enerji kaynağı olacağı düşünülür. Hidrojen üretimi için birçok proses vardır. Bu proseslerden biyolojik hidrojen üretimi çevresel açıdan kabul edilebilir enerji üretim metodu olabilir. Biyohidrojen üretimi için kullanılan iki ana biyolojik proses, termokimyasal ve biyolojik proseslerdir. Biyohidrojen sürdürülebilir bir enerji kaynağı sağlamak için önemli bir çözüm olarak düşünülür ve günümüzde fosil yakıtların yerine geçme potansiyeli ile geleceğin çok amaçlı yakıtı olarak görülmektedir. Ümit verici hidrojen üretim yaklaşımlarından birisi bol, temiz ve yenilenebilir bir kaynak olan biyokütleden dönüşümdür. Bu çalışma biyohidrojen üretimi için kullanılacak farklı atık materyaller ve farklı teknolojilerin bir değerlendirmesini verir.

Anahtar Sözcükler: Biyohidrojen üretim teknolojileri, biyohidrojen, biyokütle, enerji.

1. GİRİŞ

Endüstri devrimi ile 1750 yılından bu yana, teknik yeniliklere paralel olarak dünya genelinde ekonominin gelişmesi, peş peşe beş ayrı dalgalanma biçiminde sürmüştür. 1750-1825 yılları arasındaki birinci dalgalanmanın başlıca enerji kaynağı kömürdür. 1825-1860 arasındaki ikinci

*Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: ilknurg@omu.edu.tr, tel: (362) 312 19 19 / 1325

dalgalanmada, ekonomiye ivme kazandıran elektrik olmuştur. 1860-1910 yılları arasındaki üçüncü dalgalanmada elektrik etkisini sürdürmüştü, ama yeni kaynak olarak petrol ortaya çıkmıştır. 1910-1970 arasındaki dördüncü dalgalanmada ekonomiyi büyüten yeni enerji kaynağı nükleer enerjidir. Şimdi 1970'lerde başlayan 21. yüzyılın neresinde biteceği henüz bilinmeyen yeni bir dalgalanma başlamıştır. Bu yeni dalgalanmayı etkileyen enerji türü ise hidrojenidir.

Hidrojen kullanım verimi yüksek bir yakıttır. Çevre dostudur. Oksijen ile yüksek bir enerji değeri ile yanıp suya dönüşür. Çok hafiftir ve kolaylıkla hava ile karışabilir. Yalnızca bu özellikleri bile hidrojenin geleceğin yakıtı olması için aday olmasını sağlar. Fosil yakıtların yeryüzüne ve atmosfere verdiği zararlar göz önüne alındığında hidrojenin önemi daha iyi anlaşılacaktır [1].

Hidrojen yenilenebilir olması nedeniyle geleceğin enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Bütün birincil enerji kaynakları hidrojen üreten prosesler içinde kullanılabilir. Henüz diğer enerji kaynaklarına göre üretimi bir miktar pahalı olmakla birlikte çevreye sağladığı katkılar da göz önüne alındığında yakın bir gelecekte insanlığa toplam maliyetinin daha da düşeceği öngörülmektedir. Değişik senaryolara göre 2025 yılında dünya genel enerji tüketiminin %10'u hidrojene dönüştürülerek kullanılabilir [1].

Biyolojik hidrojen üretimi hidrojen gazı üretimi için iyi bir alternatiftir. Atık minimizasyon sorunları ve sürdürülebilir gelişime uygun olarak, yenilenebilir kaynaklardan biyohidrojen üretimi son yıllarda oldukça ilgi görmektedir ve yeşil teknoloji olarak bilinir [2].

Biyolojik hidrojen üretimi amacıyla çeşitli biyokütle kaynakları enerji elde etmek için kullanılabilir [3]. Biyokütle konusunda yapılan araştırmalar olası atık enerji uygulamalarından dolayı son zamanlarda oldukça artmıştır. Bu hidrojenin gelecek için mükemmel bir alternatif enerji kaynağı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden, yenilenebilir biyokütleden mikrobiyal hidrojen üretimi biyoenerji oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır.

Tüm bunlar değerlendirildiğinde enerji verimliliği, kaynak çeşitliliği ve çevreye etkisi açısından hidrojen enerjisinin fosil enerji kaynaklarına kıyasla üstünlüğü açıkça ortadadır. Bu durumda üretim maliyetinin düşürülerek hidrojen enerjisinin kullanımının artırılması ve yaygınlaştırılmasının yerkürenin geleceği açısından birincil derecede önemli bir konu olduğu gözden kaçırılmamalıdır.

Bu makalede geleceğin en önemli enerji taşıyıcısı olarak kabul edilen hidrojenin biyolojik yoldan elde edilmesinde kullanılan yöntemler anlatılmış ve biyohidrojen üretiminde kullanılabilen farklı materyaller sınıflandırılmıştır.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

Dünyadaki petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil enerji kaynaklarının rezervlerinin aşırı kullanım sonucu azalması ve buna bağlı olarak fiyatının artması, ayrıca bu enerji kaynaklarının çevreye vermiş olduğu zararlar bilim adamlarını doğada bol miktarda bulunan ve çevreci olan alternatif yakıtlar üzerinde araştırma yapmaya itmiştir. Alternatif enerji kaynaklarından bazıları; rüzgar enerjisi, hidroelektrik enerji, jeotermal enerji, biyoyakıtlar, güneş enerjisi ve hidrojen enerjisidir. Bu enerji kaynaklarının birçoğunun yenilenebilir olma özelliği, çalışmaların bu alanlara yoğunlaşmasını motive edici bir unsurdur. Ayrıca alternatif enerji kaynaklarının atmosfere düşük ya da sıfır sera gazı emisyonu vermeleri de çalışmaların bu alana yoğunlaşmasını etkilemiştir. Yapılan çalışmalar evrende bol miktarda bulunan hidrojenin, bir yakıt için gerekli özelliklerin birçoğuna sahip olduğunu göstermekte olup, hidrojen alternatif enerji kaynakları içerisinde geleceğin yakıtı olarak gösterilmektedir.

Hidrojen mevcut kullanılan yakıtlara göre birçok avantajlara sahiptir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılacağı bir yakıt hücresinde yüksek verimli enerji elde edilirken hiçbir zararlı madde meydana gelmemektedir. Hidrojenle çalışan araçlar direk yada dolaylı olarak CO₂'in önemli miktarı, HC_s, partiküller, SO_x, sülfürik asit kalıntısı, ozon ve diğer oksidantlar, benzen ve diğer kanserojenik aromatik bileşikler, formaldehit ve diğer aldehitler, kurşun ve diğer toksik metaller,

duman yada CO₂ ve diğer sera gazlarını üretmezler. Karşılaşılan tek kirletici NO_x olabilir. Ama NO_x emisyonu da şu an kullanılan normal araçların yaydığından en az 200 kat daha azdır. Hidrojen temiz bir güç kaynağı kullanarak sudan elde edilirse hidrojen üretimi ve dağıtımında kirlilik oluşmayacaktır [4].

Çıkış maddesi olarak suyun kullanılabilmesi de ayrıca en önemli avantajlardandır. Hidrojen enerjisi nükleer enerji ve yenilenebilir enerji gibi temiz ve bitmez tükenmez bir enerjidir. Günümüzde enerji kaynağı olarak çevre üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Fosil enerji kaynakları ile karşılaştırıldığı zaman üretilen diğer kirleticiler ve sera gazları önemsiz seviyededir. Hidrojen enerjinin ikincil kaynağıdır -bir enerji taşıyıcısı- enerjisi kolaylıkla kullanılabilir formlara dönüştürmek, depolamak ve nakletmek için kullanılır.

Tabii ki bu elementle ilgili bazı dezavantajlar da mevcuttur. Hidrojen oksijen ile ancak belirli koşullarda yanmaktadır. Depolama ve taşıma da en önemli problemlerdendir. Ancak son yıllardaki çalışmalar bu problemlerin azalacağını göstermiştir. Hidrojen teknolojisi, kullanım alanının sürekli gelişmesi ve enerji verimini artıracak yöntemlerin ilavesiyle giderek önem kazanmaktadır.

Hidrojenin, gelecekte yaygın kullanım açısından çok ümit verici yakıtlardan biri olduğu düşünülür, düşük kirlilik içerir ve yenilenebilir bir yakıttır. Dünyada üretilen hidrojenin çoğu, özellikle de petrokimya endüstrisi için, doğalgazdan elde edilir ve çoğunlukla metandan oluşur. Hidrojen biyokütle, hidroelektrik enerji, solar termal enerji, direk dönüşüm için fotovoltaiik yöntemin kullanıldığı solar enerji ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilir [4].

2.1. Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen renksiz, kokusuz, tatsız, yanıcı bir gazdır ve en hafif kimyasal maddedir [5,6]. Hidrojen kullanışlı ve temiz bir yakıttır, toksik ve kanserojenik değildir [4].

Hidrojenin difüzyon katsayısı da öteki yakıtlardan daha fazladır. Ayrıca gaz halindeki hidrojen kağıt, kumaş, kauçuk gibi malzemelerden, platin, demir, çelik gibi bazı metallere difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Hidrojenin bu özelliği ise depolanmasına ilişkin bazı sorunlar yaratmaktadır [7]. Hidrojen, daha çok gaz halinde depolanmakla birlikte, sıvı halinde veya bir kimyasal bileşik içinde de depolanabilir. Düşük yoğunluklu olduğundan çok yer kaplar. Bu nedenle basınçlı tanklarda ve tüplerde sıkıştırılmış olarak saklanmaktadır. Hidrojen gazı, doğalgaz ile karıştırılarak borular aracılığıyla her yere taşınabilmektedir. Böylece doğalgazın verimi artırılmaktadır.

Hidrojen sentetik bir enerji taşıyıcısıdır. Bazı diğer prosesler tarafından üretilen enerjisi taşır. Hava ile tamamen yandığı zaman hidrojenin yanma ürünleri su, oksijen ve azotun oluşur. Petrol yakan motor ile karşılaştırıldığında azot oksit emisyonları yakıt olarak hidrojen kullanan motorlarda çok azdır. Çizelge 1'de hidrojenin yakıt özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 1. Hidrojenin yakıt özellikleri [4,5]

Özellik	Birim	Değer
Kaynama noktası	Kelvin (K)	20.41
Donma noktası	K	13.97
Yoğunluk (sıvı)	kg/m ³	70.80
Yoğunluk (gaz)	kg/m ³	1.34
Kritik nokta sıcaklığı (T _K)	K	33
Kritik nokta basıncı (P _K)	Bar	12.9
Kritik sıcaklıktaki yoğunluk (d _K)	g/L	31.4
Hava ile tutuşma bölgesi	%	4.0-77.0
Tutuşma sıcaklığı	°C	560
25°C ve 1 bardaki ısı iletkenliği	Watt (W)/cmK	1.9
Difüzyon katsayısı	cm ² /s	0.61
Sabit basınçta spesifik ısı	KiloJul (kJ)/kg K	14.89
Havadaki patlama limiti	% (vol.)	4-75
Havadaki ateşleme enerjisi	MiliJul (mJ)	0.02
Ateşleme sıcaklığı	K	585
Havadaki alev alma sıcaklığı	K	2318
Alev yayma oranı	%	17-25
Havadaki stokiyometrik karışım	%	29.53
Stokiyometrik hava/yakıt	kg/kg	34.3/1
Alev hızı	cm/s	2.75
HHV ve LHV*	MegaJul (MJ)/kg	141.90 - 119.90
HHV ve LHV	MJ/m ³	11.89 - 10.05

*HHV: Yüksek ısıl değer

LHV: Düşük ısıl değer

3. BİYOLOJİK YOLLA HİDROJEN ÜRETİMİ

Hidrojen üretimi için kullanılan her metot farklı bir enerji kaynağı (termal (ısı), elektroliz (elektrik) ya da fotolitik (ışık enerjisi) vs.) gerektirir ve her zaman çevreye faydalı değildir. Dahası, 21. yüzyılın ortalarına doğru fosil yakıt açığı artacaktır. Bu nedenle, biyolojik hidrojen üretimi alternatif ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak oldukça önem taşır. Böylesine önemli bir kaynaktan verimli bir şekilde faydalanmak için biyolojik yolla hidrojen üretimindeki teknik ve bilimsel engellerin ortadan kaldırılması gerekir (Çizelge 2) [8].

Temel enerji kaynağı olarak fosil yakıtlara bağlılık ciddi enerji krizlerine ve çevresel problemlere (fosil yakıtların azalması ve kirlilik emisyonları) yol açmaktadır. Dahası, fosil yakıtın yanması sonucu küresel ısınma ve asit yağmuruna sebep olan sera gazı ve toksik gazlar, CO₂, SO₂, NO_x ve diğer kirlenmeler önemli miktarda üretilmektedir [3]. Bu problemlere karşılık olarak, sürdürülebilir gelişim için yenilenebilir alternatifler üzerinde çalışılmaktadır. Biyokütle, yakın bir zamanda petrolün yerini alması çok muhtemel yenilenebilir bir organiktir. Biyokütle hayvan atıkları, kentsel katı atıklar, ekin kalıntıları, küçük ağaç kalıntıları, tarımsal atıklar, talaş tozları, sucul bitkiler, kısa dönemli otsu türler, atık kağıt, tahıllar ve daha birçok maddeden elde edilebilir [9].

Biyokütleden mevcut enerji üretim prosesleri iki genel kategoriye ayrılabilir: termokimyasal ve biyolojik prosesler [10]. Piroliz, geleneksel gazifikasyon ve süperkritik su gazifikasyonu (SCWG) üç temel termokimyasal prosestir [11]. Direk biyofotoliz, dolaylı biyofotoliz, biyolojik yoldan suyun gaza dönüşümü, foto fermantasyon ve karanlık fermantasyon ise 5 temel biyolojik prosestir.

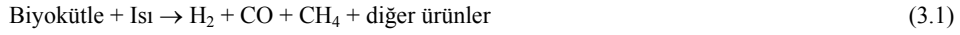
3.1. Termokimyasal Prosesler

3.1.1. Biyokütlenin Pirolizinden Hidrojen Eldesi

Piroliz, oksijen yokluğunda 0.1-0.5 MPa'da 650-800 K sıcaklıkta biyokütlenin ısıtılarak sıvı yağ, katı organik kömür ve gazlı bileşiklere dönüştürülmesidir. Piroliz düşük piroliz ve hızlı piroliz olarak sınıflandırılabilir. Ürünler çoğunlukla organik kömür olduğu için düşük piroliz normalde hidrojen üretimi için düşünülmemektedir. Hızlı piroliz yüksek sıcaklıktaki bir prosestir, biyokütle hammaddesi buharlaşma için proses içindeki havanın yokluğunda hızlı bir şekilde ısıtılır ve daha sonra gaz koyu renkli hareketli biyolojik sıvıya dönüşür. Hızlı pirolizin ürünleri gaz, sıvı ve katı safhaların hepsinde bulunabilir [12]:

- 1) Gazlı ürünler piroliz için biyokütlenin organik doğasına bağlı olarak CO₂, CO, CH₄, H₂ ve diğer gazları içerir.
- 2) Sıvı ürünler aseton, asetik asit vb. gibi oda sıcaklığında sıvı formda kalan katran ve yağları içerir.
- 3) Katı ürünler diğer inert materyallere ek olarak hemen hemen saf karbon ve çoğunlukla karbonlaşmış materyalden oluşur.

Çoğu piroliz prosesleri biyoyakıt üretimi için tasarlanmasına rağmen yüksek sıcaklık ve yeterli uçucu safha alıkonma zamanı seçilirse hidrojen hızlı ya da ani piroliz boyunca direk olarak üretilebilir.



Metan ve üretilen diğer hidrokarbon buharları daha fazla hidrojen üretimi için buharlaştırılabilir.



Hidrojen üretimini artırmak için suyun gaza dönüşüm reaksiyonu aşağıdaki gibi uygulanabilir.

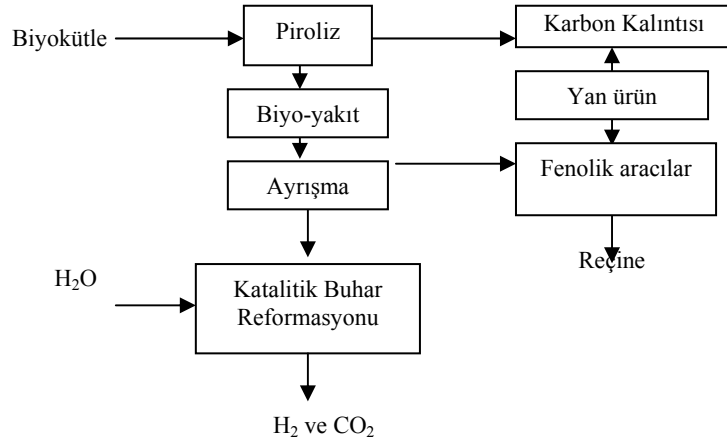


Gaz halindeki ürünler dışında, yağ halinde bulunan ürünler hidrojen üretimi için işlenebilir. Piroliz yağı suda çözünabilirliğine bağlı olarak iki fraksiyona ayrılabilir. Yapışkan madde için suda çözünemeyen fraksiyon formüle edilirken suda çözünabilir fraksiyon hidrojen üretimi için kullanılabilir. Sistemin izlediği yol Şekil 1'de özetlenmiştir [3].

Sıcaklık, ısınma hızı, alıkonma zamanı ve kullanılan katalizör tipi piroliz prosesi kontrol parametresi olarak önemlidir. Çeşitli tipteki biyokütlelerin pirolizi ile hidrojen üretimini değerlendirmek için son yıllarda yaygın deneysel araştırmalar yapılmaktadır. Tarımsal atıklar, yerfıstığı kabukları, plastik, katran-gres, karışık biyokütle ve sentetik polimerler ve kolza tohumu gibi tüketim sonrası atıklar pirolizle hidrojen üretimi için geniş ölçüde test edilmektedir [3].

Çizelge 2. Biyohidrojen üretiminde bilimsel ve teknik engeller [8]

Kısıtlama türü	Kısıtlamalar	Kabul edilen çözüm
Temel Bilim		
Organizma	- Bakteri doğal olarak 4 mol H ₂ /mol glikozdan daha fazla üretmez.	- H ₂ üretim oranları, verimi ve devamlılığı için kombine bir izleme ve daha fazla yeni mikroorganizmanın izole edilmesi - Belirlenen bakterinin genetiğini değiştirme
Enzim (hidrogenaz)	- Hidrogenazın aşırı salınımı dengede değildir. - O ₂ duyarlılığı - Geri inhibisyonda H ₂ beslemesi	- Enzim işleyiş ve düzeninin daha iyi anlaşılması - Mutajenik çalışmalar - Düşük H ₂ kısmi basınçlı fermantasyon
Fermantatif		
Hammadde	- Uygun hammaddenin yüksek maliyeti (glukoz) - Yenilenebilir biyokütle kullanarak düşük verim	- Hammadde olarak yenilenebilir biyokütle - Verimi artırabilen mikrobiyal türlerin kullanımı ve parçalanması
Tür	- Uygun endüstriyel türün eksikliği	- Endüstriyel olarak geçerli türler/consortia'nın gelişimi
Proses	- Ticari olarak uygulanabilir ürün verimi - Tamamlanmamış substrat kullanımı - Uygun proses - Sterilizasyon	- Hibrit sistem (Foto+Karanlık fermantasyon) - Her ikisi de ekonomik olarak mümkün olan ikinci bir prosesle fermantasyon bağlantısı - Sürekli kültür gibi fermantasyon araçlarının kullanımı ve uygulaması - Sterilizasyonu bertaraf edebilen düşük maliyetli sterilizasyon teknolojisi geliştirmek
Mühendislikte		
Reaktör	- H ₂ üretimi için kinetik olarak uygun reaktör tasarımının eksikliği - Fotobiyoreaktör olması durumunda ışık yoğunluğu	- Tanımlanan proses/tür için uygun bir reaktör geliştirmek amacıyla proses mühendisliği kavramının dahil edilmesi - Düz panel yada içi boş tüp reaktör kullanılabilir.
Termodinamik	- Termodinamik engel NAD(P)H → H ₂ (+4.62 kJ/mol)	- H ₂ üretiminde önceki engeli kullanmak için zıt elektron nakli
Hidrojen	- H ₂ saflaştırma/ayırma - Depolama	- CO ₂ /H ₂ S'in seçici absorpsiyonu - H ₂ depolama konusunda temel çalışmalar



Şekil 1. Yan ürün stratejisi ile piroliz temel alınarak biyokütlelerin hidrojene dönüşümü [13]

3.1.2. Biyokütle Gazifikasyonu ile Hidrojen Eldesi

Biyokütle ve kömür ile yaygın bir şekilde kullanılan gazifikasyon teknolojisi birçok proste ticari boyutta kullanılır. Pirolizin farklı bir uygulamasıdır ve bu yüzden üretici gaz olarak bilinen hidrojen, metan, karbon monoksit, karbon dioksit ve azot karışımı içinde bu maddelerin kısmi oksidasyonuna dayanır. Biyokütle içinde bulunan nemin buharlaştırılması gerektiği için gazifikasyon prosesinin termal verimliliği düşüktür. Sabit yataklı ya da akışkan yataklı reaktör içinde katalizör olmaksızın ya da katalizörlü yapılabilir. Akışkan yataklı reaktörde genel olarak daha iyi performans elde edilir.

Gazifikasyon, 800-1000°C'lik yüksek sıcaklıklarda bile gaz ürün içinde önemli miktarda katran üretir. Bu yüzden nikel katalizör ya da toz haline getirilmiş dolomit kullanan ikincil bir reaktör gaz ürünü iyileştirmek ve katalitik olarak temizlemek için kullanılır. İdeal olarak, oksijen bu ünitelerde kullanılabilir fakat oksijen ayırma biriminin işleyişi küçük ölçekli ünitelerde maliyet açısından engel oluşturur [9].

Tipik olarak gazifikasyon reaktörleri büyük ölçekte inşa edilirler ve onlara sürekli olarak besleme yapmak için büyük miktarda materyal gerekir. Daha düşük ısı değerinde % 35-50'ye dayanan verimliliğe ulaşabilirler. Bu teknoloji ile ilgili problemlerden birisi kaynakların büyük miktarının merkezi işlem ünitesinde büyük miktarda biyokütle toplamak için kullanılmasıdır. Şu anki yüksek lojistik maliyetleri kurulacak gazifikasyon ünitelerini sınırlandırmaktadır.

Biyokütle yüksek sıcaklıklarda gazlaştırılabilir (1000 K üzerinde). Kısmi oksidasyona uğrayan biyokütle gaz ve karbonlu madde üremesine sebep olur. Kalıntı karbonlu madde son olarak H_2 , CO , CO_2 ve CH_4 biçiminde azaltılabilir. Bu dönüşüm süreci aşağıda verilmiştir:

Biyokütle + ısı + buhar $\rightarrow H_2 + CO + CO_2 + CH_4 +$ hafif ve ağır hidrokarbonlar + karbonlaşma

Biyokütle gazifikasyonunda temel sorunlardan birisi proses süresince ortaya çıkan katran oluşumu ile başa çıkmaktır. İstenilmeyen katran buhar reformasyonu süresince hidrojen üretimi için tercih edilemeyen daha kompleks yapıda polimerizasyon ve katran aerosollerinin oluşumuna sebep olabilir. Katran oluşumunu minimum yapmak için uygulamada olan 3 metot vardır:

- 1) Gazlaştırıcının uygun tasarımı
- 2) Uygun kontrol ve çalışma
- 3) Katkı maddeleri ve katalizörler

Biyokütle gazifikasyonunun diğer problemi çökme, sinterleşme, cürufleşme, kirlenme ve yığın oluşumuna sebep olabilen kül oluşumudur. Damıtma ve leaching, reaktör içinde kül oluşumunu azaltmak için kullanılmaktadır [14]. Gazifikasyon ürünleri çoğunlukla gazlar olduğu için bu proses hidrojen üretiminde pirolize göre daha çok tercih edilir. Çizelge 3’de gösterildiği gibi, hidrojen üretim prosesini optimize etmek ve biyokütle gazifikasyonundan hidrojen üretimini test etmek için araştırmacılar tarafından yoğun çaba harcanmaktadır. Uygun katalizör ile birlikte akışkan yataklı gazlaştırıcı kullanarak hacimce yaklaşık % 60’lık hidrojen üretimine ulaşmak mümkündür. Bu şekildeki yüksek dönüşüm verimliliği biyokütle gazifikasyonunu ilgi çekici bir hidrojen üretim alternatifi haline getirir.

Çizelge 3. Biyokütle gazifikasyonu ile hidrojen üretimi konusunda yapılmış çalışmalar [3]

Hammadde	Reaktör tipi	Kullanılan katalizör	Hidrojen üretimi (vol. %)
Talaş	Bilinmiyor	Na ₂ CO ₃	700°C’de 48.31 800°C’de 55.4 900°C’de 59.8
Talaş	Geri devirli akışkan yatak	Kullanılmıyor	810°C’de 10.5
Ağaç	Dolgulu kolon	Kullanılmıyor	550°C’de 7.7
Talaş	Akışkan yatak	Bilinmiyor	800°C’de 57.4
Bilinmiyor	Akışkan yatak	Ni	830°C’de 62.1
Talaş	Akışkan yatak	K ₂ CO ₃	964°C’de 11.27
		CaO	1008°C’de 13.32
		Na ₂ CO ₃	1012°C’de 14.77
Çam talaşı	Akışkan yatak	Bilinmiyor	700–800°C’de 26–42
Küspe	Bilinmiyor	Bilinmiyor	700–800°C’de 29–38
Pamuk sapı	Bilinmiyor	Bilinmiyor	700–800°C’de 27–38
<i>Eucalyptus globulus</i>	Bilinmiyor	Bilinmiyor	700–800°C’de 35–37
<i>Pinus radiata</i>	Bilinmiyor	Bilinmiyor	700–800°C’de 27–35
Aktif çamur	Aşağı yönlü akım	Bilinmiyor	10–11
Badem kabuğu	Akışkan yatak	La-Ni-Fe	800°C’de 62.8

3.1.3. Süperkritik Su Gazifikasyonu

Kritik nokta üzerinde suyun açığa çıkan özellikleri kimyasal reaksiyonlar için, özellikle de gazifikasyon prosesinde önemli rol oynar. Kritik nokta altında sıvı ve gaz safhaların her ikisi de farklı özellik gösterirken en son aşamada kritik noktaya ulaşıldığı anda (sıcaklık>374°C, basınç>22 MPa) her iki safhanın da özellikleri özdeştir. Kritik noktanın üzerinde süperkritik su gazifikasyonunun özellikleri sıvı gibi ya da gaz gibi koşullar arasında değişir. Biyokütle gazifikasyonunda süperkritik su gazifikasyonunun kullanımı yüksek nem içerikli biyokütle ile direk olarak başa çıkabildiği (>%50) için biyokütlenin kurutulması gerekmemektedir [11].

3.2. Biyolojik Prosesler

Biyolojik hidrojen üretimi olgusu 100 yıl öncesinde fark edilmiştir. 1970’lerde enerji krizi patlak verdiği zaman hidrojen üretim teknolojisi, özellikle de fotosentetik prosesler ile hidrojen üretimi, ilgi görmeye başlamıştır. Fakat bu çalışmalar laboratuvar ölçeklidir ve uygulamaya geçirilmelidir. Biyolojik hidrojen üretimi 5 farklı grup içinde sınıflandırılabilir: 1) Direkt biyofotoliz 2) Dolaylı biyofotoliz 3) Biyolojik yoldan suyun gaza dönüşüm reaksiyonu 4) Foto fermentasyon ve 5) Karanlık fermentasyon [15]. Bütün prosesler hidrogenaz ve nitrogenaz gibi hidrojen üreten enzimler ile kontrol edilir. Bu enzimlerin özellikleri Çizelge 4’de verilmiştir [3].

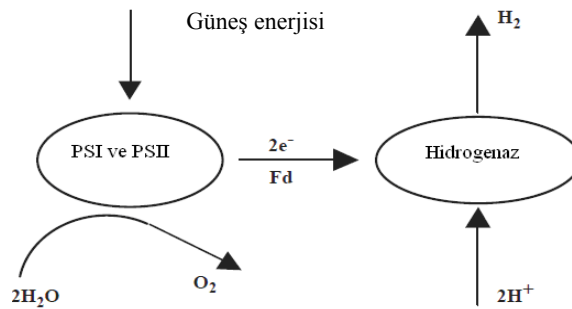
3.2.1. Direk Biyofotoliz

Direk biyofotoliz ile hidrojen üretimi, hidrojen oluşturmak amacıyla güneş enerjisini kimyasal enerji biçimine dönüştürmek için mikroalg fotosentetik sistemlerin kullanıldığı biyolojik bir süreçtir.



İki fotosentetik sistem fotosentez prosesinden sorumludur. 1) CO₂ azalması için indirgeyici üretecek fotosistem I (PSI) 2) Oksijen açığa çıkaran ve suyu ayırıştıran fotosistem II (PSII). Biyofotoliz prosesinde sudan gelen iki proton hidrogenazın varlığında hidrojen oluşumu yada PSI ile CO₂ azalmasını sağlayabilir.

Yeşil bitkilerde hidrogenaz eksikliğinden dolayı sadece karbon azalımı olur. Diğer tarafta, yeşil alg ve *Cyanobacteria* (mavi-yeşil alg) gibi mikroalgler hidrogenaz içerir ve bu yüzden hidrojen üretme yeteneğine sahiptir. Bu süreçte PSII ışık enerjisini absorbladığı zaman elektronlar üretilir. Daha sonra elektronlar PSI tarafından absorbe edilen güneş enerjisini kullanarak ferredoksin (Fd) transfer edilir. Hidrogenaz enzimi Şekil 2’de gösterildiği gibi hidrojen üretmek için Fd’den elektronları kabul eder.



Şekil 2. Direk biyofotoliz

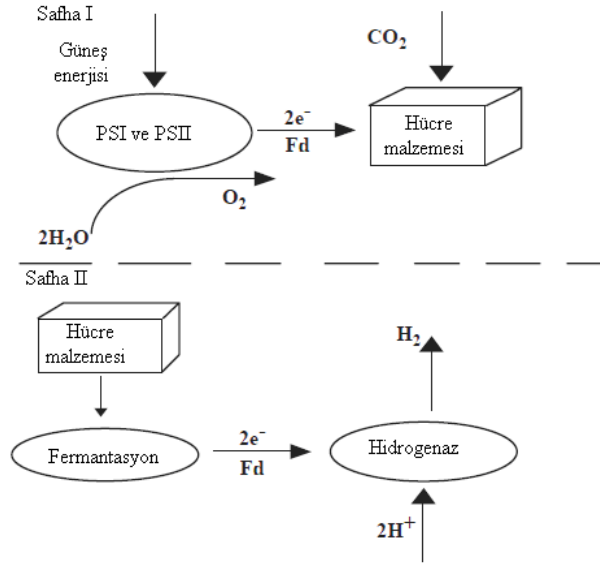
Hidrogenaz oksijene duyarlı olduğu için hidrojen üretiminin sürdürülebilir olması amacıyla oksijen içeriğini % 0.1’in altındaki düşük seviyelerde tutmak gereklidir. Bu koşul oksidatif solunum süresince oksijeni tüketen yeşil alg *Chlamydomonas reinhardtii*’nin kullanımı ile elde edilebilir. Fakat substratın önemli miktarı bu proses süresince harcandığı ve solunum olduğu için verimlilik düşüktür. Son zamanlarda, mikro alglerden kaynaklanan mutasyonların iyi bir O₂ toleransına ve bu yüzden de daha yüksek hidrojen üretimine sahip olduğu görülmüştür [3].

Çizelge 4. Nitrogenaz ve hidrogenazın özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	Nitrogenaz	Hidrogenaz
Substratlar	ATP, H ⁺ ya da N ₂ , elektronlar	H ⁺ , H ₂
Ürünler	H ₂ ya da NH ₄ ⁺	ATP, H ⁺ , H ₂ , elektronlar
Proteinlerin sayısı	İki (Mo-Fe ve Fe)	Bir
Metal bileşenler	Mo, Fe	Ni, Fe, S
Optimum sıcaklık	30°C (<i>A. vinelandii</i>)	55°C’de (<i>R. rubrum</i>), 70°C (<i>R. Capsulatus</i>)
Optimum pH	7.1-7.3 (<i>A. vinelandii</i>)	6.5-7.5 (<i>R. sulfidophilus</i>)
İnhibitörler	N ₂ (H ₂ üretimi), NH ₄ ⁺ , O ₂ , yüksek C/N oranı	CO, EDTA, O ₂ , organik bileşiklerin varlığı
Simülasyonlar	Işık	H ₂ (<i>R. sphaeroides</i>), organik bileşiklerin yokluğu (<i>R. rubrum</i> , <i>R. capsulatus</i>)

3.2.2. Dolaylı Biyofotoliz

Dolaylı biyofotoliz kavramı Şekil 3'de gösterildiği gibi 4 aşamada yapılır: i) Fotosentezle biyokütle üretimi ii) Biyokütle zenginleşmesi iii) 2 mol asetat ile birlikte alg hücreleri içindeki 4 mol H₂/mol glikoz verim getiren aerobik karanlık fermantasyon iv) Asetatın 2 molünün hidrojene dönüşümü. Tipik bir dolaylı biyofotolizde, *Cyanobacteria* (mavi-yeşil alg) aşağıdaki reaksiyonla hidrojen üretmek için kullanılır [3]:



Şekil 3. Hidrojen üretimi için dolaylı biyofotoliz

Troshina ve ark., [16] *Cyanobacterium gloeocapsa alpicola* ile yapılan dolaylı biyofotoliz çalışmasında pH değeri 6.8 ila 8.3 arasında tutularak optimum hidrojen üretiminin elde edildiğini bulmuştur. Sıcaklığı 30°C'den 40°C'ye artırmak hidrojen üretimini iki kata kadar artırabilir.

3.2.3. Karanlık Fermantasyon

Karanlık fermantasyon ile H₂ üretimi karbonhidratlarca zengin substratlar üzerinde karanlıkta büyüyen anaerobik bakteri ile gerçekleştirilir. Fermantasyon reaksiyonları mezofilik (25-40°C), termofilik (40-65°C), aşırı termofilik (65-80°C) ve hiper termofilik (>80°C) üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşebilir.

Direk ve dolaylı fotoliz sistemleri saf H₂ üreten karanlık fermantasyon prosesleri öncelikli olarak H₂ ve CO₂ içeren karışık biyokütle üretir. Fakat daha az miktarda CH₄, CO ve H₂S içerebilir. Karanlık fermantasyon sistemleri hidrojen eldesi ve elde edilen enerjinin yakıt hücrelerinde kullanımı için mükemmel bir potansiyel sunar [10].

Karbonhidratça zengin substratlar üzerinde büyüyen bazı alg türleri de kullanılıyorsa, olmasına rağmen karanlık fermantasyon da öncelikli olarak anaerobik bakteri kullanılır.

Fermantatif prosesler için kullanılan biyokütlenin biyolojik parçalanabilir olması, yüksek miktarlarda elde edilebilir olması, pahalı olmaması ve yüksek karbonhidrat içeriğine sahip olması gerekir. Glikoz ve laktoz gibi kolaylıkla biyolojik parçalanmaya uğrayan saf, basit şekerler tercih edilir fakat bunlar yüksek miktarlarda kolaylıkla elde edilemezler ve nispeten pahalıdır. Biyohidrojen üretimi için kolayca kullanılabilen başlıca biyokütle atıkları Çizelge 5'de listelenmiştir [9].

Anaerobik fermantasyonda üretilen gaz H_2 , CO_2 , CH_4 , CO ve bazı hidrojen sülfürlerin karışımıdır. Bu yüzden yüksek saflıkta hidrojen elde etmek için ayırma aşaması gereklidir. Karanlık fermantasyon prosesleri için hidrojenin kısmi basıncı bir faktördür, hidrojen basıncını artırırken hidrojen üretimini azaltır. Bu kısıtlamalara belirgin bir çözüm üretim olurken hidrojeni uzaklaştırmaktır. Fermantasyon prosesi asetik, butirik ve daha önemli bir problem olan diğer organik asitleri üretir. Bu asitler organik kimyasal üretim yönündeki metabolik akışı yönlendirerek hidrojen verimini baskılayabilir. Aynı zamanda bu asitlerin üretmesi sistemdeki komplekslik ve maliyete ek olarak daha sonrasında atıksu arıtımını gerektirir. Bu işlemlerden herhangi birinin hidrojen üretimini maksimum yapmak ve prosesi basitleştirmek için elimine edilmesi gerekebilir [9].

Çizelge 5. Biyohidrojen üretimi için kolaylıkla kullanılabilen biyokütle atıkları

Biyokütle Materyali	Açıklamalar
Niştalı tarımsal ve gıda endüstrisi atığı	Glikoz ve maltoza hidrolize olduktan sonra organik asitlere ve son olarak da hidrojene dönüşür.
Selülozlu tarımsal ve gıda endüstrisi atığı	Direk delignifikasyona gitmiş ve ince ince öğütülmüş olmalıdır. Daha sonra nişasta gibi işleme tabi tutulur.
Karbonhidratça zengin endüstriyel atık	Besin dengesi ve istenilmeyenlerin giderimi için ön arıtım gerekebilir. Daha sonra nişasta olarak işlenir.
Atıksu arıtım ünitelerinden elde edilen atık çamur	Ön arıtım gerekebilir, organik asitlere dönüşür ve son olarak da hidrojene dönüşür.

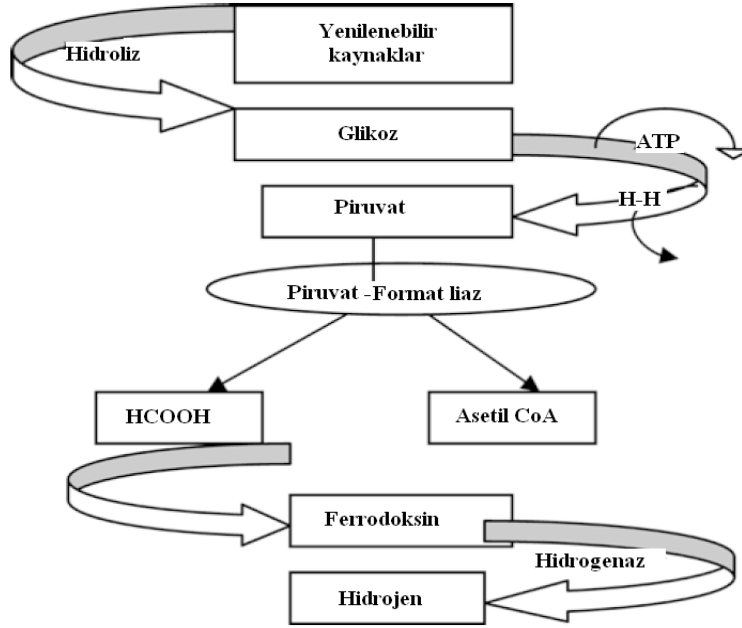
Karbonhidratça zengin substratlar ile yeşil alg gibi bazı mikroalgelere ek olarak anaerobik bakteri ile fermantasyon, karanlık koşullarda özellikle $30-80^{\circ}C$ 'de hidrojen üretebilir. Hidrojen üretimi için karanlık fermantasyonun kullanıldığı bir proses örneği Şekil 4'de verilmiştir. Sadece H_2 üreten biyofotoliz prosesi aksine karanlık fermantasyon ürünleri çoğunlukla kullanılan substrat ve reaksiyon prosesine bağlı olarak CH_4 yada H_2S gibi diğer gazlar ile birleşen H_2 ve CO_2 'dir. Karanlık fermantasyon ile hidrojen üretim teknolojisi çok fazla alan gerektirmediği ve hava koşullarından etkilenmediği için ticari değer kazanmaktadır [3].

3.2.4. Foto-fermantatif Prosesler

Fotosentetik bakteriyel hidrojen üretimi olarak da isimlendirilen fotofermantatif prosesler hidrojen geliştirmek için mor non-sülfür bakterisinin nitrogenaz enzim[†] aktivitesine katkıda bulunur. Bu proseste klorofil, carotenoids ve phycobilin'ler gibi ışığı toplayan pigmentler ışık enerjisini ayırır ve ayrılan enerjiyi fotolitik organizmalar (alg) içindekilere benzer membran reaksiyon merkezlerine transfer eder. Güneş ışığı suyu proton, elektron ve oksijene dönüştürür. Nitrogenaz katalizör amonyak, hidrojen ve ADP oluşturmak için ATP ve azot ile proton ve elektronları tepkimeye sokmak için kullanılır [18]. Oksijen nitrogenazı engellediği için cyanobacteria mekana ya da zamana bağlı olarak azot sabitleşmesi ve oksijen üretimini ayırır. Gerçekte bakteri, hidrojenaz enzimini yapısına aldığı diğer enerji gerektirecek proseslere yakıt sağlamak için yan ürün olarak hidrojeni kullanır. Bu yüzden, araştırmacılar bu enzimi ortadan kaldırmak için bakteriyi genetik olarak modifiye etmeye çalışmaktadır. Proses ilk olarak

[†] Atmosferik azotun amonyağa dönüşümünü katalizleyen enzim

infrared ışık enerjisi kullanarak yetersiz azot koşullarında yapılıp ve tercihen, diğer indirgenen bileşikler kullanılabilmesine rağmen organik asitler azalır.



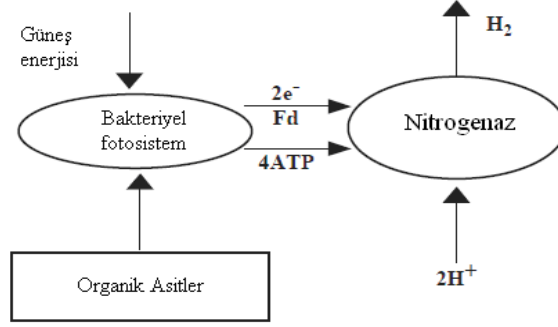
Şekil 4. Fermantasyon aracılığı ile yenilenebilir kaynakların hidrojene dönüşümü [17]

Bu prosesin avantajları oksijen prosesi inhibe etmez ve bu bakteri çok farklı koşullarda (kesikli prosesler, sürekli kültürler ve karragenan[‡], agar jel, gözenekli cam, aktive edilmiş cam ya da poliüretan köpük içinde immobilizasyon) kullanılabilir [19,20,2]. Dezavantajları, organik asitlerin sınırlı kullanılabilirliği, nitrogenaz enziminin yavaşlatıcı olması, prosesin nispeten yüksek miktarda enerji gerektirmesi ve hidrojenin tekrar oksidasyonunun gerekiyor olmasıdır. Nitrogenaz aktivitesini artırmak ve enerji ihtiyacını azaltmak için C/N oranı korunmalıdır.

Fotosentetik bakteriler güneş enerjisi ve organik asit ya da biyokütle kullanarak nitrogenaz aktivitesi ile hidrojen üretme kapasitesine sahiptir. Bu proses Şekil 5'de gösterildiği gibi foto fermantasyon olarak bilinir. Son yıllarda endüstriyel ve tarımsal atıklardan etkili atık yönetiminde hidrojen üretimi için bazı teşebbüsler yapılmıştır. Çizelge 6'da özetlendiği gibi hidrojen çeşitli tipteki biyokütle atıklarının foto fermantasyonu ile üretilebilir [3].

Fakat foto fermantasyon üç temel dezavantaja sahiptir: 1) Yüksek enerjili nitrogenaz enziminin kullanımını gerektirir. 2) Güneş enerjisi dönüşüm verimliliği düşüktür. 3) Geniş alanları kaplayacak anaerobik foto biyoreaktörlerin hazırlanması gerekir. Bu yüzden şu anda, foto fermantasyon prosesi hidrojen üretimi için diğer proseslerle rekabet edecek durumda değildir [3].

[‡] Deniz yosunlarından üretilen, kıvam arttırıcı ve emülgatör bir özelliğe sahip, önemli miktarda selüloz içeren kimyasal katkı maddesi (E-407)



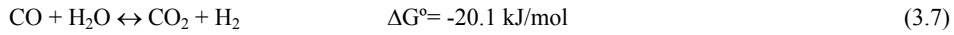
Şekil 5. Foto fermantasyon

Çizelge 6. Foto-fermantasyonla hidrojen üretimi üzerine örnek çalışmalar

Biyokütle tipi	Bakteri Sistemi	Hidrojen Dönüşüm Verimliliği	Referans
Laktik asit	İmmobilize edilmiş <i>Rhodobacter sphaeroides</i>	0.21 ml H ₂ h ⁻¹ ml ⁻¹ PU matris	[21]
Laktat hammadde	<i>Rhodobacter capsulatus</i>	80 ml H ₂ h ⁻¹ l ⁻¹	[22]
Atıksu	İmmobilize edilmiş <i>Rhodobacter sphaeroides</i>	2.1 l H ₂ h ⁻¹ m ² agar gel	[23]
Şeker rafineri atıksuyu	<i>Rhodobacter spaeroides</i> O.U.001	0.005 l H ₂ /h/l kültür	[24]

3.2.5. Biyolojik Yoldan Suyun Gaza Dönüşümü (WGS)

Rhodospirillum rubrum gibi bazı fotoheterotrofik bakteriler H⁺'nın H₂'ye indirgenmesi ve CO oksitlenmesi reaksiyonlarını birleştirerek ATP üretmek için tek karbon kaynağı olarak CO kullanarak karanlıkta hayatta kalabilir.



Reaksiyon sonucunda CO₂ ve H₂ açığa çıktığı için bu proses hidrojen üretiminde tercih edilir. Bu proses için yetiştirilen organizmalar *R. rubrum* ve *Rubrivax gelatinosus* gibi gram negatif bakteri ve *Carboxydotherrmus hydrogenoformans* gibi gram pozitif bakteridir [25]. Anaerobik koşullar altında CO, CO dehidrogenaz, Fe-S protein ve CO'e-toleranslı hidrogenaz içeren birkaç proteinin sentezini içerir. CO oksidasyonundan üretilen elektronlar hidrojen üretimi için hidrogenazla Fe-S proteini aracılığı ile nakledilir [26].

Hidrojen üretimi için biyolojik yolla suyun gaza dönüşüm reaksiyonu hala laboratuvar ölçeklidir ve bu konuda sadece birkaç çalışma rapor edilmiştir. Bu çalışmaların ortak hedefi hidrojen üretim oranını değerlendirmek ve yüksek CO alımına sahip olan uygun mikroorganizmaları tanımlamaktır [3].

Rhodospirillaceae ailesinden bazı fotoheterotrofik bakterilerin sadece CO üzerinden beslenerek karanlıkta büyüebildiği bulunmuştur. CO'in CO₂'e oksidasyonunun WGS reaksiyonu (Eşitlik 3.7) sonucunda gerçekleştiği belirlenmiştir. Fakat prosesi katalize etmek için metalden daha çok enzimler kullanılır. Düşük sıcaklık ve basınçta meydana geldiği için termodinamik olarak CO'in CO₂ ve H₂'ye yüksek oranda dönüşümü tercih edilir. Bu yöntemle hidrojene dönüşüm oranı diğer biyolojik prosesler ile karşılaştırıldığında gerçekten yüksektir.

Çizelge 7'de bazı önemli hidrojen üretim teknolojileri karşılaştırılmıştır. Çizelge proseslerde kullanılan hammaddeler ve hidrojenin yanı sıra ortaya çıkan yan ürünler hakkında fikir vermektedir [10]. Çizelge 8'de ise önemli biyohidrojen üretim prosesleri karşılaştırılmıştır [17].

Çizelge 7. Hidrojen üretim teknolojilerinin karşılaştırılması

Proses	Hammadde	Dönüşüm verimliliği	Yan ürün
Buhar reformasyonu	Metan, gliserol, alkol, polihidrik alkol, şeker, organik asitler	70-85% ^d	CO, CO ₂ , C ₁₀ -C ₂₂ karbon bağı
Sucul reformasyon	Gliserol, alkol, polihidrik alkol, şeker, organik asitler	35-100% ^d	CO, CO ₂ , alkanlar, alkoller, polihidrik alkol, organik asitler
Elektroliz	H ₂ O + elektrik	50-60% ^e	Sadece H ₂ üretilir.
Kısmi oksidasyon	Hidrokarbonlar ^a	60-75% ^d	Veri elde edilememiştir.
Biyokütle gazifikasyonu	Biyokütle ^b	35-50% ^d	CO, CO ₂ , CH ₄
BioH ₂ : Fotoliz	H ₂ O + güneş ışığı	0.5% ^f	Sadece H ₂ üretilir.
BioH ₂ : Foto fermantasyon	Organik asitler + güneş ışığı	0.1% ^g	CO ₂
BioH ₂ : Karanlık fermantasyon	Biyokütle ^c	60-80% ^h	CO ₂

a Gliserol, alkoller, polihidrik alkol, şekerler, organik asitler

b Lignoselülozik biyokütle

c Lignoselülozik biyokütle ve/yada lignoselüloz hidroliz ürünleri (beş ve/yada altı karbonlu şeker)

d Termal verimlilik: Yüksel ısı değere dayandırıldı.

e Elektrik enerjisiyle ayrıştırılarak üretilen hidrojenin daha düşük ısı değeri hidrojen üretmek için kullanılır. Saflaştırma yapılmamıştır.

f Işık enerjisi kullanarak su ayrışmasıyla hidrojene solar dönüşüm. Saflaştırma yapılmamıştır.

g Işık enerjisi kullanarak organik asitlerin katabolizmasıyla hidrojene solar dönüşüm. Saflaştırma yapılmamıştır.

h 4 mol H₂/mol glikoz maksimum teorik verim.

Çizelge 8. Önemli biyolojik hidrojen üretim proseslerinin karşılaştırılması

Proses	Mikroorganizma tipi	Avantaj	Dezavantaj
Direk biyofotoliz	Yeşil alg	Su ve güneş ışığından direk olarak H ₂ üretilir. Solar dönüşüm enerjisi ağaçlar ve küçük bitkilere nazaran 10 kata kadar artar.	Yüksek ışık yoğunluğu gerekir. O ₂ sistem için tehlikeli olabilir
Dolaylı biyofotoliz	Cyanobacteria	Sudan H ₂ üretilir. Atmosferden gelen N ₂ 'yi sabitleme yeteneğine sahiptir.	Daha düşük fotokimyasal verimlilik Hidrojenaz enziminin alımı H ₂ 'nin degradasyonunu durdurmak için kaldırılmalıdır. Gaz karışımı içinde yaklaşık % 30 O ₂ bulunur. O ₂ nitrojenaz üzerinde sınırlayıcı bir etkiye sahiptir.
Foto fermantasyon	Fotosentetik bakteriler	Geniş spektrumlu ışık enerjisi bu bakteri tarafından kullanılabilir. Damıtılmış atıksu, atık vb. gibi farklı atık materyaller kullanılabilir.	Işık dönüşüm verimliliği çok düşüktür, sadece % 1-5 O ₂ hidrojenazın kuvvetli bir sınırlayıcısıdır.
Karanlık fermantasyon	Fermentatif bakteriler	Işık olmaksızın bütün gün boyunca H ₂ üretilir. Çeşitli karbon kaynakları substrat olarak kullanılabilir. Yan ürün olarak butirik, laktik ve asetik asit gibi değerli metabolitler üretilir. Anaerobik prosestir, bu yüzden O ₂ kısıtlayıcı değildir	Elde edilebilir H ₂ verimi nispeten düşüktür. Verim artışı için H ₂ fermantasyonu termodinamik olarak tercih edilmez olur. Gaz karışım ürünü ayrılacak şekilde zorunda olan CO ₂ içerir.

4. BİYOHİDROJEN ELDESİNDE KULLANILAN ATIK MATERYALLER

Biyolojik hidrojen üretimi hidrojen gazı üretimi için iyi bir alternatiftir. Atık minimizasyon sorunları ve sürdürülebilir gelişime uygun olarak, yenilenebilir kaynaklardan biyohidrojen üretimi son yıllarda oldukça ilgi görmektedir ve yeşil teknoloji olarak bilinir. Fosil yakıtların yerine geçecek şekilde artan enerji ihtiyacını karşılamak için yeni ve umut verici yaklaşım olarak biyolojik hidrojen üretimi ile hem atık materyal kullanımı hem de temiz enerji kaynağının üretimi sağlanmış olur [2].

Biyolojik hidrojen üretimi amacıyla çeşitli biyokütle kaynakları enerji elde etmek için kullanılabilir. Bu kaynakları 4 genel kategoride inceleyebiliriz:

- 1) Enerji ürünleri: Otsu enerji ürünleri, ağaçsı enerji ürünleri, endüstriyel ürünler, tarımsal ürünler ve sucul ürünler
- 2) Tarımsal kalıntılar ve atık: Ekin atığı ve hayvan atığı
- 3) Orman atığı ve kalıntıları: Öğütülmüş ağaçsı atık, tomruk kalıntıları, ağaçlar ve çalı kalıntıları
- 4) Endüstriyel ve kentsel atıklar: Kentsel katı atık (MSW), atık çamur ve endüstriyel atıklar [3].

Dünya üzerinde yaklaşık olarak 2 milyar ton biyokütle vardır ve bu oran her yıl 0.2 milyar ton artmaktadır. Yıllık biyokütle üretimi, dünyadaki yıllık enerji tüketiminin yaklaşık olarak 10 katına denk gelir. Biyokütle enerji üretimi için, özellikle de hidrojen üretimi, substrat olarak kullanılabilir [27].

4.1. Atık Materyalin Tipi

Biyohidrojen üretimi için kullanılacak atık materyal seçiminde dikkat edilmesi gereken konulardan bir tanesi seçilecek ham maddenin kolay elde edilebilir, ucuz, karbonhidratça zengin ve ayrıştırılabilir nitelikte olmasıdır. Hidrojen gazı üretiminde glukoz, sakkaroz, laktöz gibi ayrıştırılması kolay şekerlerin kullanımı arzu edilir. Ancak saf karbonhidratların ham madde olarak kullanılması kolay maliyeti artırır. Bu nedenle hidrojen gazı üretiminde nişasta içeriği zengin zirai atıkların kullanılması önemli avantajlar sağlamaktadır [28]. Hidrojen gazı üretimi için kullanılabilen esas atık materyaller aşağıdaki gibi özetlenebilir.

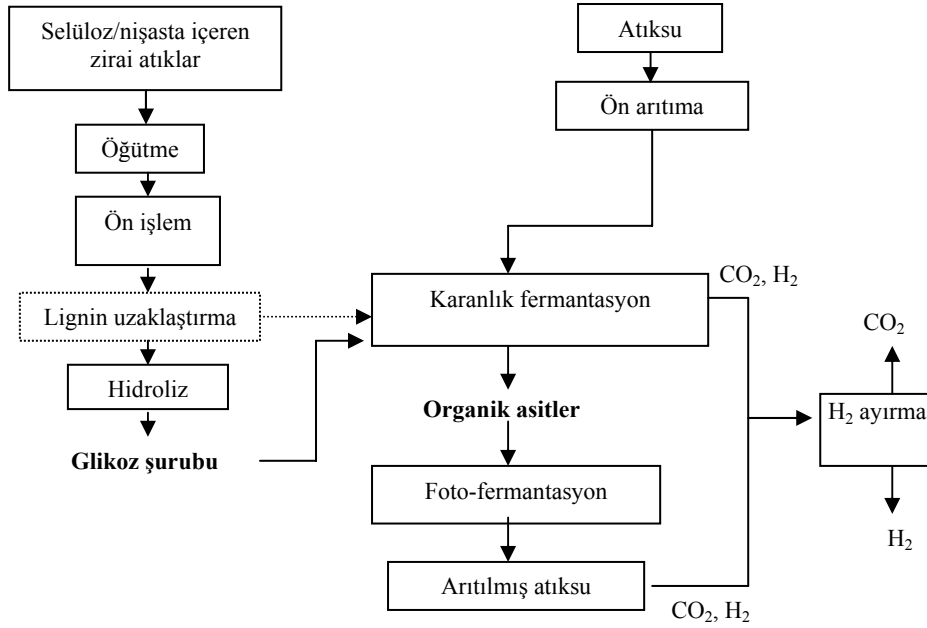
4.1.1. Tarım ya da Gıda Endüstrisi Atıklarındaki Nişasta ve Selüloz

Tarım ve gıda endüstrisi atıklarının çoğu karbonhidratça zengin olan nişasta ya da selüloz gibi bileşikler içermektedir. Bu bileşiklerin karmaşık yapısı biyolojik olarak parçalanmalarını zorlaştırmaktadır. Ayrıca zirai atıkların yapısındaki lignin de problem oluşturmaktadır. Bu nedenle atıkların biyolojik ayrıştırma öncesinde ön işlemlere tabi tutulması gerekmektedir. Nişasta içerikli katı atıklar karbonhidrat ve hidrojen gazı oluşumu için daha kolay işlenirler. Nişasta asidik ya da enzimatik hidrolizle glikoz ve maltoza hidrolize olabilir. Ardından karbonhidratlar organik asitlere dönüşür daha sonra da hidrojen gazına dönüşürler.

Selüloz içeren tarımsal atıklar daha ileri bir ön arıtım gerektirir. Tarımsal atıkların selüloz ve hemiselüloz içeriği organik asit ve hidrojen gazı üretimi için daha sonraki proses olan karbonhidratlara hidrolize olabilir. Tarımsal atıkların enzimatik hidroliz verimliliği ve lignin içeriği arasında ters bir ilişki olduğu bildirilmiştir. Nişasta veya selüloz içeren zirai atıklardan biyolojik hidrojen gazı üretimi için karanlık ve foto fermentasyon basamaklarını içeren proses şeması Şekil 6'da verilmiştir.

Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren lignoselülozik materyaller bitki hücre duvarının yapısal bileşenini oluşturan fotosentez ürünleridir. Lignoselüloz tarım ve orman endüstrisinin lignoselülozik atıkları olarak esas kısım içinde elde edilebilir. Lignoselülozik materyaller etanol üretimi için özellikle de endüstriyel fermentasyon için potansiyel kullanıma sahiptir ve heksoz ile

pentoz şekerlerinin en büyük yenilenebilir kaynağıdır. Fakat selülozu basit şekerlere parçalamak için gereken ön arıtım prosesi bir kısıtlamadır. Selülozu parçalamak için bakteri kullanımı alternatif bir yol olabilir [2].



Şekil 6. Nişasta veya selüloz içeren zirai atıklar ve atıksulardan biyolojik hidrojen gazı üretim şeması

4.1.2. Karbonhidratça Zengin Endüstriyel Atıksu

Süt endüstrisi, yağ fabrikaları, ekmek mayası ve bira fabrikası atıksuları gibi toksik olmayan endüstriyel atıksular ve bazı biyolojik parçalanabilir karbonhidratları içeren atıksular biyohidrojen üretimi için ham materyal olarak kullanılabilir. Nutrient dengesi ve istenilmeyen bileşikleri gidermek için bu atıksulara ön arıtım gerekebilir. Karbonhidratça zengin gıda endüstrisi atıksuları karbonhidrat içeriğini organik asitlere dönüştürmek amacıyla daha ileri bir işlemde geçirilebilir. Ve daha sonra uygun biyoproses teknolojileri kullanılarak hidrojen gazına dönüştürülür [2].

4.1.3. Atıksu Arıtma Ünitelerinden Alınan Atık Çamur

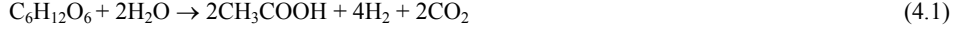
Atıksu arıtma tesislerinde üretilen atık çamur metan ya da hidrojen gazı üretimi için kullanılabilen karbonhidrat ve proteinlerden çok miktarda içerir. Fazla çamurun anaerobik parçalanması iki aşamada gerçekleştirilir. Organik madde ilk aşamada (asidojenik safha) organik asitlere dönüşecektir ve organik asitler foto-heterotrofik bakteri kullanarak ikinci aşamada hidrojen gazı üretimi için kullanılacaktır [2].

4.2. Karanlık Fermantasyonla Hidrojen Gazı Üretiminde Seçilen Biyokütlenin Proses Üzerindeki Etkisi

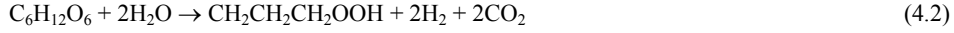
4.2.1. Basit Şekerlerin Kullanımı

Glikoz ($C_6H_{12}O_6$) endüstriyel atıksuların çoğunda bulunan kolaylıkla parçalanabilir karbon kaynağıdır, tarımsal atıklardan bol miktarda elde edilebilir. Teorik olarak 1 mol glikozun biyolojik dönüşümü ile 12 mol hidrojen gazı (H_2) elde edilir.

Reaksiyon stokiyo-metrisine göre glikozun 1 molünün asetata biyolojik dönüşümü 4 mol H_2 /mol glikoz ürün sağlar.



Bütirat son ürün olduğunda ise sadece 2 mol H_2 /mol glikoz ürün oluşur.



Fakat pratikte 1 mol glikozdan 4 mol H_2 elde edilemez çünkü son ürünler hem asetata hem de bütirata içerir. Glikozdan elde edilen en yüksek hidrojen verimi 2.0-2.4 mol H_2 /mol glikoz civarındadır. Asetata kıyasla bütirata üretim teorik verimden sapma sebeplerinden birisi olabilir. Fang ve Liu [29]'ya göre glikozun kısmi oksidasyonu düşük verim için diğer bir sebep olabilir. Fakat % 95 glikozdan daha fazla parçalanma olduğu zaman verim 1.7 mol H_2 /mol glikozdan daha az olabilir [30]. Bu yüzden bakteriyel büyüme için enerji kaynağı olarak substrat kullanımı teorik değerlendirmeden daha düşük verim elde edilmesinin temel sebebidir. Sakkaroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) (şeker)'dan hidrojen gazı üretimi birçok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır (Çizelge 9).

Chen ve Lin [31] 8 saatlik hidrolik alıkonma süresi ile bir CSTR[§] reaktöründe 4.52 mol H_2 /mol sakkaroz verim elde etmiştir. Bu değer aynı hidrolik alıkonma süresinde CSTR'de 3.47 mol H_2 /mol sakkaroz [32] ve UASB^{**}'de 1.50 mol H_2 /mol sakkaroz [33] verim alınmış olan diğer çalışmalardan daha yüksektir. Bununla birlikte Chen ve Lin [34] CSTR'de aynı işletme şartları altında yalnızca 0.91 mol H_2 /mol glikoz verim elde etmiştir [2]. C/N oranının 47'de sabitlenmesi 4.8 mol H_2 /mol sakkaroz'luk bir verim ile sakkarozun hidrojen gazına etkili bir şekilde dönüşümünü sağlamıştır [35]. Benzer şekilde nişastadan hidrojen üretimi sadece 140 mL iken sakkarozdan kümülatif hidrojen üretimi 300 mL olmuştur [36]. Collet ve ark., [37] teoriksel verim 8 mol H_2 /mol laktöz olmasına rağmen 3 mol H_2 /mol laktöz maksimum hidrojen verimi sağlamıştır. Bu çalışmaların sonuçları diğer basit şekerlerle karşılaştırma yapıldığında en yüksek hidrojen verimlerinin sakkarozdan elde edilebileceğini göstermiştir. Bununla birlikte heksozdan her molü başına verim disakkaritlerin bütün çeşitleri için hemen hemen aynı kalmıştır [2].

§ Sürekli karıştırılmalı tank reaktör

** Yukarı akışlı anaerobik çamur örtüsü şeklindeki biyoreaktör

Çizelge 9. Kesikli karanlık fermantasyon ile saf karbonhidratlardan biyohidrojen üretim hızı ve veriminin karşılaştırılması [2]

Organizma	Karbon kaynağı	H ₂ verimi	% H ₂ verimi	Gaz kar. H ₂ içeriği (%)
<i>Klebsiella oxytoca</i> HP1	Glikoz (50 mM)	1 mol/mol glikoz	16.7	*
<i>E. cloacae</i>	Glikoz (% 1)	2.2 mol/mol glikoz	*	*
IIT-BT 08				
<i>E. coli</i>	Glikoz (20 g/L)	4.73×10 ⁻⁸ mol/mol glikoz	*	*
<i>H. alvei</i>	Glikoz (10 g/L)	5.87×10 ⁻⁸ mol/mol glikoz	*	*
Kompost çamuru	Glikoz (10 g/L)	2.1 mol/mol glikoz	*	*
Karışık kültür	Glikoz (1 g KOI/L)	0.9 mol/mol glikoz	23	60
Karışık kültür	Sakkaroz (6 g/L)	300 mL/g KOI	*	40
<i>Klebsiella oxytoca</i> HP1	Sakkaroz (50 mM)	1.5 mol/mol sakkaroz	12.3	*
<i>C. pasteurium</i> (dominant)	Sakkaroz (20 g KOI/L)	4.8 mol/mol sakkaroz	*	55
<i>E. cloacae</i>	Sakkaroz (10 g/L)	6 mol/mol sakkaroz	28	92
IIT-BT 08				
Karışık kültür	Sakkaroz (1 g KOI/L)	1.8 mol/mol sakkaroz	23	*
<i>Thermoanaerobacterium</i>	Selüloz (5 g/L)	102 mL/g selüloz	18	*
<i>Clostridium</i> sp.	Mikrokristal selüloz (25 g/L)	2.18 mmol/g selüloz	*	60
<i>E. aerogenes</i>	Niştasta (20 g glikoz/L)	1.09 mol/mol glikoz	*	*
<i>Thermoanaerobacterium</i>	Niştasta (4.6 g/L)	92 mL/g niştasta	17	60
<i>C. pasteurium</i>	Niştasta (24 g/L)	106 mL/g niştasta	19	*
Karışık kültür	Patates niştastası (1 g KOI/L)	0.59 mol/mol niştasta	15	*
Karışık kültür	Şeker pancarı suyu	1.7 mol H ₂ /mol heksoz	*	*

* Değer bulunamadı.

4.2.2. Niştasta İçeren Atıkların Kullanımı

Niştasta içeren materyaller hidrojen üretmek için karbonhidrat kaynağı olarak kullanılabilir potansiyeline sahiptirler ve doğada bol miktarda bulunurlar. Reaksiyon stokiyometrisine göre maksimum 553 mL hidrojen gazı yan ürün olarak asetat ile niştastanın 1 gramından üretilir. Fakat hücre sentezi için substrat kullanımından dolayı verim teorik değerden daha düşük olabilir.

24 g/L yenilebilir mısır niştastası *C. pasteurianum* tarafından substrat olarak kullanıldığı zaman, maksimum spesifik hidrojen üretim oranı 237 mL H₂/g VSS^{††}.gün olmuştur [38]. Zhang ve ark., [39] karışık bir çamur kullanarak 37°C’de 4.6 mg/L niştasta konsantrasyonu ile 480 mL H₂/g VSS.gün’lük daha yüksek spesifik bir verim elde etmiştir. *Thermoanaerobacterium* ile termofilik koşullarda çalışmak 365 mL H₂/g VSS.gün’lük üretim verimliliğini artırmamıştır [2].

4.2.3. Selüloz İçeren Atıkların Kullanımı

Selüloz bitkisel biyokütlenin esas bileşenidir. Kağıt ve gıda endüstrisi endüstriyel atıkları ve tarımsal atıklar içinde yüksek oranda bulunur. Isıl olarak parçalanmış çamur ile mezofilik şartlarda mikrokristalin selülozdan hidrojen gazı üretim potansiyeli araştırılmıştır [40]. Selüloz konsantrasyonu arttıktan sonra 12.5 g/L selüloz konsantrasyonu ile elde edilen maksimum verim

†† Uçucu askıda katı madde

(2.18 mol H₂/mol selüloz) azalmıştır. Bununla birlikte, 25 g/L selüloz konsantrasyonu en yüksek spesifik hidrojen üretim oranını (11.16 mmol/g.VSS.gün) sağlamıştır. Liu [41], selülozu 37°C'de daha yüksek bir oran ile hidrojene dönüştürebilmiştir fakat hidrojen miktarı sadece termofilik aralıkta artış göstermiştir. Bu çalışmada elde edilmiş olan maksimum hidrojen verimi, teoriksel verimin sadece %18 (102 mL/g selüloz)'idir. Verimin düşük olması selülozun kısmi parçalanmasından kaynaklanmıştır. Taguchi ve ark., [42] selülozu hidrolize etmiş ve bir *Clostridium* sp. ile fermantasyonda hidroliz işlemi sonucunda açığa çıkan ürünü kullanmıştır. Sabit kültürün 81 saatlik bir periyodu süresince, organizmalar saatte 0.92 mmol glikoz tüketmiş ve 4.10 mmol H₂ üretmiştir. Taguchi ve ark., [43] aynı kültürü saf ksiloz (odun şekeri) yada glikozdan ve Avicel selüloz yada ksiloz'un enzimatik hidroliz ürününden hidrojen üretimi için de kullanmıştır. Elde edilen bu hidroliz ürününden hidrojen verimi tüketilen substratın her gramı başına sırasıyla 19.6 ve 18.6 mmol H₂ olarak karbohidratlardan daha yüksek olmuştur [2].

4.2.4. Gıda Endüstrisi Atıkları ve Atıksularının Kullanımı

Gıda endüstrisi atıkları kentsel katı atıkların oldukça büyük miktarını oluşturur. Düzenli depolama, kompostlama ve yakma katı atık yönetimi için bilinen yaklaşımlardır. Yüksek karbonhidrat içeriği katı gıda atıklarını biyolojik hidrojen üretimi için iyi bir hammadde yapar. Gıda atıklarındaki problem karbonhidrat ve protein türlerindeki değişimler ve karışımdaki konsantrasyonudur. Her bileşen hidrojen gazı üretimi için farklı çevresel ve biyoproses koşulları gerektirir. Çizelge 10'da farklı materyaller ile elde edilen hidrojen gazı üretimleri verilmiştir.

Endüstri ve evlerden çıkan gıda atıkları yüksek seviyede karbonhidrat ve protein içerir. Günümüzde endüstriden gelen gıda atıkları çoğunlukla anaerobik olarak artılabilir. Gıda atıkları içindeki özellikle karbonhidratlı organik bileşenler anaerobik hidrojen üretimi için potansiyel bir substrat olabilir. Jayalakshmi ve ark., [44] *Clostridium acetobutylicum* ile mutfak atıklarından hidrojen üretimi için ortam sıcaklık koşullarında ve kontrol edilen sıcaklık koşullarında çalışmıştır. Bu koşullar altında elde edilen verimler sırası ile 179.59 mL/kg TS/gün ve 185.92 mL/kgTS^{**}/gün olarak bulunmuştur. Çizelge 11'de gıda atıkları ve nişasta içerikli atıklardan biyohidrojen üretim verimleri karşılaştırılmıştır [45].

Gıda endüstrisi atıksuları karbonhidratça zengin atıksulardır. Ginkel ve ark., [46] şekerleme, elma ve patates işleyen endüstriyel atıksulardan ve kentsel atıksulardan hidrojen üretimi üzerine çalışmıştır. En yüksek üretim verimi (0.21 L H₂/g KOİ) patates işleme atıksuyundan elde edilmiştir. Melas karbonhidratça zengin diğer bir substrattır ve iyi bir sakkaroz kaynağıdır. *E. aerogenes* E.82005 türü ile sürekli işletimde maksimum ve elde edilebilir hidrojen üretim oranı sırasıyla 36 ve 20 mmol H₂/L.sa olmuştur [2].

4.2.5. Atık Çamur Kullanımı

Atıksu arıtma ünitelerinden çıkan biyokatılar büyük miktarda polisakkarit ve protein içermektedir ve hidrojen eldesinde kullanılabilir. Wang ve ark., [47] biyohidrojen eldesi için hammadde olarak atık çamur kullanmışlar ve 1 g biyokatı başına 1.8 mg H₂/g kuru çamur verim almışlardır. Bu değer Huang ve ark., [48] tarafından elde edilenden (0.16 mg H₂/g kuru çamur) çok daha yüksektir. Filtrattan elde edilen verim ise 15 mg H₂/g KOİ olmuştur [47].

Wang ve ark., [49] yaptıkları başka bir çalışmada ise kg kuru çamur başına 0.9 mol H₂ verim elde etmiştir. Wang ve ark., [50]'nın yaptığı diğer bir çalışmada ise çamur ön arıtmadan geçirilmiş sonuçta hidrojen verimi artarken çözünebilir KOİ'nin de arttığı görülmüştür (0.9 mmol/g kuru çamur) [2].

** Toplam katı madde

4.2.6. Süt Endüstrisi Atıkları

Peynir ve süt endüstrisi atıksuları laktozca zengindir. Peynir altı suyu fermentasyon amacıyla substrat olarak kullanılabilen yaklaşık % 5 laktoz içerir. Laktozca zengin atıksuyu diğer ürünlere dönüştürmek için birkaç teknoloji uygulanabilmesine rağmen atıksuyun kullanımı ve ortadan kaldırılması hala süt endüstrisindeki en önemli problemlerden biridir.

Clostridium thermolacticum ile ham peynir altı suyundan hidrojen üretim olasılığını belirlemek için çalışmalar yapılmıştır. Çalışma sonucunda hidrojen üretim oranı orta asidik pH'da optimum seviyede etkilenmiştir. pH 7'de farklı seyrelme oranları ile çalışıldığında en yüksek H₂ verimi 3.0 mol H₂/mol laktoz (1.5 mol H₂/mol heksoz) olmuştur [40].

Venkata Mohan ve ark., [52] atıksu arıtımı ile birlikte süt endüstrisi atıksuyundan hidrojen üretim potansiyelini değerlendirmiştir. Hacimsel hidrojen üretim oranı 3.5 kg KOI/m³ günlük organik yükleme hızında en yüksek seviyeye ulaşmıştır (1.105 mmol H₂/m³ dak). Elde edilen maksimum substrat (KOI) giderim verimliliği ise % 64.7'dir [45].

Çizelge 10. Karanlık Fermentasyonla Farklı Atık Materyalden Biyo Hidrojen Üretim Verimleri [2]

Organizma	Karbon kaynağı	H ₂ verimi	% H ₂ içeriği
Karışık kültür	OFMSW	150 mL/g OFMSW	66
<i>Thermoanaerobacterium</i>	Gıda atığı (6 g VS/L)	1.8 mol H ₂ /mol heksoz	55
Mezofilik karışık kültür	Gıda atığı (3% VS)	0.05 mol/mol heksoz	1
Karışık kültür	Patates endüstrisi WW (21 g KOI/L)	2.8 L/L WW	60
Karışık kültür	Elma (9 g KOI/L)	0.9 L/L WW	60
Karışık kültür	Evsel WW	0.01 L/L WW	23
<i>E. aerogenes</i>	Melas (%2 sakkaroz)	1.5 mol/mol sakkaroz	60
<i>E. aerogenes</i>	Pirinç şarabı WW (36 g KOI/L)	2.14 mol/mol heksoz	53-61
<i>E. aerogenes</i>	Biyokatı	1.2 mg/g KOI	*
<i>E. aerogenes</i>	Filtrat	15 mg/g KOI	*
<i>C. butyricum</i> + <i>E. aerogenes</i>	Tatlı patates nişasta kalıntısı (0.5 %)	2.4 mol/mol glikoz	*
<i>C. butyricum</i> + <i>E. aerogenes</i>	Tatlı patates nişasta kalıntısı (2 %)	2.7 mol/mol glikoz	*

* Değer bulunamadı; OFMSW: Katı atığın organik fraksiyonu; WW: Atıksu

Çizelge 11. Gıda Atığı ve Nişasta İçerikli Atıklardan Biyohidrojen Üretim Verimlerinin Karşılaştırılması [45]

Organizma	Substrat	Çalışma Şekli	Eklentiler ^a	pH/Sıcaklık	Verim
<i>Gıda Atığı</i>					
Karışık kültür	Elma işleme atıksuyu (9 gKOL/L)	Kesikli	Var	6,0/-	0,9 L H ₂ /L ortalama (0,1 L H ₂ /g KOI)
Karışık kültür	Patates işleme atıksuyu (21 gKOL/L)	Kesikli	Var	6,0/-	2,1 L H ₂ /L ortalama (0,1 L H ₂ /g KOI)
Karışık kültür	Gıda atığı	Sürekli	Yok	6,5/35°C	0,39 L H ₂ /g KOI
Karışık kültür	Gıda atığı	Kesikli	Yok	5,6/50°C	57 ml H ₂ /g VS
<i>Nişasta bazlı atıksu</i>					
Karışık kültür	Meias	Sürekli	Yok	7,0/35°C	5,57 m ³ H ₂ /m ³ reaktör/gün
Karışık kültür	Pirinç şarabı (5 g karbonhidrat/L)	Kesikli	Var	4,5/37°C	346 ml H ₂ /g karbonhidrat
<i>Thermoanaerobacterium sp</i> karışık kültür	Nişasta atıksuyu	Kesikli	Var	6,0/55°C	92 ml H ₂ /g nişasta
<i>Sellulozik atık</i>					
<i>C. acetobutylicum</i> X9 + <i>Ethanoligenens harbinense</i> B49	Mikrokristalin selüloz	Kesikli	Var	-3/7°C	1,8 L H ₂ /L-POME
<i>Thermoanaerobacterium</i> te zengin camur	POMEb	Kesikli	Var	5,5/60°C	6,33 L H ₂ /L-POME
Karışık kültür	POME	Kesikli	Yok	5,5/60°C	4,7 L H ₂ /L-POME
Karışık kültür	POME	HRT 5 gün	Yok	5/-	0,42 L/g KOI ortalama
<i>Laktöz bazlı atıksu</i>					
<i>C. saccharoperbutylacetonicum</i> ATCC27021	Peynir altı suyu (49,2 g laktöz/L)	Kesikli	Yok	6-30°C	2,7 mol H ₂ /mol laktöz
Karışık kültür	Mandıra atığı (10,4 g KOI/L)	HRT 24 saat	Yok	6/28°C	1,105 mmol H ₂ /m ³ /dak
Karışık kültür	Peynir işleme atıksuyu (10 g KOI/L/gün)	HRT 24 saat	Yok	7,5/35-38°C	2,4 mM H ₂ /gKOI

^a Vitamin ve mineral ilavesi^b Hurma yağı fabrikası çıkış suyu

4.3. Fotofermantasyonla Hidrojen Gazı Üretimine Substrat Tipinin Etkisi

Fotosentetik bakteri ile hidrojen gazı üretiminde endüstriyel atıksular kullanılabilmesine rağmen bu kültürler karbon kaynağı olarak organik asitleri tercih eder. Çünkü endüstriden gelen renkli atıksular ışık geçirgenliğini azaltarak hidrojen gazı üretiminde problemlere yol açmaktadır. Yüksek amonyak konsantrasyonu da hidrojen verimliliğini indirgeyici nitrogenaz enzimini kısıtlayan diğer bir problemdir. Ayrıca endüstriyel atıksular içindeki yüksek organik madde içeriği (KOI) ve bazı toksik bileşiklerin varlığı (ağır metaller, fenolikler ve PAH) hidrojen gazı üretiminden önce ön artırım gerektirebilir. Çizelge 12'de foto fermentasyonla farklı biyokütlelerden elde edilen hidrojen verimleri karşılaştırılmıştır.

Ön arıtılmış şeker rafinerisi atıksuyundan (SRWW) foto biyolojik hidrojen üretimi, *R. sphaeroides* OU 001 kullanılarak bir kolon foto-biyoreaktörde çalışılmıştır [53]. %20 oranında sulandırılmış SRWW ile kesikli işletmede 32°C'de hidrojen üretim oranı 3.8 mL/L.saat olmuştur. SRWW içerisine malik asitin (20 g/L) eklenmesi üretim oranını saatte 5 mL/L'ye artırmıştır [2]. Eroğlu ve ark., [54] zeytin fabrikası atığının (OMW) yüksek oranda seyreltilmesinin (%3-4), OMW'nin yüksek organik içeriği ve koyu renginin engelleyici etkisini azaltmak için gerekli olduğunu belirtmiştir. %2 seyreltme oranında *R. sphaeroides* OU 001 ile 32°C'de yapılan çalışmada 13.9 L H₂/L atıksu ile en yüksek hidrojen üretim potansiyeline ulaşılmış ve %35 civarında KOİ giderimi gözlemlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Biyolojik yolla hidrojen üretimi konusunda detaylı bilgiler veren bu derleme yazısı, diğer fosil enerji kaynaklarıyla karşılaştırıldığında enerji verimliliği, kaynak çeşitliliği ve çevreye etkisi açısından hidrojen enerjisinin üstünlüğünü açıkça ortaya koymaktadır. Bu nedenle üretim maliyetinin düşürülerek hidrojen enerjisinin kullanımının arttırılması ve yaygınlaştırılmasının yer küremizin geleceği açısından birincil derecede önemli bir konu olduğu gözden kaçırılmamalıdır.

Bilim adamlarına göre küresel ısınmanın, çevre kirliliğinin, görüntü kirliliğinin, asit yağmurlarının, ozon tabakasının delinmesinin, iklim değişikliğinin kalıcı, yegane ve nihai çözümü hidrojen enerji sistemidir. Bu nedenle gelecekte hidrojenin, enerji kaynağı olarak bir alternatifi yoktur. Geride bıraktığımız yüzyılın ortalarından bu yana araştırılan hidrojen, en temiz, en güvenli, en performanslı ve sınırsız yakıt olarak bilinmektedir.

Biyolojik yolla hidrojen üretimi hidrojen gazı üretimi için iyi bir alternatiftir. Biyolojik yolla hidrojen üretim teknolojilerinden mevcut koşullara göre maliyet ve verimlilik açısından en uygun olanı seçilerek üretimde kullanılmalıdır. Çünkü kullanılan biyokütleye, enzim türüne, mikroorganizma türüne, ortam koşullarına, vb. göre seçilecek yöntem farklılık gösterecektir. Bu nedenle yöntemler arasında karşılaştırma yaparak herhangi bir yöntemin diğerlerine göre daha iyi olduğunun söylenmesinin yanlış olduğu açıkça ortadadır.

Ayrıca bu çalışmada üzerinde durulan ve biyohidrojen üretiminde çok önemli bir payı olan atık materyal seçimi doğrudan verimi etkileyecek bir faktördür. Bu nedenle bol miktarda ve kolay bulunabilen, ucuz, işlemler sırasında kolayca parçalanabilen ve kirliliği ortadan kaldırırken yeni bir kirlilik oluşturmayacak atık materyal seçimine özen gösterilmelidir. Böylece farklı atık materyallerden biyohidrojen üretimi ile hem atık materyalin kullanımı hem de temiz enerji kaynağının üretimi sağlanmış olur. Bu konuda atılacak adımlar ve yapılacak çalışmalar ile teknolojinin daha ileriye taşınması ve ekonomik olarak uygulanabilmesi de mümkün olacaktır.

Çizelge 12. Biyokütleden Farklı Türler İle Foto-Hidrojen Üretimi [27]

Substratlar	Türler	Üretim miktarı
Organik asitler		
Malik asit tuzu	<i>Rba. capsulatus</i>	130-168 mm ³ .sa ⁻¹ .mg dcw ^{a,-1}
Malik asit tuzu	<i>Rba. sphaeroides</i>	138-262 mm ³ .sa ⁻¹ .mg dcw ⁻¹
Laktat	<i>Rba. sphaeroides</i> RV	62 ml.sa ⁻¹ .g dcw ⁻¹
Laktat	<i>Rsp. Gunes</i>	0.6 dm ³ H ₂ .dm ³ kültür ⁻¹ .sa ⁻¹
Karışık VFA ^{§§}	<i>Rba. sphaeroides</i> NR3	1.7 dm ³ H ₂ .dm ³ kültür ⁻¹ .gün ⁻¹
Karışık VFA	<i>Rba. sphaeroides</i> RV	2.0 dm ³ H ₂ .dm ³ kültür ⁻¹ .gün ⁻¹
Aromatik asitler	<i>Rps. palustris</i> DSM 131	310 µmol H ₂ .sa ⁻¹ .g dcw ⁻¹
Şeker		
İşlenmemiş mısır	<i>Rps. gelatinosa</i> T-20	74 dm ³ .kg mısır nişastası ⁻¹
İşlenmemiş patates	<i>Rps. gelatinosa</i> T-20	1.3 ml. sa ⁻¹
İşlenmemiş manyok	<i>Rps. gelatinosa</i> T-20	0.5 ml. sa ⁻¹
Glikoz	<i>Rsp. rubrum</i> KS-301	91 ml. sa ⁻¹
Sülfür bileşikler		
Hidrojen sülfat	<i>Chromatium</i> sp. PBS 1071	6 mol sa ⁻¹ .mg dcw ⁻¹
Gıda atığı		
Yoğurt atığı	<i>Rps. rubrum</i> S-I	12-20 ml H ₂ .dm ³ kültür ⁻¹ .10 gün ⁻¹
Peynir atığı	<i>Rps. rubrum</i> S-I	8-20 ml H ₂ .dm ³ kültür ⁻¹ .10 gün ⁻¹
Şeker rafinerisi	<i>Rps. Palustris</i>	35-50 µl H ₂ .sa ⁻¹ .mg kuru hücre ⁻¹
Soya peyniri atığı	<i>Rba. sphaeroides</i> RV	12.9 ml H ₂ .ml kültür ⁻¹
Tarımsal atık		
Portakal işleme atığı	<i>Rps. sp. Miami</i> PBE2271	90 mm ³ .g dcw ⁻¹
İçki fabrikası atığı	<i>Rba. sphaeroides</i> O.U.001	0.5 m ³ .144 sa ⁻¹
Nişasta atığı	<i>Rps. sp. BHU</i> 1-4	88 µl H ₂ .sa ⁻¹ .mg dcw ⁻¹
Glikoz atığı	<i>Rps. sp. D</i>	0.5 dm ³ H ₂ .dm ³ kültür ⁻¹ .gün ⁻¹
Havyan gübresi	<i>Rps. rubrum</i> S-I	6.3 mm ³ H ₂ .sa ⁻¹ .mg kuru hücre ⁻¹
Pirinç	<i>Rps. rubrum</i> S-I	35 mm ³ H ₂ .sa ⁻¹ .mg kuru hücre ⁻¹
Organik atık su		
Kağıt işleme	<i>Rsp. Molischanim</i>	70-139 µl H ₂ .sa ⁻¹ .mg kuru hücre ⁻¹
Isıtılmış çamur	<i>Rba. sphaeroides</i> RV	0.7 dm ³ H ₂ .dm ³ kültür ⁻¹ .gün ⁻¹
Laktik fermante bitki	<i>Rba. sphaeroides</i> RV	62 ml H ₂ .g dcw ⁻¹

^a dcw: Kuru hücre ağırlığı

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Almiak M.O., Bayramoğlu F.M., “Hidrojen Enerjisi ve Ekonomisi”, IV. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresi ve Sergisi, Kocaeli, 15-16 Ekim 2009, 279-285.
- [2] Kapdan I.K., Kargi F., “Bio-hydrogen Production from Waste Materials”, Enzyme and Microbial Technology, 38, 569-582, 2006.
- [3] Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K., “An Overview of Hydrogen Production from Biomass”, Fuel Processing Technology, 87, 461-472, 2006.
- [4] Demirbas A., “Biohydrogen for Future Engine Fuel Demands”, Springer-Verlag London Limited, 2009, 275 s.
- [5] Şahin M., “Hidrojen Enerjisi Teknolojileri”, UHK 2006 Özel Baskısı.
- [6] Yalçın A.H., “Nükleer Enerji ile Hidrojen Üretimi ve Küresel Isınmaya Etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, G.Ü., 2006.
- [7] Bahadır T., “Yenilenebilir Enerji Kaynakları Kapsamında Biyolojik Hidrojen Üretimi” Doktora Semineri, Fen Bilimleri Enstitüsü, O.M.Ü., 2009.

^{§§} Uçucu yağ asidi

- [8] Kotay S.M., Das D., "Biohydrogen as a Renewable Energy Resource- Prospects and Potentials", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 258-263, 2008.
- [9] Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y., "An Overview of Hydrogen Production Technologies", *Catalysis Today*, 139, 244-260, 2009.
- [10] Levin B.D., Chahine R., "Challenges for Renewable Hydrogen Production from Biomass", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 4962-4969, 2010.
- [11] Kalinci Y., Hepbasli A., Dincer I., "Biomass-Based Hydrogen Production: A Review and Analysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8799-8817, 2009.
- [12] Jalan R.K., Srivastava V.K., "Studies on Pyrolysis of a Single Biomass Cylindrical Pellet- Kinetic and Heat Transfer Effects", *Energy Conversion and Management*, 40, 467-494, 1999.
- [13] Available from: http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review04/hpd_p7_evans.pdf [accessed May 21, 2010].
- [14] Garcia-Ibanez P., Cabanillas A., Sanchez J.M., "Gasification of Leached Orujillo (olive oil waste) in a Pilot Plant Circulating Fluidized Bed Reactor", Preliminary results, *Biomass and Bioenergy*, 27, 183-194, 2004.
- [15] Levin D.B., Pitt L., Love M., "Biohydrogen Production: Prospects and Limitations to Practical Application", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 173-185, 2004.
- [16] Troshina O., Serebryakova L., Sheremetieva M., Lindblad P., "Production of H₂ by the Unicellular Cyanobacterium *Gloeocapsa Alpicola* CALU 743 during Fermentation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1283-1289, 2002.
- [17] Nath K., Das D., "Improvement of Fermentative Hydrogen Production: Various Approaches", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65, 520-529, 2004.
- [18] Sørensen B., "Hydrogen and Fuel Cells Emerging Technologies and Applications", Elsevier Academic Press, New York, 2005, 450 s.
- [19] Levin D.B., Pitt L., Love M., "Biohydrogen Production: Prospects and Limitations to Practical Application", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 173-185, 2004.
- [20] Kovács K.L., Maróti G., Rákhely, G., "A novel Approach for Biohydrogen Production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1460-1468, 2006.
- [21] Fedorov A.S., Tsygankov A.A., Rao K.K., Hall D.O., "Hydrogen Photoproduction by *Rhodobacter sphaeroides* Immobilised on Polyurethane Foam", *Biotechnology Letters*, 20, 1007-1009, 1998.
- [22] Tsygankov A.A., Fedorov A.S., Laurinavichene, T.V., Gogotov I.N., Rao K.K., Hall D.O., "Actual and Potential Rates of Hydrogen Photoproduction by Continuous Culture of the Purple Non-Sulphur Bacterium *Rhodobacter Capsulatus*", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 49, 102-107, 1998.
- [23] Zhu H., Suzuki T., Tsygankov A.A., Asada Y., Miyake J., "Hydrogen Production from Tofu Wastewater by *Rhodobacter sphaeroides* Immobilized in Agar Gels", *International Journal of Hydrogen Energy*, 24, 305-310, 1999.
- [24] Yetis M., Gunduz U., Eroglu I., Yucel M., Turker L., "Photoproduction of Hydrogen from Sugar Refinery Wastewater by *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 1035-1041, 2000.
- [25] Soboh B., Linder D., Hedderich R., "Purification and Catalytic Properties of a CO-oxidizing: H₂-Evolving Enzyme Complex from *Carboxydotherrmus Hydrogenofmans*", *Europe Journal of Biochemistry*, 269, 5712-5721, 2002.
- [26] Ensign S.A., Ludden P.W., "Characterization of the CO oxidation/H₂ Evolution System of *Rhodospirillum rubrum*. Role of a 22-kDa Iron-Sulfur Protein in Mediating Electron Transfer Between Carbon Monoxide Dehydrogenase and Hydrogenase", *Journal of Biological Chemistry*, 266, 27, 18395-18403, 1991.
- [27] Miyake J., Matsunaga T., Pietro A.S., "Biohydrogen II An Approach to Environmentally Acceptable Technology", PERGAMON, 2001, s 41-49.

- [28] Argun H., Kargı F., Kapdan I.K., Oztekin R., "Nişasta İçeren Zirai Atıklardan Fermantasyon ile Biyolojik Hidrojen Gazı Üretimi". 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İzmir, 24-27 Ekim, 2007, 435-442.
- [29] Fang H.H.P., Liu H., "Effect of pH on Hydrogen Production from Glucose by Mixed Culture", *Bioresource Technology*, 82, 87-93, 2002.
- [30] Lin C.Y., Chang R.C., "Fermentative Hydrogen Production at Ambient Temperature", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 715-720, 2004.
- [31] Chen C.C., Lin C.Y., "Using Sucrose as a Substrate in an Anaerobic Hydrogen Producing Reactor", *Advances in Environmental Research*, 7, 695-699, 2003.
- [32] Chen C.C., Lin C.Y., Chang J.S., "Kinetics of Hydrogen Production with Continuous Anaerobic Cultures Utilizing Sucrose as Limiting Substrate", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57, 56-64, 2001.
- [33] Chang F.Y., Lin C.Y., "Biohydrogen Production Using an Up-flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 33-39, 2004.
- [34] Chen C.C., Lin C.Y., "Using Sewage Sludge as Seed in an Anaerobic Hydrogen Producing Reactor", In: *Proceedings 25th Wastewater Treatment Technology Conference*, December 1-2 December 2000, 368-372.
- [35] Lin C.Y., Lay C.H., "Carbon/nitrogen Ratio Effect on Fermentative Hydrogen Production by Mixed Microflora", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 41-45, 2004.
- [36] Khanal S.K., Chen W.H., Li L., Sung S., "Biological Hydrogen Production: Effects of pH and Intermediate Products", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1123-1131, 2004.
- [37] Collet C., Adler N., Schwitzgu'ebel J.P., P'eringer P., "Hydrogen Production by *Clostridium thermolacticum* during Continuous Fermentation of Lactose", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1479-1485, 2004.
- [38] Liu G., Shen J., "Effects of Culture Medium and Medium Conditions on Hydrogen Production from Starch Using Anaerobic Bacteria", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 98, 251-256, 2004.
- [39] Zhang T., Liu H, Fang H.H.P., "Biohydrogen Production from Starch in Wastewater under Thermophilic Conditions", *Journal of Environmental Management*, 69, 149-156, 2003.
- [40] Lay J.J., "Biohydrogen Generation by Mesophilic Anaerobic Fermentation of Microcrystalline Cellulose", *Biotechnology and Bioengineering*, 74, 281-287, 2001.
- [41] Liu H., Zhang T., Fang H.P.P., "Thermophilic H₂ Production from Cellulose Containing Wastewater", *Biotechnology Letters*, 25, 365-369, 2003.
- [42] Taguchi F., Yamada K., Hasegawa K., Saito-Taki T., Hara K., "Continuous Hydrogen production by *Clostridium sp.* Strain no. 2 from Cellulose Hydrolysate in an Aqueous Two-Phase System", *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 82, 180-183, 1996.
- [43] Taguchi F., Mizukami N., Yamada K., Hasegawa K., Saito-Taki T., "Direct Conversion of Cellulosic Materials to Hydrogen by *Clostridium sp.* Strain no. 2", *Enzyme and Microbial Technology*, 17, 147-150, 1995.
- [44] Jayalakshmi S., Joseph K., Sukumaran V., "Biohydrogen Production from Kitchen Waste", *International Journal of Environment and Waste Management*, Vol. 2, No. 1/2, 75-83, 2008.
- [45] Chong M.L., Sabaratnam V., Shirai Y., Hassana M.A., "Biohydrogen Production from Biomass and Industrial Wastes by Dark Fermentation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3277-3287, 2009.
- [46] Ginkel S.W.V., Oh S.E., Logan B.E., "Biohydrogen Production from Food Processing and Domestic Wastewaters", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1535-1542, 2005.

- [47] Wang C.C., Chang C.W., Chu C.P., Lee D.J., Chang B.V., Liao C.S., et al., "Using Filtrate of Waste Biosolids to Effectively Produce Biohydrogen by Anaerobic Fermentation", *Water Research*, 37, 2789–2793, 2003.
- [48] Huang C.H., Lin H.Y., Tsai Y.Y., Hsie Y.K., "The Preliminary Studies of Hydrogen Production from Anaerobic Digestion with Different Substrates and Cultivations", The 25th Wastewater Technology Conference, Yunlin, Taiwan, 2000 (in Chinese).
- [49] Wang C.C., Chang C.W., Chu C.P., Lee D.J., Chang B.V., Liao C.S., "Efficient Production of Hydrogen from Wastewater Sludge", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79, 426–427, 2004.
- [50] Wang C.C., Chang C.W., Chu C.P., Lee D.J., Chang B.V., Liao C.S., "Producing Hydrogen from Wastewater Sludge by *Clostridium bifermentans*", *Journal of Biotechnology*, 102, 83–92, 2003.
- [51] Collet C., Adler N., Schwitzgu'ebel J.P., P'eringer P., "Hydrogen Production by *Clostridium thermolacticum* during Continuous Fermentation of Lactose", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1479–1485, 2004.
- [52] Venkata Mohan S., Lalit Babu V., Sarma P.N., "Anaerobic Biohydrogen Production from Dairy Wastewater Treatment in Sequencing Batch Reactor (AnSBR): Effect of Organic Loading Rate", *Enzyme and Microbial Technology*, 41, 506–515, 2007.
- [53] Yetis M., Gündüz U., Eroğlu İ., Yücel M., Türker L., "Photoproduction of Hydrogen from Sugar Refinery Wastewater by *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 1035–1041, 2000.
- [54] Eroğlu E., Gündüz U., Yücel M., Türker L., Eroğlu I., "Photobiological Hydrogen Production from Olive mill Wastewater as Sole Substrate Sources", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 163–171, 2004.