

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ TEKNOLOJİSİ İLE SIZINTI SUYUNDAN
ELEKTRİK ENERJİSİ ÜRETİMİ**

AFŞIN YUSUF ÇETİNKAYA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. BESTAMİN ÖZKAYA**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROBİYAL YAKIT HÜCREŞİ TEKNOLOJİSİ İLE SIZINTI SUYUNDAN ELEKTRİK ENERJİSİ ÜRETİMİ Afşın Yusuf ÇETİNKAYA tarafından hazırlanan tez çalışması tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Güleda ENGİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Vedat UYAK
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma TUBİTAK' ın 109Y269 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince beni her konuda destekleyen sıkıntılarımı paylaşılabildiğim tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA'ya

Bilgi ve tecrübelerinden her zaman istifade ettiğim, tavsiyeleriyle yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Doğan KARADAĞ'a

Çalışmamın yürütülmesi sırasında gösterdiği katkı ve özveri sebebiyle Sayın Hocam Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI'ya şükranlarımı sunarım.

Tez yazım aşamasında yardımını esirgemeyen Arda KARLUVALİ ve Emre Oğuz KÖROĞLU'na şükranlarımı sunarım.

Bu günlere gelmemde maddi ve manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen ve yalnız bırakmayan babam Cemil ÇETİNKAYA'ya ve annem Fadimana ÇETİNKAYA'ya en içten şükranlarımı sunarım.

Haziran 2013

Afşın Yusuf ÇETİNKAYA

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET xii	
ABSTRACT	xiv
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Orijinal katkı	2
BÖLÜM 2.....	3
KATI ATIK DÜZENLİ DEPOLAMA SAHASI VE SIZINTI SUYU OLUŞUMU	3
2.1 Katı Atıklar	3
2.2 Katı Atık Depolama Sahası	5
2.3 Katı Atık Düzenli Depolama Alanlarında Sızıntı Suyu Oluşumu	6
2.3.1 Sızıntı Suyu Karakterizasyonu	9
2.4 Sızıntı Suyu Arıtımı	12
2.5 Sızıntı Sularının Çevresel Etkileri	13
2.6 Membran ile Arıtım	13
2.6.1 Fiziko-kimyasal Arıtım	20
BÖLÜM 3.....	23
MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ TEKNOLOJİLERİ	23
3.1 Çalışma Prensibi	23
3.1.1 MYH'nin Tarihsel Gelişimi.....	26
3.2 Yakıt Hücreleri ve Çevresel Etkileri	27
3.3 Biyolojik Mekanizma	29

3.3.1	Bakteriyel Piller (Nanowire) ile Doğrudan Transfer	29
3.4	Sitokromlar ile Hücre Yüzeyinden Doğrudan Transfer.....	30
3.5	Medyatörler İle Transfer	31
3.6	Voltaj ve Güç Üretimi	31
3.6.1	Voltaj Üretimi.....	31
3.6.2	Güç Üretimi.....	33
3.6.3	Enerji.....	34
3.7	MYH'lerde Kullanılan Malzemeler	34
3.7.1	Anot Malzemeleri.....	34
3.7.2	Membran	37
3.8	MYH Tipleri	39
3.8.1	İki Bölmeli MYH.....	39
3.8.2	Tek Bölmeli MYH.....	40
3.8.3	Diğer MYH Tipleri	41
3.9	MYH'lerde Elektrik Üretimini Etkileyen Faktörler.....	41
3.10	MYH ile Yapılan Önceki Çalışmalar.....	43
BÖLÜM 4		50
MATERYAL VE METOT		50
4.1	Oda Yeri Katı Atık Düzenli Depolama Sahası	50
4.2	Analizler	54
4.2.1	Moleküler Teknikler	54
4.2.2	Nükleik Asit Ekstraksiyonu.....	55
4.2.3	Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PCR).....	56
4.2.4	Denatüre Gradyan Jel Elektrophorezi (DGGE).....	56
4.2.5	DNA Dizi Analizi.....	57
4.2.6	Filojenik Ağaç	57
4.3	Sızıntı Suyu Karakterizasyonu	57
4.4	MYH Reaktörü ve Ölçüm Sistemi	58
4.4.1	Ti-TiO ₂ Elektrot.....	62
4.5	Membran Özellikleri.....	62
4.6	Membran Analizi	63
4.6.1	FTIR Analizi.....	63
4.6.2	SEM Analizi	63
BÖLÜM 5		64
DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER		64
5.1	MYH'lerin Devreye Alınması	64
5.2	Genç ve Yaşlı Sızıntı Suyu İle Yapılan Çalışmalar.....	66
5.3	Sızıntı Suyu Karakterizasyon Çalışmaları	67
5.4	Sızıntı Suyu İle Beslenen Reaktörlerde Elektrik Akımı Üretimi	68
5.4.1	Sürekli Beslemeli MYH Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	79
5.4.2	Genç ve Yaşlı Sızıntı Suyunda Sülfat Değişiminin İncelenmesi	80
5.5	Sızıntı Sularında Mikrobiyal Komünite'de Değişiklik.....	82
5.5.1	Yaşlı Sızıntı Suyunda Mikrobiyal Komünite'de Değişiklik	84

5.5.2 Genç Sızıntı Suyunda Mikrobiyal Komünite’de Değişiklik	89
5.6 Membran Analiz Sonuçları.....	93
5.6.1 SEM Sonuçları	95
BÖLÜM 6.....	97
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ.....	106

SİMGE LİSTESİ

q	Elektriksel yük
n	Elektron sayısı
F	Faraday sabiti
ΔG_r	Kritik oran
ΔG_r^o	Standart koşullarda Gibbs serbest enerjisi
R	İdeal gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık
Π	Reaksiyon katsayısı
ÇO	Çözünmüş Oksijen
E_{emk}	Elektromotor kuvvet
E_{emk}^o	Standart koşullarda elektromotor kuvvet
E_{an}	Anot tepkimesinin elektromotor kuvveti
E_{an}^o	Standart koşullarda anot tepkimesinin elektromotor kuvveti
E_{kat}	Katot tepkimesinin elektromotor kuvveti
E_{kat}^o	Standart koşullarda katot tepkimesinin elektromotor kuvveti (V)
E_{MYH}	Mikrobiyal yakıt hücresi gerilimi
E_{MYH}^o	Standart koşullarda mikrobiyal yakıt hücresi gerilimi
$R_{dış}$	Dış direnç / devredeki yük
$R_{iç}$	İç direnç
I	Akım
P	Elektriksel güç
A_{an}	Anot elektrotun yüzey alanı
A_{kat}	Katot elektrotun yüzey alanı
P_{an}	Anot alanına göre normalize edilmiş elektriksel güç
P_{kat}	Katot alanına göre normalize edilmiş elektriksel güç
PCR	Polimeraz Zincir Reaksiyonu
TKN	Toplam Kjeldahl Azotu
TN	Toplam Azot
TOK	Toplam Organik Karbon

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
AÇ	Anaerobik Çürütme
ADG	Açık Devre Gerilimi
DV	Döngüsel Voltametri
EAB	Elektrokimyasal olarak aktif bakteri
EES	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	Titreşim Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
KOİ	Kimyasal Oksijen İstemi
LOI	Kızdırma Kaybı (Loss on Ignition)
MYH	Mikrobiyal Yakıt Hücresi
NHE	Normal Hidrojen Elektrotu
PDM	Proton Değişim Membranı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TOK	Toplam Organik Karbon
UKM	Uçucu Katı Madde
UYA	Uçucu Yağ Asitleri

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Düzenli depolama alanı ile ilgili birimler [12]5
Şekil 2.2	Sızıntı suyu arıtma tesisi akım Şeması [15]8
Şekil 3.1	Basit bir MYH Sistemi [3]24
Şekil 3.2	MYH ile ilgili çıkmış makale sayısı [37]27
Şekil 3.3	Havalı katot [5]41
Şekil 4.1	Odayeri googlemap görüntüsü [15]52
Şekil 4.2	Odayeri sızıntı suyu arıtma tesisi genel görüntüsü [15]53
Şekil 4.3	Moleküler analiz yöntemlerinin uygulama akış şeması [76]55
Şekil 4.4	PCR döngüsü [48]56
Şekil 4.5	MYH sistemi59
Şekil 4.6	Dijital Multimetre (Fluke-8846)59
Şekil 4.7	Voltaj Ölçüm Sistemi60
Şekil 5.1	MYH Sistemi64
Şekil 5.2	Genç (a) ve yaşlı (b) çöp suyu ile beslenen reaktörlerde işletme şartları ...69
Şekil 5.3	Genç çöp suyu ile beslenen reaktörlerde üretilen voltaj değerleri71
Şekil 5.4	Yaşlı çöp suyu ile beslenen MYH reaktörlerinde voltaj değerleri73
Şekil 5.5	Yaşlı (a) ve genç (b) çöp suyu ile beslenen reaktörlerde KOİ giderimi.....75
Şekil 5.6	Genç (a) ve yaşlı (b) çöp suyu ile beslenen reaktörlerde organik yükle akım yoğunluğunun değişimi77
Şekil 5.7	Genç (a) ve yaşlı (b) çöp suyu ile beslenen reaktörlerde kolombik verimler78
Şekil 5.8	Genç sızıntı suyunda sülfat değişiminin incelenmesi.....81
Şekil 5.9	Yaşlı sızıntı suyunda farklı işletme koşullarında DGGE şartları87
Şekil 5.10	Genç sızıntı suyu ile beslenen MYH reaktörlerinde DGGE Bantları91
Şekil 5.11	Kullanılmış membran görüntüsü94
Şekil 5.12	FTIR sonuçları95
Şekil 5.13	SEM sonuçları.....96

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Belediye sayısı ve katı atık miktarı (2001 – 2010) [10]	4
Çizelge 2.2	Sızıntı suyu tipleri	10
Çizelge 2.3	Sızıntı suyu bileşenlerinin depo yaşına bağlı değişimi [21]	11
Çizelge 4.1	Fluke-8846 Dijital Multimetrenin teknik özellikleri [50]	61
Çizelge 4.2	CMI-7000 membranına ait teknik özellikler [51]	62
Çizelge 5.1	Genç ve yaşlı sızıntı sularının analiz sonuçları	68
Çizelge 5.2	Genç sızıntı suyunda pH'ın akım yoğunluğuna etkisi	83
Çizelge 5.3	Yaşlı sızıntı suyunda pH'ın akım yoğunluğuna etkisi	83
Çizelge 5.4	DGGE Akmilat Jel Görüntüsünde kuyuları temsil eden numuneler	87
Çizelge 5.5	Yaşlı sızıntı suyu ile işletilen reaktörde baskın türler	89
Çizelge 5.6	Genç sızıntı suyunda DGGE akmilat jel görüntüsü	92
Çizelge 5.7	Genç sızıntı suyu ile beslenen reaktörde baskın türler	94

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ İLE SIZINTI SUYUNDAN ELEKTRİK ENERJİSİ ÜRETİMİ

Afşın Yusuf ÇETİNKAYA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bestamin ÖZKAYA

Günümüzde, tüm dünyada ve ülkemizde hızla gelişen teknoloji ile birlikte artan enerji ihtiyacı son yıllarda doğal enerji kaynaklarının hızla tükenmesine neden olmuş ve bu sorun bilim dünyasının yönünü alternatif enerji kaynaklarına çevirmiştir. Bu alternatif enerji kaynaklarından biri de Mikrobiyal Yakıt Hücresi (MYH)'dir.

Tez çalışması kapsamında iki farklı sızıntı suyunun kullanıldığı Mikrobiyal Yakıt Hücreleri devreye alınarak bu sistemin elektrik enerjisi üretimi kapasitesi incelenmiştir. Moleküler teknikler kullanılarak MYH'lerdeki tür profili incelenmiştir. MYH sisteminde kullanılan membranların FTIR ve SEM sonuçlarına bakılarak membran yüzeyindeki birikmeler araştırılmıştır.

Genç sızıntı suyu ile kurulan reaktörde işletme şartları değiştirilerek farklı hidrolik bekletme sürelerinde ve farklı KOİ oranlarında çalışmalar yapılmıştır. Maksimum akım yoğunluğu 11 A/m^2 ve maksimum güç yoğunluğu 900 mV/m^2 bulunmuştur. Yaşlı sızıntı suyu ile kurulan reaktörde işletme şartları değiştirilerek farklı hidrolik bekletme sürelerinde ve farklı KOİ oranlarında çalışmalar yapılmıştır. Optimum koşullarda maksimum akım yoğunluğu 6 A/m^2 bulunmuştur. MYH'lerdeki yaşlı sızıntı suyunda tür profilinin belirlenmesi için yapılan moleküler analizler sonucunda sistemde *Uncultured Geobacter sp.*, *Uncultured Clostridium sp.* ve *Uncultured Clostridiales bacterium clone*, *Uncultured Pseudomonas* ve *Uncultured Geobacter sp.* tüm hidrolik bekletme

sürelerinde ve biyofilm'de görülmektedir. MYH'lerdeki genç sızıntı suyundaki tür profilinin belirlenmesi için yapılan moleküler analizler sonucunda sistemde genç sızıntı suyu ile beslenen reaktörlerde türleri temsil eden mikroorganizma sınıflarının önemli bir yüzdesinin *Firmicutes* ailesine ait türlerden *Deltaproteobakter*, *Gamaproteobakter*, ailesine mensup türlerden olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında az bir oranda *Betaproteobakter* ve *Epsilonproteobakter* grubu bakterilerin de MYH reaktöründeki gruplardan olduğu belirlenmiştir. Membran yüzeyindeki birikimleri gözlemleyebilmek için FTIR analizi yapılmıştır. SEM analizi yapılarak şartlı membran ile diğer membranların yüzeyleri arasında çok büyük farklılıklar olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sızıntı Suyu Arıtımı, Mikrobiyal Yakıt Hücresi, Tür tayini

**ELECTRICITY GENERATION FROM YOUNG LANDFILL LEACHATE IN A
MICROBIAL FUEL CELL**

Afşın Yusuf ÇETİNKAYA

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Bestamin ÖZKAYA

In recent years, rapidly growing technology and increased energy needs have caused the depletion of natural energy resources all over the world. Due to depletion of natural resources, scientific researches are focused on alternative energy. One of these alternative energy sources is Microbial Fuel Cell (MFC).

In this study, two different leachate samples used in Microbial Fuel Cells. An electricity generation capacity of the system and community structure were investigated. Species profile in MFC's was studied by applying molecular techniques. Accumulation on membrane surface used in MFC system was analyzed by the determination of FTIR and SEM results.

The reactor was built with young leachate. Studies were conducted in different organic loading rate (OLR) and hydraulic retention time (HRT) while working conditions of reactor was changed. Maximum current density and maximum power density were found as 11 A/m^2 and 900 mV/m^2 . The reactor then was built with old leachate. Studies were conducted in different organic loading rate (OLR) and hydraulic retention time (HRT). Maximum current density was determined as 6 A/m^2 in optimum conditions. In the molecular analyze result to determine old landfill leachate species profile in MFC's. *Uncultured Geobacter sp.*, *Uncultured Clostridium sp.* ve *Uncultured Clostridiales bacterium clone*, *Uncultured Pseudomonas* ve *Uncultured Geobacter*

observed in all of the hydraulic retention times and biofilm. To determine the profile of the young landfill leachate as a result of the molecular analysis, *Deltaproteobakter*, *Gamaproteobakter* were determined to be species belonging to the family. Besides, at a percentage of bacteria reactor *Betaproteobacteria* group and *epsilon proteobacteria* groups, respectively. FTIR analysis was carried out to observe the membrane surface accumulations. SEM analysis of membrane and other membranes conditional concluded that very large differences between the surfaces.

Key words: Landfill leachate treatment, Microbial Fuel Cells, Species identification

1.1 Literatür Özeti

Enerji İhtiyacının gün geçtikçe arttığı dünyamızda fosil yakıtlarının gelecekte küresel endüstrinin ihtiyaçlarını karşılamayacağı aşikardır. Bu sebeple rüzgar enerjisi, güneş enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarına yönelilmiştir. Günümüzde, tüm dünyada ve ülkemizde hızla gelişen teknoloji ile birlikte artan enerji ihtiyacı son yıllarda doğal enerji kaynaklarının hızla tükenmesine neden olmuş ve bu sorun bilim dünyasının yönünü alternatif enerji kaynaklarına çevirmiştir. Bu alternatif enerji kaynaklarından biri de Mikrobiyal Yakıt Hücresi (MYH)'dir. Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MYH) ile yapılan çalışmalar 1990'lı yılların başında artmıştır. MYH atık sudan hem elektrik enerjisi üreten hemde atıksuyu arıtan bir sistemdir. Konvansiyonel arıtma üniteleri ile karşılaştırıldığında anaerobik bir sistem olduğundan daha az çamur üretimi görülmektedir. MYH'nin fosil yakıtlar ile farkı daha temiz, yenilenebilir ve sıfır kirletici olmasıdır [1]. MYH elektrokimyasal aktiviteye sahip bakterilerin katalitik reaksiyonu ile kimyasal enerjiyi, herhangi bir ara taşıyıcıya dönüştürmeden doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal sistemlerdir [2]. MYH atıksu arıtmada yeni bir yaklaşım olarak doğrudan biyokimyasal enerji ile mikroplardan elektrik enerjisi üretimi esasına dayanır [3,4]. Klasik MYH anot ve katot bölmeden oluşan iki bölmeli bir sistemdir. Anot bölmede elektronlar ve protonlar organik maddelerin anaerobik oksidasyonu sonucu üretilir [4]. Katota geçen elektronlar bir dış devre aracılığıyla ölçülür ve protonlar katota katyon değiştirici membran ile transfer edilir. Katot kısmında oksidant olarak O_2 ve potasyum ferri siyanür kullanılabilir [5]. MYH

performansı çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar mikrobiyal aktivite, yüzey tipi ve konsantrasyonu, anot ve katot bölmelerde kullanılan malzemelerdir [6,7]. Substrat tipi ve konsantrasyonu MYH’de mikrobiyal çeşitliliği ve performansı etkiler. Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH), mikroorganizmaların metabolik faaliyetleriyle biyokütlenin doğrudan elektrik enerjisine dönüştüğü biyoelektrokimyasal sistemlerin başında gelmektedir. Bu bakımdan, MYH’ler gelecek vaat eden bir teknolojidir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, iki farklı sızıntı suyundan farklı hidrolik bekleme sürelerinde ve farklı KOİ’lerde atıksuyun mikrobiyal yakıt hücrelerinde elektrik üretim performanslarını incelemektir. Sistemde çalışma süresince etkin olan türlerin dağılımı da yeni moleküler teknikler ile izlenmiştir. Tez kapsamında ilk olarak çalışmada kullanılan sızıntı sularından bahsedilmiştir. Ardından mikrobiyal yakıt hücrelerinin genel mekanizması, çalışma prensibi, MYH’de elektrik üretimini etkileyen biyolojik ve elektriksel faktörler anlatılmıştır. Çalışmanın “Sonuçlar ve Değerlendirmeler” bölümü; (1) Reaktörlerin devreye alınması (2) Farklı hidrolik bekletme sürelerinde genç ve yaşlı sızıntı sularının MYH’lerde akım, voltaj, güç ve potansiyel farkların çevrimiçi kaydetme özelliğine sahip bir sistem yardımıyla bilgisayara aktarıldığı sonuçların değerlendirilmesi; (3) Farklı KOİ oranlarında MYH’lerde akım, voltaj, güç ve potansiyel farkların çevrimiçi kaydetme özelliğine sahip bir sistem yardımıyla bilgisayara aktarıldığı sonuçların değerlendirilmesi (4) Polimeraz zincir reaksiyonu (PCR), Denature gradyan jel elektroforezi (DGGE) yöntemleri ile MYH’deki tür profilinin incelenmesi ve değerlendirilmesi bölümlerinden oluşmaktadır.

1.3 Orijinal katkı

Bu çalışma kapsamında iki farklı sızıntı suyu ile beslenen MYH’ler bulunmuş Optimum HRT süresi, OLR’ler belirlenmiş, Tür tayini yaparak baskın mikroorganizma türleri belirlenmiş, FTIR ve SEM yapılarak literatüre önemli katkılar sağlanacaktır.

KATI ATIK DÜZENLİ DEPOLAMA SAHASI VE SIZINTI SUYU OLUŞUMU

2.1 Katı Atıklar

Katı Atık kavramını kısaca “Üreticisi tarafından atılmak istenen ve toplumun huzuru ile özellikle çevrenin korunması bakımından, düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken katı maddeleri ve arıtma çamurunu (iri katı atık, evsel katı atık) ifade eder” şeklinde açıklanabilir [8].

Katı atıkları kısaca;

- Evsel katı atıklar (çöp)
- İri katı atıklar
- Arıtma çamuru
- Özel Atıklar (tıbbi atık, yakma tesisi külleri gibi)
- Sokak süprüntüleri
- İnşaat ve hafriyat atıkları
- Endüstriyel ve ticari evsel katı atıklar olarak sınıflandırılabilir [9].

Ülkemizde Katı Atıklarla İlgili Çeşitli İstatistik Verileri

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) tarafından belediye yerleşimi olan merkezlerde üretilen katı atıklara ilişkin istatistiksel veriler toplanmaktadır. TÜİK verilerine göre ülkemizde 2001 – 2010 yılları arasında bulunan belediye sayısı ve üretilen katı atık miktarları Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Belediye sayısı ve katı atık miktarı (2001 – 2010) [10]

Yıl	Belediye Sayısı	Katı Atık Miktarı (ton/yıl)
2001	2.921	25 133 696
2002	2.984	25 373 133
2003	3.018	26 117 539
2004	3.028	25 013 521
2006	3.115	25 279 971
2008	3.225	24 360 863
2010	2.950	25 276 698

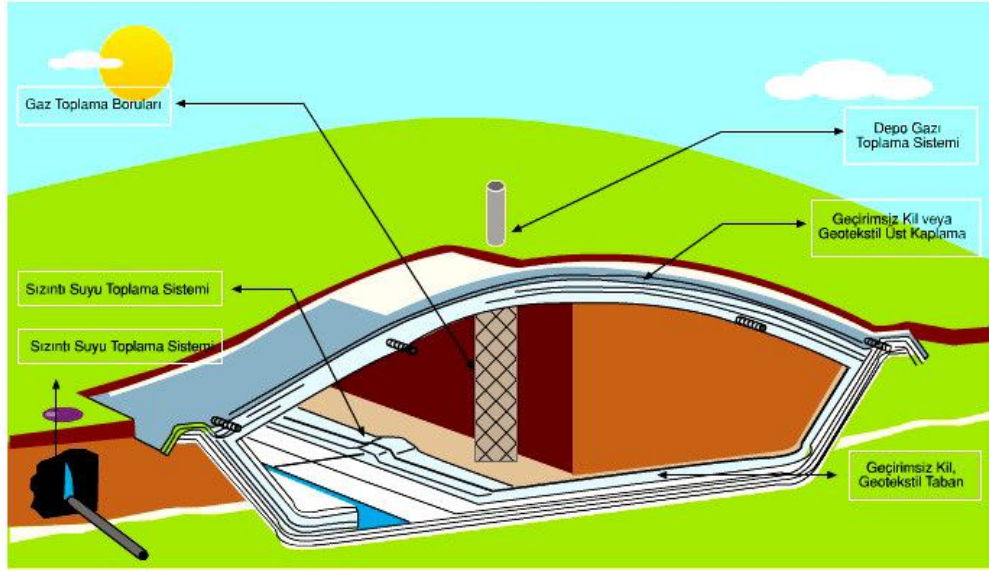
Ülkemizde geri dönüşüm ile yeni bir hammadde kaynağı elde edildiği bilincinin gelişmesi sonucu 2008 yılındaki düşüşün olduğu kabul edilmektedir. Geri dönüşüm işlemlerinin daha bilinçli bir şekilde yapılması ile düzenli depolama sahalarına gidecek atık miktarlarında azalma olacaktır ve sahanın faydalı kullanım ömrü uzaltılacaktır. Bu durum sızıntı suyu oluşumunu ve karakterini de olumlu yönde etkileyecektir.

TÜİK verilerine göre İstanbul’da 2001 – 2010 yılları arasında üretilen katı atık miktarları Çizelge 2.1’de görülmektedir.

Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere İstanbul’da 2010 yılında toplanan katı atık miktarı Türkiye genelinde toplanan katı atık miktarının yaklaşık % 28’ini oluşturmaktadır. Ayrıca, Türkiye genelinde kişi başı günlük katı atık üretim miktarının, İstanbul’a ait günlük kişi başı üretim miktarına eşit olduğu ve bu verinin 1.15 kg/kişi.gün olduğu görülmektedir.

2.2 Katı Atık Depolama Sahası

Katı atık düzenli depolama sahaları, atıkların çeşitli biyokimyasal reaksiyonlar sonucu ayrışması ile gaz ve sızıntı suyunun olduğu biyokimyasal reaktörler olarak da açıklanabilir. Biyokimyasal reaksiyonlar sonucu organik ve inorganik maddeler ayrışabilmektedir. Çöp depo sahalarında biyodegradasyona uğrayan organik maddeler ile inorganik maddeler yer almaktadır [11].



Şekil 2.1 Düzenli depolama alanı ile ilgili birimler [12]

Katı atıkların ihtiva ettiği su, biyokimyasal bozunmalar sonucu ortaya çıkmaktadır ve böylece sızıntı suları oluşmaktadır. Bu sızıntı suları depolama sahası tabanına kadar katı atıklar arasından süzülerek ulaşmaktadır. Sızıntı suyunun karakteri katı atıkların içeriğine bağlı olarak değişim göstermektedir [13]. Depolama sahası tabanına süzülerek ulaşan sızıntı suları depo tabanında bulunan drenaj boruları ile toplanmaktadır ve toplanan sızıntı suları deşarj kriterlerini sağlayacak şekilde kurulan arıtma tesisine iletilmektedir. Hızla artan insan nüfusu, buna bağlı olarak ekonomik koşullar, yoğun teknoloji kullanılması çevre tahribatını hızlandırmaktadır. Çevre kirlenmesi toprağı, hava ve suyu tehdit etmektedir. Çevrenin kirlenmesi demek, insan yaşaması için gerekli ortamın bozulması demektir. Ekonomik avantajları nedeniyle katı atıkların bertaraf edilmesinde uygulanan en yaygın yöntem düzenli depolamadır. Düzenli depo sahalarının inşaa edilmesindeki amaç; yeraltı ve yüzey sularının kalitesinin korunması, hava kalitesinin korunması ve gaz toplama amaçlı sistemler ile enerji kazanma, depo

sahasının etkili ve uzun süreli kullanımı ve depolama sona erdiğinde sahanın değerlendirilmesidir. İstanbul'da Belediye (Eysel) Atıklarının bertaraf edildiği biri Avrupa Yakasında diğeri Anadolu Yakasında olmak üzere iki adet II. Sınıf Düzenli Depolama Tesisleri bulunmaktadır. Odayeri ve Kömürcüoda II. Sınıf Düzenli Depolama Tesisleri 1995 yılında inşaat çalışmaları tamamlanarak işletmeye alınmıştır [15]. Örnek bir düzenli depolama sahasının görünümü Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

II. Sınıf Düzenli depolama tesislerine Avrupa yakasında bulunan 4 adet, Anadolu Yakasında bulunan 3 adet aktarma istasyonlarından gelen evsel (belediye) atıkları bertaraf edilmektedir. İstanbul genelinde yaklaşık 14000 ton çöp toplanmaktadır. Bunun 9000 tonu Avrupa Yakasında 5000 tonu Asya yakasında toplanıp II. sınıf düzenli depolama alanlarına getirilmekte ve bertaraf edilmektedir [15].

II. Sınıf Düzenli Depolama Tesislerinde;

- Çöp Sızıntı Suyu Arıtma Tesis, Çöp Sızıntı Suyu Toplama havuzları:
- Kantar, İdari Bina,
- Odayeri (Tıbbi Atık Yakma Tesis),
- Kömürcüoda, (I. Sınıf Düzenli Depolama Sahası),
- Kömürcüoda, (Endüstriyel Atık Ara Depolama Tesis) LFG Tesis,
- Araç Bakım Atölyesi

gibi üniteler bulunmaktadır.

2.3 Katı Atık Düzenli Depolama Alanlarında Sızıntı Suyu Oluşumu

Eysel katı atık gibi yüksek nem içeriğine sahip katı atıkların düzenli depolama sahasına getirilmesiyle sızıntı suyu oluşumu başlamaktadır ve depo sahasının kapatılmasının devamında on yıl boyunca devam etmektedir.

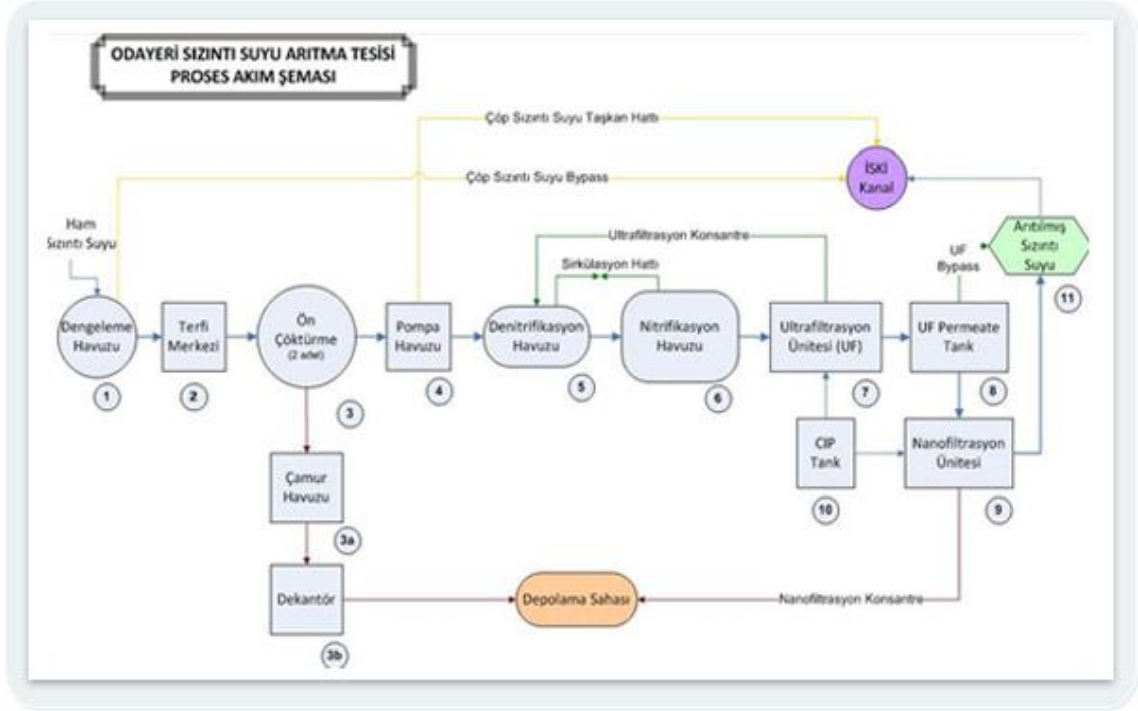
Sızıntı suyu üç farklı koşulda oluşabilmektedir. Bunlar;

- Düzenli depolama sahalarındaki katı atıkların biyokimyasal reaksiyonlar sonucu aerobik ve anaerobik koşullar altında ayrışması sonucu,

- Katı atıkların ihtiva ettiği su içeriğinin bir kısmının düzenli depolama sahasında katı atıkların sıkıştırılması sonrasında ortaya çıkması,
- Ve yüzeysel suların ve yağmur sularının katı atık düzenli depolama sahalarının iç kısımlara sızması sonucu oluşan sızıntı sularıdır [14].

Sızıntı suları, yüksek organik madde ve amonyum azotu muhtevasına sahip ayrışması ve arıtılması zor olan atıksulardan biridir. Sızıntı suyunun karakterizasyonunu, katı atıkların depolanma yaşı, katı atık miktarına, depo sahasında oluşan biyokimyasal proseslere ve depo sahasına düşen yağış miktarı gibi faktörler etkilemektedir [10,15].

Katı atık düzenli depolama sahasında katı atıkların kimyasal ve biyolojik reaksiyonlar ile sıkıştırılması sonucu oluşan sızıntı suyu, depo tabanında bulunan drenaj sistemine ulaşıncaya kadar farklı katmanlarda bulunan katı atıkların arasından sızarken bu katmanlarda bulunan organik ve inorganik maddelerle etkileşime girerek karakterizasyonunda değişimler olabilmektedir. Kurumlar bu sızıntı suyunu arıtmak için çeşitli yöntemler geliştirmişlerdir. Bunlardan biri de İSTAÇ'dır. İSTAÇ A.Ş tarafından, İstanbul genelinde günlük 14,000 ton evsel atık depolama sahalarında depolanmaktadır. Bu atıklardan meydana gelen sızıntı suyu miktarı ise toplam 3600 m³/gün dür. Kemerburgaz/Odayeri Depolama Sahasında 2400 m³/gün, Şile/Kömürcüoda Depolama Sahasında 1200 m³/gün sızıntı suyu oluşmaktadır. Çöp sızıntı suyu arıtma tesisi ön çöktürme, Membran Biyoreaktör (Nitrifikasyon-Denitrifikasyon-UF Mebranları), Nanofiltrasyon ünitesi ve çamur susuzlaştırma ünitelerinden (dekantör ünitesi) oluşmaktadır. Arıtma tesisi İSKİ kanala Deşarj (ODAYERİ) ve Dere Deşarj (KÖMÜRCÜODA) standartlarına uygun olarak tasarlanmıştır [16]. Çöp sızıntı suyu arıtma tesisi ön çöktürme, Membran Biyoreaktör (Nitrifikasyon-Denitrifikasyon-UF Mebranları), Nanofiltrasyon ünitesi ve çamur susuzlaştırma ünitelerinden (dekantör ünitesi) oluşmaktadır. Arıtma tesisi İSKİ kanala ODAYERİ (Deşarj) ve KÖMÜRCÜODA (Dere Deşarj) standartlarına göre tasarlanmıştır [16].



Şekil 2.2 Sızıntı suyu arıtma tesisi akım şeması [15]

Katı atık düzenli depolama sahalarında oluşan sızıntı suyu miktarını mevsimsel değişimler ve nem miktarı etkilemektedir. Mevsimsel değişimlerde özellikle yaz aylarında nem miktarında artış gözlenmektedir. Yaz aylarında tüketilen sebze ve meyvelerin katı atık düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmesi süresince sızıntı suyunun miktarında önemli bir artış görülebilmektedir [10]. Kış aylarında ise sıcaklığın düşmesi ve buharlaşmanın azalması sonucu sızıntı suyu miktarında azalma görülebilmektedir. Bahar aylarında mevsimsel yağışların artışı ile katı atık düzenli depolama sahalarında sızıntı suyu miktarında da artış görülebilmektedir. Katı atık düzenli depolama sahalarında katı atık bünyesinde tutulan nem miktarı, katı atıkların aerobik ve anaerobik biyokimyasal reaksiyon sürelerinin uzamasına ve oluşan sızıntı suyunun kirletici konsantrasyonunun artmasına yol açmaktadır [16]. Düzenli depolama sahalarında yapılan sıkıştırma işlemi sonucunda ortaya açığa çıkan su yerçekiminin etkisi ile yol almaktadır. Katı atıkların nem muhtevasına doymuş hale gelinceye kadar absorbe edilen suyun geriye kalan kısmı ise depolama sahası içerisinde akışa geçmektedir. Akışa geçen sızıntı suyu yer çekimi etkisiyle katı atık katmanları arasında düşey ve yatay yönde hareket ederek depolama sahası tabanında bulunan geçirimsiz tabakaya ve geçirimsiz tabakada bulunan drenaj sistemine ulaşmaktadır [17]. Sıkıştırma sonucu katı atıkların içerdiği su miktarının azalması ile bu atıkların anaerobik koşullara

adaptasyonu daha hızlı olabilmektedir. Sıkıştırma sonrası ortaya çıkan suyun depolama sahası tabanına ulaşması ile sızıntı suyunun özelliklerinde değişim gözlenebilmektedir [15].

2.3.1 Sızıntı Suyu Karakterizasyonu

Sızıntı suyunun karakterizasyonu; depolanmış katı atığın kompozisyonuna, depolanmış alandaki katı atıkların depolanma yaşına, katı atıkların sıkıştırılma oranlarına, yağış miktarına ve deponun içerisinde gerçekleşen aerobik ve anaerobik reaksiyonların verime bağlı olarak farklılık göstermektedir [18].

Organik bileşikler ve amonyak azotu sızıntı suyunun yaşını ve biyolojik olarak parçalanabildiğini gösteren en önemli iki parametredir. Sızıntı suyundaki organik kirletici miktarının belirlenmesinde KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), BOİ₅ (biyokimyasal oksijen ihtiyacı) ve TOK (toplam organik karbon) kullanılmaktadır. Oluşan sızıntı suyu miktarı, atık bileşenleri (organik-inorganik, ayrışabilen-ayrışamayan, çözünebilen-çözünemeyen), depolama tekniği, depo sahasına dışarıdan giren suyun özellikleri (miktar ve bileşenler), örtü tabakası ve topografik özellikler, depo sahasının özellikleri (pH, sıcaklık, nem) ve atık içerisindeki fiziko-kimyasal reaksiyonlarla yakından ilgilidir. Birçok farklı kimyasal içeren katı atık sızıntı suyunun karakteri farklı depolama alanları için değişim gösterirken, bu suyun karakteri aynı depolama alanında zamana bağlı olarak da değişmektedir [19].

Katı atıkların depolanmasından sonra geçen süre sızıntı suyu karakterizasyonunu etkilemektedir. Depolanmadan sonra geçen süre depolanma yaşı olarak belirtilmektedir. Sızıntı suyunun karakterizasyonunda depolanma yaşı büyük önem arz etmektedir. Sızıntı sularında BOİ₅/KOİ oranı ile sızıntı suyunun (depolanmanın) yaşı belirlenebilmektedir. Genç sızıntı suyunda organik madde içeriği parçalanma reaksiyonlarının henüz başlamaması ve çevre koşullarının yeni oluşum göstermesi sebebiyle yüksek olmaktadır. Bu sebeple genç sızıntı sularında bu oran 0,6 – 1,0 arasında olmakta ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin yüksek olduğu ve yeni depolanma sahasından çıkan bir sızıntı suyu olduğu anlaşılmaktadır. Yaşlı sızıntı suları ise genç sızıntı suyunun aksine inorganik içeriği yüksek ve inert haldeki organik maddeleri içermektedir [16]. Yaşlı sızıntı sularında inert haldeki organik maddelerin

biyolojik olarak parçalanabilmesi güç olmaktadır. Bu sebeple yaşlı sızıntı sularında bu oran 0 – 0,3 arasında değişmektedir. Çizelge 2.2’de sızıntı sularının BOI_5/KOI oranlarına göre sınıflandırılması görülmektedir.

Çizelge 2.2 Sızıntı suyu tipleri

Sızıntı Suyu Tipi	Yaşı	BOI_5/KOI Oranı
Genç	3 – 12 ay	0.6 – 1.0
Orta	1 – 5 yıl	0.3 – 0.6
Yaşlı	> 5 yıl	0 – 0.3

Ayrıca KOI/TOK oranı da sızıntı suyunun yaşını belirlemede önemli alternatif ve kullanışlı bir yöntemdir. KOI/TOK oranı genç sızıntı suları için 3.3, yaşlı sızıntı suları için ise 1.16 civarındadır. KOI/TOK oranı BOI_5/KOI oranı gibi depo yaşının artışı ile azalma göstermektedir. Çizelge 2.3’de sızıntı suyu bileşenlerinin depolanma yaşı ile değişimi verilmiştir [21].

Çizelge 2.3 Sızıntı suyu bileşenlerinin depo yaşına bağlı değişimi [21]

Parametre	Depo yaşı			
	0-5	5-10	10-20	>20
BOİ	10,000-25,000	1,000-4,000	50-1,000	<50
KOİ	15,000-40,000	10,000-20,000	1,000-5,000	<1,000
TKN	1,000-3,000	400-600	75-300	<50
Amonyak azotu	500-1,500	300-500	50-200	<30
TDS	10,000-25,000	5,000-10,000	2,000-5,000	<1000
pH	3-6	6-7	7-7,5	7,5
Kalsiyum	2,000-4,000	500-2,000	300-500	<300
Sodyum ve Potasyum	2,000-4,000	500-1,500	100-500	<100
Magnezyum ve Demir	500-1,500	500-1,000	100-500	<100
Çinko ve Alüminyum	100-200	50-100	10-50	<10
Klorür	1,000-3,000	500-2,000	100-500	<100
Sülfat	500-2,000	200-1,000	50-200	<50
Fosfor	100-300	10-100	10-50	<10

Sızıntı suyunun karakteristiğini gösteren en önemli faktörlerden birisi amonyak konsantrasyonudur. Katı atık depo sahalarında biyokimyasal reaksiyonlar sonucu proteinin parçalanmasıyla ortaya çıkan amonyak sızıntı suyuna karışmaktadır. Genç sızıntı suyunda, depo sahasında katı atıkların hidroliz, parçalanma ve fermentasyona uğraması nedeniyle azot konsantrasyonları oldukça yüksektir. Anaerobik evreye geçilmesiyle amonyak içeriğinin azalması ve buna karşılık nitrit ve nitrat bileşiklerine dönüşmesi gerçekleşmektedir. Bu durum depo yaşının ilerlemesiyle amonyak

konsantrasyonunun azalmasını net bir şekilde ortaya koymaktadır. Yüksek amonyak aktif çamur gibi biyolojik reaksiyonlarının temel alındığı arıtma sistemlerinde mikroorganizmaları inhibe edebilme özelliğine sahiptir. Yüksek amonyak ve sınırlı fosfor içeriği sebebiyle sızıntı sularının arıtımında biyolojik prosesler yerine fizikokimyasal prosesler tercih edilmektedir [21].

2.4 Sızıntı Suyu Arıtımı

Katı atık düzenli depolama sahalarından kaynaklanan sızıntı suları deşarj kriterlerine uygun şekilde arıılmaz ise kalıcı çevresel problemlere yol açabilmektedir. Sızıntı suyunun kompozisyonu, depolama sahasının iklimi, hidrolojisi, işletimi ve depolanan katı atıkların içeriğine bağlı olarak değişim göstermektedir. Sızıntı suyundaki organik bileşenlerin % 80 – 95'i çözünmüş ve % 5 – 20'si patiküler halde bulunmaktadır [21]. Parçalanması güç organik ve toksik maddeler, ağır metaller, iyonlar, renk ve koku oluşturan kirletici maddeler sızıntı suyunda bulunabilmektedir. Depolanan katı atığın içeriğindeki değişim sızıntı suyu karakterizasyonunu'da etkilemektedir. Bu sebeple, sızıntı suları stabil bir karakterde değil ve sürekli farklı karakterlerde olabilmektedir. Stabil bir karaktere sahip olmayan sızıntı suyunun arıtımında güçlüklerle karşılaşılabilir.

Biyolojik, fiziksel ve kimyasal prosesler ile bunların farklı kombinasyonları sızıntı suyu arıtımı amacıyla kullanılabilir. Sızıntı suyu arıtımında ilk olarak biyolojik ve kimyasal prosesler kullanılmıştır. Sızıntı suyu karakterinin yeni atıklardan kaynaklanan sızıntı suları ile karışım sonrası değişime uğraması sebebiyle bu proseslerin arıtma verimini doğrudan etkilemektedir [22]. Birçok araştırmacı sızıntı suyunda bulunan humik maddelerin bulunduğunu ve içeriğinde karboksil grubu ve fenolik gruplar ile birlikte alifatik hidrokarbonlar bulunduğunu belirtmektedir. Humik maddelerin anyonik makromoleküllerinin ortalama moleküler ağırlığı 1000 – 10000 Da aralığında değiştiği ve bu moleküler ağırlığına sahip organik maddelerin biyolojik proseslerde kolayca parçalanamadığı ve nihayetinde tesis çıkışında yüksek KOİ değerlerinin görüldüğü belirtilmektedir [23].

Sızıntı sularının arıtılmasında istenilen deşarj standartlarının sağlanması amacıyla ileri arıtma tekniklerinin kullanılması bazı durumlarda gerekli olabilmektedir. Kullanımı gün

geçtikçe yaygınlaşan ileri arıtma tekniklerinden biri de membran proseslerdir. Sızıntı suyunun arıtımında membran proseslerin kullanımı 1980'li yıllarda başlamıştır [8]. Sızıntı sularında yüksek konsantrasyonlarda bulunabilen ağır metaller ile organik maddelerin konvansiyonel sistemlerle giderilmesinde sorunlar yaşanabilirken ters osmoz sistemleri ile ağır metal ve KOİ gideriminde % 98 – 99 oranında verim elde edilebilmektedir [25]. İleri arıtma tekniği olarak ters osmoz ve nanofiltrasyon membranlarının yanı sıra membran biyoreaktörlerin (MBR) (ultrafiltrasyon ile mikrofiltrasyon membranlarının kullanıldığı) sızıntı suyu ve farklı karakterdeki atıksuların arıtımı amacıyla kullanımı gün geçtikçe rağbet görmektedir [25].

2.5 Sızıntı Sularının Çevresel Etkileri

Sızıntı sularının kirlilik açısından oluşturduğu en önemli risk, yüzeysel sulara, yeraltı sularına ya da denizlere karışarak kirletme potansiyeline sahip olmasıdır. Sızıntı sularının bu etkisi 1980'lerden beri çok sayıda çalışmaya konu olmuş ve yapılan çalışmalarda, sızıntı sularının yeraltı sularının kirlenmesine sebep olduğu belirlenmiştir [24]. Sızıntı suları depo sahasının tabanına veya geçirimsiz bir tabakaya ulaştığında, buralardan geçebileceği bir yol bulmaya çalışır. Böyle durumlarda ve özellikle sızıntı suyu toplama sistemlerinin mevcut olmadığı durumlarda, sızıntı suları depo sahasının tabanındaki akiferlerin kirlenmesine yol açar. Evsel katı atıkların ayrışması ve yağmur sularının depo ortamından süzülmesi sonucu oluşan sızıntı sularının, yeraltı ve yüzeysel suları kirletmesini önlemek için deşarj edilmeden önce arıtılması şarttır. Deponun uygun tasarımı ve işletilmesi sızıntı suyunun miktarını ve kuvvetliliğini önemli derecede azaltmakla beraber sızıntı suyu oluşumu tam olarak engellenemez. Sızıntı suyu kirletici parametrelerinin analizinin ve depo yaşının ya da atıkların stabilizasyon safhasının değerlendirilmesinde nihai hedef, sızıntı suyunun içerdiği organik maddelerin ve diğer kirleticilerin arıtımında uygun olabilecek en iyi arıtma alternatifinin ortaya konmasıdır. Bu alternatif genellikle prosesler kombinasyonu şeklindedir [15].

2.6 Membran ile Arıtım

Çöp sızıntı suyu kirlilik parametreleri çok yüksek olan bir atıksudur. Dünyada arıtılması en zor olan atıksuların basında gelmektedir. Ülkemizde de çöp sızıntı suları problem

oluşturmaktadır. Türkiye’deki çöp sızıntı sularının Avrupa’daki çöp sızıntı suları ile karşılaştırıldığında kirlilik parametreleri açısından çok daha kirli bir atıksu olduğu görülmektedir. Bunun nedeni çöpün ayrı ayrı toplanmaması, içeriğindeki organik madde, plastik vb. atıkların çözünerek çöp sızıntı suyuna karışmasıyla kirlilik parametrelerinin artmasına neden olmaktadır. Şu anda çöp sızıntı suyu yeteri kadar arıtilamadığı için kamyonlarla taşınmakta ve bu çok maliyetli olmaktadır. Bu yüzden alternatif olarak membran ile arıtım görülmektedir. Bu konu ile dünya genelinde yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir [26].

Hollanda Wijster’de Nanofiltrasyon Uygulaması

Hollanda’nın Wijster bölgesinde düzenli katı atık depolama sahası bulunmaktadır. Wijster katı atık düzenli depolama tesisinde halihazırda mevcut olan bir çöp sızıntı suyu arıtma tesisi bulunmaktadır. Bu çöp sızıntı suyu arıtma tesisinde, biyolojik ön arıtma olarak nitrifikasyon ve denitrifikasyondan oluşan aktif çamur sistemi, ters osmoz sistemi, ters osmoz konsantresinin arıtımı için çok kademeli ani buharlaştırmalı evaporasyon tesisi bulunmaktadır. Buharlaştırmadan geriye kalan tuz mineralleride katılmış halde uzaklaştırılmaktadır. Ancak şu an ki sistem yetmemektedir ve (250,000 m³/yıl) büyütülmesi gerekmektedir. Ayrıca ters osmoz sisteminin çalıştırılması pahalı olmaktadır. Ters osmoz ile çalışan sistemde 1 m³ süzüntü suyu için €18 maliyet oluşmaktadır. Ters osmoz sistemi teknik olarak mükemmelliğini kaybetmiştir. Sistemde yüksek miktardaki artık madde (10,000 ton/yıl) sistemi sürdürülemez kılmaktadır [26].

Japonya Sasakura’da Nanofiltrasyon Uygulaması

Japonya Sasakura’da bulunan çöp sızıntı suyu arıtılıp yüzeysel sulara deşarj edilmektedir. Fakat çöp sızıntı suyunun arıtmada istenen verime ulaşılmamış olduğundan deşarj parametreleri yüksek kalmaktadır. Bu neden ile mevcut arıtma geliştirilmelidir. Şu anda 15 m³/gün kapasiteli çöp sızıntı suyu arıtma tesisinde biyodisk, koagülasyon – sedimentasyon, kum filtre, aktif karbon üniteleri mevcuttur. Bu tesise ters osmoz ünitesi ilave edilmesi düşünülmektedir. Fakat tesisten çıkan suyun karakteristiği TO tesisine girmek için uygun değildir. Bu neden ile TO için bir ön arıtma gereklidir. TO ön arıtmasında askıda katı maddeler ve bir miktar çözünmüş maddeler

tutulmalıdır. Dolayısıyla kapiler nanofiltrasyon en uygun çözümdür. Direk nanofiltrasyon ile mevcut arıtma çıkışında desarj edilen çöp sızıntı suyundan renk, sertlik ve iki değerlikli iyonlar giderilecektir. Bu sayede TO prosesinde negatif etki eden maddeler tutulmuş olacak, geri kazanım miktarı artacak ve temizleme ihtiyacı azalacaktır. NF ve TO'dan az bir konsantre akımı çıkacağından dolayı konsantre evaporatör veya kurutucu'ya verilmesi mümkün olacaktır [28].

Sasakura çöp sızıntı suyu arıtma tesisinde kurulan nanofiltrasyon üniteleri

Sasakura'da tam ölçekli nanofiltrasyon tesisi Mayıs 2004'te bitirilmistir. Tesisin dizaynında 3 adet nanofiltrasyon ünitesi kurulmuştur. Burada 1. ve 2. ünite 14'er adet modül, 3. ünite ise 12 adet modül, toplamda 40 adet modül kullanılmış olup toplam membran alanı 800 m²'dir [28].

Almanya Ihlenberg'de Ters Osmoz Uygulaması

15 Aralık 1989 tarihinde devreye giren, Ihlenberg düzenli depo alanı ters osmoz tesisinin kapasitesi 36 m³/saat'dır. Tesiste, iki kademeli ters osmoz membranları vardır. İkinci kademe sonunda elde edilen süzüntü suyu, standartların oldukça altındadır [28].

İtalya'da Ters Osmoz Uygulaması

İtalya'da, bazı düzenli depo alanlarında, sızıntı suyunu arıtmak için Triper adı verilen tasınabilir ters osmoz sistemi kullanılmaktadır. Genellikle, ani yeraltı suyu kirlenmesi durumunda ve zemin ıslahlarının yapıldığı alanlarda kullanılan bu tesis, sızıntı suyunu arıtacak gerçek tesis devreye girene kadar, geçici bir süre için kullanılmaktadır. Bu sistem hava ile sıyırma, kimyasal oksidasyon, iki kademeli ters osmoz, evaporasyon ve aktif karbon ünitelerini içermektedir. Burada, birinci kademe tübüler membranlar ile ön arıtma yapılmaktadır. Daha sonra sızıntı suyunun, spiral sargılı membranlar ile ikinci kademe arıtması yapıp alıcı ortama verilebilecek seviyeye getirilmektedir [28,29].

Biyolojik Arıtım

Biyolojik arıtma prosesleri çöp sızıntı suyu arıtımında en yaygın proseslerdir. Çöp sızıntı suyunun biyolojik arıtımında kullanılan sistemler aerobik ve anaerobik sistemler olarak ayrılmaktadır [30].

Aerobik Biyolojik Arıtım

Sızıntı suyu arıtımında kullanılan aerobik biyolojik metotlar;

- Aktif çamur,
- Havalandırılmalı lagünler,
- Damlatmalı filtre ve döner disklerdir.

Aerobik arıtma yöntemleri genç depo sızıntı sularında $BOİ_5/KOİ > 0.5$ olduğunda etkilidir. Sızıntı sularının arıtımı için başarıyla uygulanan bir yöntem olmasına rağmen aerobik arıtımın dezavantajları ve işletme problemleri de mevcuttur. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Bakır, çinko ve nikel gibi toksik metaller aerobik arıtmayı etkiler.
- Düşük sıcaklıkta yeterli arıtma verimi sağlanamaz.
- Havalandırma esnasında köpük problemi oluşur.
- $CaCO_3$ ve /veya Fe_2O_3 çökeltisi havalandırma ekipmanında problemler meydana getirir.
- NH_3-N konsantrasyonunun yüksek olması durumunda ($1000mg/L$)’den büyük Nitrifikasyon yavaşlar.
- O_2 kazandırmak için gerekli enerjinin maliyeti yüksektir.
- $BOİ: P$ oranı $100:1$ den büyükse, etkili bir arıtma için fosfor(P) ilavesi gerekmesidir [30].

Aktif Çamur

Bu yöntem sızıntı suyu arıtımında başarıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemle $BOİ$ ve $KOİ$ giderme verimi %90-97, metal giderme verimi %80-99 aralığındadır. Aktif biyokütle(UKM) konsantrasyonu $5000-10000 mg/L$, Substrat/Mikroorganizma(F/M) oranı 0,02-0,06 gün, hidrolik bekleme zamanı 1-10 gün, çamur bekleme zamanı 15-60 gün, besi maddesi ihtiyacı $BOİ: N: P 100: 3,2: 0,5$ dir [29].

Sızıntı sularında bulunan organik maddeler kısa sürede oksitlenmemekte ve stabilizasyonu sağlamak için uzun süreli biyolojik aktivite gerekmektedir. Bu nedenle

dirki havalandırma süresi artırılmalıdır. Fazla havalandırmadan kaynaklı da bazı sıkıntılar oluşmaktadır Bunlar;

- Yüksek metal konsantrasyonundan dolayı köpük oluşumu
- Köpük kırıcıların bakterileri olumsuz etkilemesi
- Besi maddesi eksikliğinin biyolojik aktiviteyi engellemesi
- Sızıntı suyu içindeki metal ve diğer bileşiklerin biyolojik hayatı etkilemesidir.

Aktif çamur tesislerinde bekleme süresi lagünlerden daha kısadır. Bakteri miktarı lagünlere göre birkaç kat daha fazladır ve geri devir ile istenen seviyede tutulabilir. Aktif çamurda BOİ'deki azalmanın yanında nitrifikasyonda önemlidir. Yaşlı depo alanlarında sızıntı suyundaki fazla azottan dolayı azot giderimi gerekmektedir. Nitrifikasyon çıkışında amonyak miktarı az, nitrat miktarı yüksektir. Bu nitrati gidermek için denitrifikasyon işlemi gereklidir. Lagün yöntemi, sızıntı sularının arıtılması için çok ekonomik ve verimli bir alternatiftir. Burada yatırım ve işletme maliyetleri oldukça düşüktür. Çamurların sudan çökerek ayrılmasını sağlamak için, arıtılmış sular lagünden sonra bir son çöktürme havuzuna veya havalandırmaz ikinci bir lagüne gönderilmelidir. Uzun hidrolik kalış süresinden (> 50 gün) dolayı bu yöntemde alan ihtiyacı son derece yüksektir. Arıtma lagünlerinin havalandırılması tercih edilmelidir. Havalandırma yapılmayan lagünlerde, su derinliği 5 - 10 cm' yi geçmemelidir. Sıcak mevsimde, lagünde nitrifikasyon prosesi kendiliğinden gerçekleşir. Ancak, kış aylarında sıcaklık 5°C'nin altına düştüğünde, nitrifikasyon durur ve durma ile başlama zamanlarında 200 mg/L'ye varan NO₂ konsantrasyonları oluşabilir. Aynı şekilde düşük sıcaklıklarda BOİ₅ limitler sağlanamayabilir [29].

Bu yöntemde ayrıca çok yüksek BOİ₅ yükü olduğunda, çamurun çökmesi sırasında oluşan kalsiyum ve demir bileşikler tıkanma ve koku problemlerine sebebiyet verebilir.

Döner diskler

Döner disk üzerinde oluşan tabaka, hidrolik ve kimyasal şoklara karşı toleranslı olduğundan asılı biyolojik aktivite sistemine nazaran daha yaygın olarak kullanılır. Fakat biyodiskler üzerinde kireç atıklarından dolayı oluşan tabakalar biyolojik aktiviteyi

etkiler. Bu nedenle bu prosese verilecek sulara NaOH ilave edilerek pH yükseltilir ve metaller çöktürülerek uzaklaştırılır [28].

Anaerobik Biyolojik Arıtma

Anaerobik arıtma, hidroliz, asit oluşum ve gaz oluşumu olmak üzere üç kademede meydana gelir. Hidroliz kademesinde, çözünmeyen yüksek moleküllü organik maddeler (polisakkaritler, lipitler, proteinler), çözünebilen enerji ve karbon kaynağı organik maddelere (monosakkaritler, şekerler, aminoasitler ve serbest yağ asitleri) dönüşürler. Asit oluşumu kademesinde; hidroliz kademesinde oluşan ürünler düşük moleküllü ara ürünlere, asetik aside, CO_2 ve H_2 'e dönüşür. Metan üretim kademesinde ise asit oluşumu safhasında oluşan ürünler CH_4 ve CO_2 'e dönüştürülür. Anaerobik reaktörlerde çamurun organik madde içeriği indirgenme hızına ve zamana bağlı olarak artar. Anaerobik yöntem etkili bir proses olmasına karşın, çıkış suyunda 1000-4000 mg/L KOI ve $BOI_5/KOI > 1,3$ gibi yüksek miktarda kirlilik mevcuttur. Kolay ayrışabilir uçucu asitler genç sızıntı sularının KOI 'sinin büyük kısmını oluştururlar. Bu nedenle BOI_5/KOI oranı yüksektir ve sızıntı sularının yüksek hızlı anaerobik arıtma sistemlerinde arıtılmasını mümkün kılar [29]. Yukarı akışlı Anaerobik Çamur Yataklı Reaktörde (AÇYR) su tabandan reaktöre verilir. Biyolojik granüler veya floklardan oluşan çamur yatağın içinden atıksu yukarı doğru süzülür. Anaerobik şartlarda oluşan gazlar biyolojik granüllerin oluşumuna yardım eden dahili sirkülasyona neden olur [24]. Çamur yatağı içinde oluşan bazı gazlar biyolojik granüllere yapışır. Serbest gaz ve üzerine gaz yapışmış partiküller yüzeye doğru çıkar. Bu partiküller tabandaki gaz çıkma engelini kırarak bağlı gaz taneciklerinin serbest hale geçmesini sağlar [14]. Yüzeye çıkan partikülün gazı ayrılınca granül çamur yatağın üzerine döner. Serbest gaz ve granül ile birlikte yüzeye çıkan gaz reaktörün üst kısmında toplanır. Biyolojik granüller ve nihai çamuru ihtiva eden su reaktör içindeki çökeltme bölümünden geçerken su savaklanır, çamur ise çamur yatağının üzerine geri döner. Anaerobik perdeli reaktör yukarı akışlı çamur reaktörlerinin bir türüdür. Anaerobik filtre atıksudaki karbonlu organik maddeleri arıtmak için kullanılan, değişik tipte katı ortam ile doldurulmuş bir reaktördür. Atıksu tabandan yukarı çıkarken filtre üzerindeki anaerobik bakterilerle temas eder, bakteri katı ortam üzerine yapışıp bağlı kalır. Düşük kirlilikteki suların arıtılmasında kullanılır [14]. Aşağı akışlı filtre reaktörde yüzeyinde biyofilm oluşumu ile

aynı zamanda gazın yukarıya çıkması ve katı maddelerin çökmesini sağlayacak kanallar bulunan özel plastik dolgu malzemeleri kullanılır. Akışkan yataklı reaktörde, geri devir suyu giriş suyu ile birleştirilerek akımın reaktör içinde yukarıya yükseliş hızı arttırılır ve böylece yatak akışkan hale getirilir. Biyokütle akışkan haldeki yatak üzerinde tutulur. Bu tip reaktörler çok yüklemelerden etkilenmez. Yüksek giderim kapasitesine sahiptir. KOİ değeri 15 000-20 000 mg/L olan genç depo sızıntı suyunun havasız ardışık kesikli reaktör (HAKR) ve havasız hibrit yataklı filtre ile arıtma üzerine çalışmalar yapılmıştır. HAKR'de 10-15 gün hidrolik bekleme süresi esnasında 2,8 kg TOK/m³.gün organik yükleme ile %74 TOK (%73 KOİ) giderimi elde edilmiştir. Ortalama metan dönüşüm hızı 0,74 m³ CH₄ / kg ile giderilen TOK bulunmuştur [29]. Hasar vd. [9], genç depo sızıntı sularının yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı filtre, anaerobik fitler ve hibrit yataklı filtre ile arıtılması üzerine çalışmalar yapmıştır. Hidrolik bekleme zamanı 2- 4 gün ve organik yük 1,3-8,2 kg KOİ/m³.gün değerinde tüm reaktörlerde %80-90 KOİ giderimi sağlanmıştır. Giriş suyunda bulunan yüksek miktardaki amonyak konsantrasyonu inhibisyona sebep olduğunu tespit etmişlerdir. Amonyak inhibisyonundan anaerobik filtre çok az miktarda etkilenirken çamur yataklı filtre aşırı miktarda etkilenmiştir. Ağır metal birikimi ilk reaktörde biyofilm tabakası üzerinde 2. reaktörde ise çamur yatağı içinde olmuştur. Anaerobik arıtımın avantajları; yüksek miktarda organik madde ihtiva eden suların arıtılmasında etkilidir. Zira aerobik arıtım için gerekli yüksek oksijen transferi çok kirli sularda mümkün değildir. Tüketilen organik madde başına üretilen biyokütle (çamur) miktarı çok azdır. Bu aynı zamanda azot ve fosfor ihtiyacının aerobik arıtmaya göre daha az olması sonucunu doğurur. Anaerobik arıtmada gerekli Azot (N) ve Fosfor (P) oranı aerobik arıtmadaki ihtiyacının %10'u kadardır.

- Ekonomik değeri olan metan gazı üretimi sağlanır. Tüketilen her kg KOİ için standart şartlarda 0,35 m³ civarında metan üretilir.
- Havalandırma için ekipman ve enerji ihtiyacı yoktur.
- Koku problemi yoktur.
- Anaerobik biyokütle, tesise atıksu girişi olmasa da aylarca canlı kalabildiğinden mevsimlik arıtma içinde uygundur.

Anaerobik arıtımın dezavantajları

- Mevcut ortam sıcaklığında anaerobik faaliyet çok düşüktür.
- Anaerobik bakterilerin büyüme hızı yavaş olduğundan, uygun aşı bulunamadığı durumlarda tesisin işletmeye alınması için uzun süre gerekmektedir.
- Anaerobik bakteriler birçok bileşikler aracılığı ile inhibe olabilirler [14].

Sızıntı suyu arıtımı anaerobik arıtma prosesi seçiminde bu avantaj ve dezavantajların çok iyi bir şekilde değerlendirilmesi gereklidir. İyi bir işletme yapılabilmesi için bahsedilen bu dezavantajlar için gerekli önlemler alınmalıdır.

2.6.1 Fiziko-kimyasal Arıtım

Son 20 yıldan beri, fiziksel ve kimyasal arıtma proseslerinin ham sızıntı suyuna ve biyolojik olarak arıtılmış sızıntı suyuna tatbikatı üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal arıtma prosesleri sadece biyolojik olarak parçalanabilecek organik maddeleri düşük olan yaşı depo sızıntı sularında veya biyolojik olarak arıtılmış sızıntı suyunu iyileştirmede kullanılır [26]. Kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal oksidasyon, granüler filtrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmos ve kırılma noktası klorlaması kullanılan başlıca fiziksel ve kimyasal proseslerdir. Kimyasal çöktürme ile hem metaller, hem de amonyak ve AOX dahil organik bileşenler giderilebilir. Organik bileşenler arasında, mol ağırlığı >1000 g/mol olanlar bu yöntemle kolaylıkla giderilebilmektedir. Sızıntı suyunda, bunlar genellikle biyolojik bozuşma prosesleri sonucunda oluşan bileşiklerdir. Organik kirliliklerin kimyasal çöktürme ile verimli şekilde giderilmesi için, BOI_5/KOI oranının $<0,1$ olması gerekir [14]. Bundan dolayı, sızıntı suyu arıtmasında kimyasal çöktürme ancak biyolojik arıtmadan sonra ileri arıtma prosesi olarak uygulanmalıdır.

Çöktürme kimyasalı olarak genellikle demir ve alüminyum tuzları yada kireç kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme için aşağıdaki kurallara dikkat edilmelidir:

Minimum dozaj, sızıntı suyunun kirletici muhtevasıyla birlikte zamanla değişebilir. Fe^{+3} tuzları kullanıldığında, minimum dozaj genellikle $0,25 - 0,5$ kg/m³ mertebesindedir.

Çöktürme için gerekli olan pH, demir tuzları kullanıldığında $4,5 - 4,8$ arasında olmalıdır. Alüminyum tuzları kullanıldığında ise optimum pH değeri $5,0 - 5,5$ arasında

bulunmalıdır. pH ayarı, kimyasalların ilavesi veya kombine kimyasal ve asit ilâvesi ile yapılabilir. İkinci yöntem ile çamur miktarı önemli miktarda azaltılabilmektedir. Amonyak giderimi için ayrı bir aşamada magnezyum oksit ve fosfor asitleri kullanılabilir. Çöktürme ürünü olan $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, tarımda gübre olarak kullanılabilir [29]. Bu yöntem özellikle hassas alıcı ortamlarda ötrofikasyonu önlemek için gerekli olabilir. Dozaj ihtiyacı, 4,4 – 5,2 kg MgO: 8,9 - 10,0 kg H_3PO_4 : 1 kg NH_4-N mertebesindedir. Optimum pH 9,0 civarındadır.

İyon Değiştirme; Organik madde tipi ve kullanılan iyon değiştirici reçineye bağlı olarak organik madde giderimi başarılı bir şekilde yapılabilir. Genç depo sızıntı sularında organik madde giderimi düşüktür. Biyolojik arıtmaya uğramış sızıntı sularının iyon değiştirmeye tabi tutulması durumunda yüksek KOİ giderimi elde edilebilir [29].

Aktif Karbon Adsorbsiyonu; Organik madde giderimi yumaklaştırma ve çöktürmeden daha yüksektir. Genç depo sızıntı suları için uçucu yağ asitlerinden dolayı TOK gideriminde verim düşüktür. Biyolojik olarak giderimi zor olan organiklerin solventleri ve hümitik asitlerin gideriminde yüksek verim elde edilir. Bu nedenle yaşlı sızıntı sularında KOİ gideriminde kullanılır [26].

Kimyasal Oksidasyon; Birçok araştırmacı sızıntı suyu arıtımında klor, kalsiyum, hipoklorit, potasyum, permanganat ve ozon gibi kimyasal oksitleyiciler üzerine çalışmalar yapmıştır [26].

Granüler Filtrasyon; Granüler filtrasyon askıda katı maddeleri giderir. Aktif karbondan önce kullanıldığından AKM'lerin aktif karbon kolonlarının tıkanmasını önler. Biyolojik olarak arıtılmış sızıntı suyu deşarj yönünden AKM standartını sağlamazsa granüler filtrasyon kullanılabilir [26].

Ultra Filtrasyon; Sızıntı suyunda yüksek moleküler ağırlıklı maddelerin giderilmesinde kullanılır. Düşük molekül ağırlıklı parçalar filtreden dışarı kaçar. Biyolojik olarak arıtılmış sızıntı sularında başarıyla kullanılır.

Ters Osmos; Özellikle ultrafiltrasyon ve ters osmos sızıntı suyu arıtımında tercih edilen yöntemlerdir. Bu iki membran filtre yönteminin ayrılma sınırları ultrafiltrasyon 2-10 bar, ters osmos 10-80 bar şeklindedir. Sızıntı suyunun asit fazı haricindeki diğer fazlarda ters osmos ile yüksek arıtma verimi elde edilir. Asit fazdaki sızıntı suyu çok küçük

organik moleküller ihtiva ettiğinden ultra filtrasyon ve ters osmos ile başarılı giderim elde edilemez. Sızıntı suyu arıtımında membran malzemesi olarak genellikle poliamit, polis lfan ve selüloz asetat kullanılmaktadır [9,26].

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ TEKNOLOJİLERİ

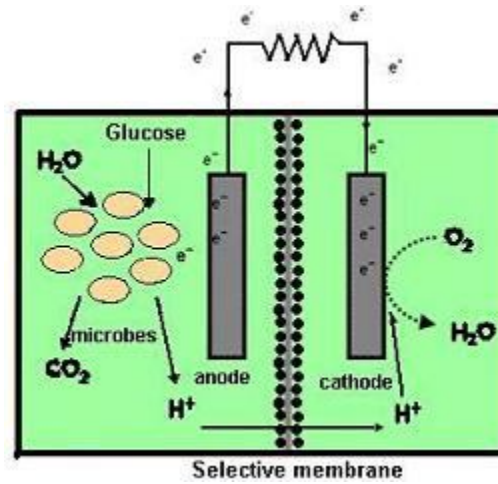
3.1 Çalışma Prensibi

Tipik bir MYH, anot ve katot bölmeleri ile bu iki bölmeyi birbirinden ayıran proton değiştirici membrandan oluşmaktadır. Anot bölgesinde mikroorganizmalar, organik maddenin oksidasyonundan elektron, proton ve nihai ürünler olarak CO₂ ve biyokütle üretirler [32]. Protonlar membran aracılığıyla katot bölgesine geçerken, elektronlar anot elektrotta toplanır ve harici bir direnç üzerinden katot elektrotta iletilirler. Katotta bir e⁻ alıcısının (genellikle O₂) varlığı ve membrandan katota geçen pozitif elektrik yüklü H⁺'lar sayesinde, anottaki elektronlar katota doğru çekilir bu reaksiyon Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Mikrobiyal yakıt hücresi teknolojisi veya bir diğer adıyla biyolojik yakıt hücresi, biyoelektrokimyasal bir sistemdir. Mikrobiyal yakıt hücresinde, doğada bulunan bakteriyel etkileşimlerin taklit edilmesi ile elektrik akımı üretilmektedir. Mikrobiyal yakıt hücreleri, yakın zamanda geliştirilmiş bir teknolojidir ve hala en verimli çalışma noktası belirlenebilmiş değildir. Bu sistemde kullanılan bakteriler, iyon perdesinin çeşidi, sistemin hangi sıcaklıkta en iyi çalıştığı hala çok iyi anlaşılamamıştır.

Mikrobiyal yakıt hücresi, mikroorganizmaların sağladığı katalitik tepkimeler sayesinde kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirmektedir. Tipik bir mikrobiyal yakıt hücresi, anot ve katot alanlarının bir arası yüklü iyon zarı ile ayrılmasından oluşmaktadır. Anot alanında, mikroorganizmalar tarafından yakıt okside edilir ve bunun sonucunda elektron ve protonlar üretilir. Harici bir elektrik devresi sayesinde protonlar zar içinden katot alanına transfer edilir [33]. Elektron ve protonlar katot tarafına geçtiğinde sudaki

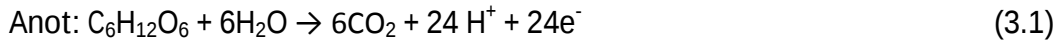
oksijen tarafından emilerek tüketilirler. Mikrobiyal yakıt hücreleri genel olarak mediyatörlü ve mediyatörü az mikrobiyal yakıt hücreleri olarak ikiye ayrılır.

Şeker gibi substratları tükettiklerinde karbondioksit ve su açığa çıkarırlar. Mikrobiyal yakıt hücrelerinde kullanılan mediyatörler hücre zincirinde üretilmiş elektronların emilimini sağlamaktadır [1]. Mediyatör membran ve plazma duvarı oksijen veya diğer ara maddelerin üretilmesinden önce elektron emilimini sağlamaktadır. Mediyatörler elektron yüklü güçlerin çıkarılması için bir aracı görevi görmekte ve bu durum sonucunda elektrot, elektron yüklü anoda (negatif yüklenmiş elektroda) dönüşür. Elektronların mediyatörden ayrılması sonucunda ise mediyatör ilk okside haline geri döner ve işlem tekrarlanır. Yalnız bu durumun oksijensiz ortamda gerçekleştirilmesi önemlidir çünkü eğer ortamda oksijen varsa oksijen mediyatörden daha büyük elektronegatif çekiciliğe sahip olduğundan ortamdaki tüm elektronları toplar [33].

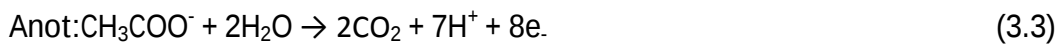


Şekil 3.1 Basit bir MYH Sistemi [3]

Mikrobiyal yakıt hücresine glikoz beslendiği durumda gerçekleşecek olan temel reaksiyonlar şöyledir:



Asetat için benzer reaksiyonlar ise şöyledir:



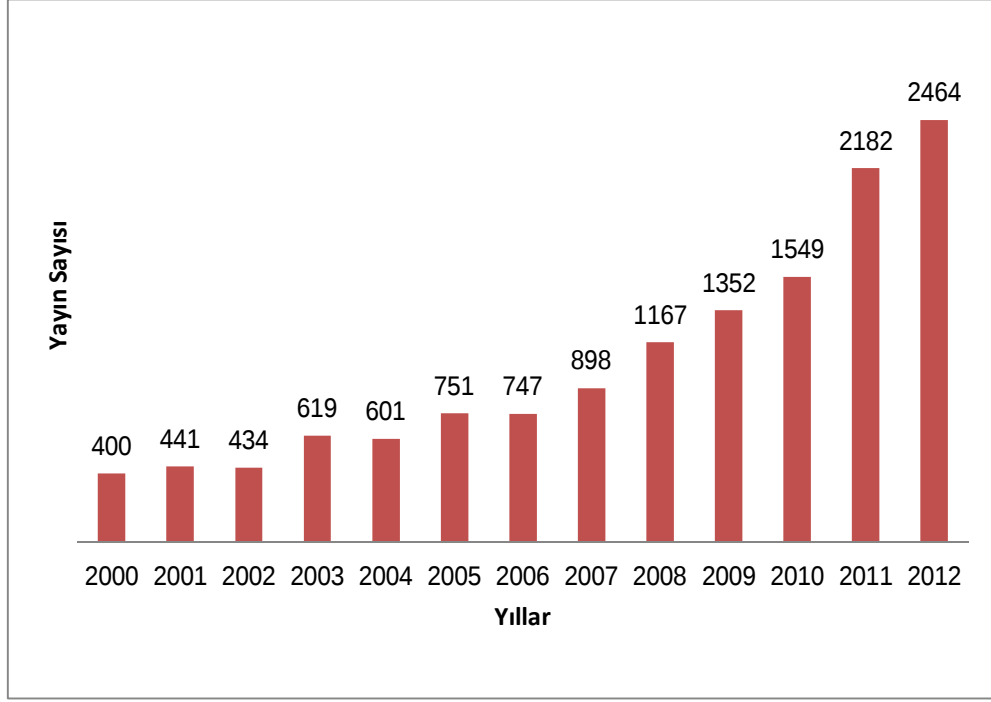
Susbrat karbondioksit ve suya dönüşürken aynı zamanda elektrik enerjiside üretilmektedir.

Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, organik madde (glikoz), anot bölgesinde parçalanır ve elektronlar elektrik enerjisi üretmek için katot bölgesine transfer edilir. Anot bölgesi anaerobik şartlarda işletilir ve organik madde anaerobik parçalanmaya maruz kalır. Dolayısıyla ortamdaki elektronlar oksijen gibi elektron alıcıları tarafından tüketilmezler. Anotta üretilen protonların (H^+) konsantrasyonu arttıkça katot bölgesine iyon geçiren membran vasıtasıyla difüzyon yoluyla geçerek bu bölmedeki O_2 ’nin veya tercih edilen bir başka oksidanın anotta üretilen elektronlarla birleşmesi sonucu su oluşur. Böylece devre tamamlanır ve sistemden doğrudan elektrik üretimi gerçekleşir. Şekil 3.1’de sistemin mekanizması şematize edilmiştir.

MYH performansını etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar; bakteriyel metabolizma, bakteriyel elektron transferi, membran performansı, elektrolitlerin iç direnci ve katot-oksijen elektron transferinin etkinliğidir [34]. Elektrottaki elektron transfer direnci genellikle MYH'nin iç direnci olarak tanımlanmaktadır. Bakteriyel katalistler ve anot elektrot arasındaki elektron transferi ciddi zorluklar yaratmaktadır [6]. MYH'de en kritik adım, elektronların bakterilerden elektrota transferidir. Yapılan deneysel çalışmalarda elektronların anota taşınım mekanizmalarının, direk elektron transferi (DET) ve medyatör kullanılarak yapılan elektron transferi (MET) şeklinde gerçekleştiği bulunmuştur. Anot bölümünde bulunan elektrodun yüzeyi üzerinde büyüyen mikroorganizmalar, organik bileşikleri oksitleyerek hidrojen iyonu ve elektron oluştururlar. Biyokimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya elektronlar bir direnç aracılığı ile anottan katoda doğru ilerleyerek elektrik akımı oluştururken, protonlar geçirgen membrandan katot bölgesine membran aracılığı ile geçerler. Katot bölgesine geçen protonlar burada bulunan oksijen ile birleşerek su oluştururlar. Katot bölgesine geçen pozitif yüklü protonların varlığı ile anot bölgesinde bulunan elektronlar katoda doğru çekilir ve böylece elektrik akımı oluşur [35].

3.1.1 MYH'nin Tarihsel Gelişimi

Bakterilerden enerji elde etme fikri ilk olarak Durham Üniversitesi'nde Botanik profesörü MC Potter tarafından 1911 yılında ortaya atılmıştır. Mikroorganizmaların organik bileşiklerin bozunmasını sağlayarak elektrik enerjisi ürettiğini farketmiştir. İnsanların gelecekte enerji ihtiyacını bu tip sistemlerden karşılayacağını varsaydı ve basit bir mikrobiyal yakıt hücresi kurdu ancak bakteri metabolizması hakkında geniş bir bilgi sahibi olamamıştır [36]. 1980'li yılların başlarına kadar kayda değer bir çalışma yapılamamıştır. M. J. Allen ve H. Peter Bennetto şu anda çalışılan mikrobiyal yakıt hücrelerinin ilk dizaynını yaptı, Allen ve Bennetto 1985 yılında yakıt hücrelerinden elektrik enerjisi üretmenin temel prensibinin elektron transferinden kaynaklandığını farketmiş ve bunu üzerine çalışmalar yapılmıştır [57]. 1990'lı yılların başında bir çok akademisyen bu konu üzerinde çalışmalar başladı. Kore den B-H. Kim bazı bakterilerin medyatör kullanmadan kendi elektrokimyasal potansiyelleri ile elektrik enerjisi üretebileceğini bulunmuştur. Yıllar geçtikçe MYH ile yapılan çalışmalar artmaya devam etmiştir. Şekil 3.2'de MYH ile ilgili 2012 yılının Ekim ayına kadar çıkarılan yayın sayısı gösterilmiştir. 2000 – 2012 yılları arasında çıkan yayın sayısında 6 kat artış görülmektedir [37]. Bu durum MYH'lerin gelecek vaat eden bir teknoloji olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.2 MYH ile ilgili çıkmış makale sayısı [37]

3.2 Yakıt Hücreleri ve Çevresel Etkileri

1839'da İngiliz hukukçu ve amatör fizikçisi William Grove tarafından yakıt pilinin ilk prensipleri keşfedilmiştir. Grove, her birinin içinde hidrojen ve oksijenin varolduğu, elektrik üreten 4 adet büyük hücreden (pil) oluşan ve sonra daha küçük boyutlu diğer bir hücre içinde de suyun ayrıştırıldığı bir sistemi geliştirmiştir. Yakıt pilleri 1839 yılında ilk olarak gündeme gelmesine rağmen, NASA'nın bu sistemleri uzay uçuşlarındaki potansiyel uygulamalarda kullanma fikri yaklaşık 120 yıl sonra ortaya çıkmıştır. Bu çalışmaların sonucu olarak, 1960'lı yıllarda, sanayi kuruluşları yakıt pillerinin ticari potansiyellerinin farkına varmaya başladılar. Fakat bazı teknik engeller ve yüksek yatırım maliyetleri nedeniyle, yakıt pillerinin o dönemde varolan enerji teknolojileri ile yarışabilecek düzeyde ekonomik olmadığı görüldü. 1984 den bu yana, Birleşik Devletler Enerji Bakanlığı Office of Transportation Technologies bölümü yakıt pili araştırmaları ve teknolojisinin gelişimi için destek vermektedir. Bunun sonucunda dünya üzerindeki birçok şirket yakıt pili teknolojisinin teknik ve ekonomik açıdan geliştirmek, yüksek performans karakteristikleri, güvenilirlik, dayanıklılık, daha az maliyet ve pozitif çevresel etkiler elde etmek için uğraş vermektedirler [34].

İşletme koşulları dikkate alındığında değişik tipte bazı yakıt pili sistemleri ile karşılaşmak mümkündür. Günümüzde yakıt pilleri teknolojisi iki önemli uygulama üzerinde yoğunlaşmış bulunmaktadır. Bu araştırmalar ulaşım teknolojisindeki uygulamalar ve bunun dışında kalan sabit elektrik üretim uygulamaları düzeyindedir. Sabit uygulamalar var olan yakıt hazırlama altyapılarının da yardımıyla uygulamada belli bir noktaya gelmiş ve dünyada şu anda bazı ülkelerde ticari hale gelmeye başlamıştır. Bunun yanında ulaşım uygulamalarındaki çalışmalarda oldukça fazla mesafe katedilmiş olup prototip çalışmalar üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Yakıt pillerin çevre üzerindeki etkileri incelenirken üzerinde durulması gerekli önemli konulardan biri kullanılan hidrojen zengin yakıt kaynağıdır. Çevresel etkiler en başta yakıt türüne bağlıdır. Eğer saf hidrojen kullanılıyorsa, yakıt pilleri su dışında sıfır emisyon üretirler. Hidrojenin saf halde depolanması ve ulaşımında uygun bir yakıt olarak kullanılması oldukça problemli bir konudur. Buna bağlı olarak hidrojen zengin yakıt karışımını, fosil kaynaklı yada diğer yakıtlardan elde edebilmek için, hali hazırda altyapısı gelişmiş yakıt hazırlama (Reforming) yöntemleri öngörülmektedir. Yakıt pillerinin çevresel yararları, gelişiminde rol oynayan motive edici ana unsurlardan bir kısmıdır. Bu faydalar, sıfır ya da sıfıra yakın kirleticiler (NO_x, SO_x, CO ve hidrokarbonlar) ve çok düşük gürültü emisyonlarıdır [33]. Yakıt pillerinin bu çevre dostu olma özellikleri, tüketicilerin evlerine veya işlerine yakın olan güç üretimi tesislerine karşı olan sert tavırlarını da yumuşatacaktır. Çünkü birçok tüketici kirlilik ve gürültüden kaçmak için tesislerden oldukça uzakta yaşamayı tercih etmektedirler. Yakıt pillerinin bu açıdan iyi özellikleri olması nedeniyle, yerleşim yerlerinde güç üretimi tesisi olsa bile, insanlar bundan çok rahatsız olmayacaklardır. Bu özellik dağıtılmış güç sistemi için bir olasılık sunmaktadır [34].

Yakıt pilli araçların getirdikleri birçok çevresel etkiden söz edilebilir. Geleceğin yakıt pilli bir aracı, bugünün araçlarından % 98-100 oranında daha temiz olma gibi bir faydayı gündeme getirmektedir. Bu durum, şu anda dünyada ulaşım araçlarından kaynaklanan çevre kirliliğini büyük ölçüde azaltacaktır. Amerika Birleşik Devletlerinde yapılan bir araştırmaya göre, en kirli eyaletlerde, bu araçlarla sıfır ya da sıfıra çok yakın kirlilik, aracın ömrü boyunca, araç başına 4300 \$ ile 8300 \$ arasında bir ekonomik kazanç sağlayacaktır [2]. Araç teknolojisi ve sabit elektrik üretimi alanlarında yakıt pillerinin

kullanımının, halen büyük bir problem olarak karşımızda duran, dünya üzerindeki sera etkisinin azaltılmasında da önemli bir rolü olacağı açıktır. Yenilenebilir yakıtlarla çalışılan yakıt pillerinin kullanımıyla atmosfere yayılan ısı tutucu gazlarda % 85 – 100 oranında bir azalma meydana gelecektir. Kullanılan yakıt doğal gazdan bile elde edilse, azaltılan emisyon yüzdesi % 60 – 70 civarında olacaktır [34].

3.3 Biyolojik Mekanizma

3.3.1 Bakteriyel Piller (Nanowire) ile Doğrudan Transfer

Direk elektron transferi, mikroorganizmaların hücre membranları ya da pil yapılarıyla, anot elektrot yüzeyi ile yapmış oldukları fiziksel temas aracılığıyla yapılan elektron taşınımıdır. Hücre membranı ile taşınım sitokrom-c proteinleri aracılığı ile olurken, pil aracılığı ile yapılan taşınım nanowire'lar aracılığıyla olmaktadır. Nanowirelar bazı bakterilerin oluşturduğu, elektrokimyasal olarak aktif olduğu kanıtlanan spesifik bir pildir [39]. Direk elektron transferinin gerçekleşmesi için membran bağımlı elektron taşıma proteinlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu proteinler bakterinin içerisinde yer alan elektronların, hücre dışı membranda yer alan ve dış ortamda bulunan katı elektron alıcıya (metal oksit ya da MYH anodu gibi) iletilmesini sağlayan bir redoks proteinine iletirler. Bu sistem hücre membranı ile taşınım yapan organizmalarda Mtr solunum yoludur. Bu yolda 5 ana protein bileşeni (OmcA, MtrC, MtrA, MtrB, ve CymA) tanımlanmıştır [32]. Lin vd. [40], yaptıkları çalışmada mtrCAB'nin bir operon sistemi oluşturduğunu göstermişlerdir MtrB'nin metal indirgenmesinden sorumlu olduğu, MtrA'nın periplazmik alanda bulunan, MtrC'nin ise terminal Fe(III) reduktaz aktivitesi için gerekli olan bir dış membran proteini olduğu elde edilmiştir. CymA ile ilgili yapılan deneylerde bu proteinin, dört hem grubuna sahip olan membran bağlı c-tipi sitokrom olduğu bulunmuştur. CymA'nın, elektron transfer zincirinde *Shewanella* spp. türleri için nitrat, fumarat, Fe(III) ve metal oksitler gibi bir çok terminal redüktazlar için elektron transfer ettiği bulunmuştur [39]. OmcA gen bölgesi eksik olan mutantların diğer türlere oranla Mn(IV) indirgenmesinde %55 daha az etkili olduğunu kanıtlamış, bu gen bölgesinin Fe(III) indirgenmesinde etkili olmayan bir dış membran proteini oluşturduğunu göstermişlerdir [40]. Hücre membranı ile yapılan direkt elektron

transferi *Shewanella spp.* türlerinde görülür iken, pil aracılığı ile direkt elektron transferi ise *Geobacter spp.* türleri arasında görülmektedir. Pil aracılığı ile yapılan elektron taşıma sistemi hücre membranı ile yapılan taşınımına benzer şekilde olmaktadır. Pil ile yapılan taşınımında yer alan proteinler, diğer taşınımında yer alan proteinlerden farklıdır. Pil aracılığı ile yapılan elektron taşınımında rol alan proteinler OmcS ve OmcE'dir. Bu iki proteinin görevi, hücre içerisinde açığa çıkan elektronları nanowire adı verilen özel pilusa iletmeleridir. İki direk elektron taşınımı arasındaki en önemli fark, hücre membranı ile yapılan elektron taşınımında bu türler anot elektrotla yüzeysel temas içinde olmak zorunda iken, pil aracılığı ile yapılan elektron taşınımında bakterilerin anot elektrotla direk olarak temasları gerekmektedir. Çünkü pil yapısı uzundur, pilin ucunun anot elektrotla temas etmesi yeterlidir [40]. Pil aracılığı ile elektronunu ileten bakterilerin daha çok elektrik enerjisi üretmelerinin nedeni, aynı anot elektrot yüzey alanına membranları aracılığı ile taşınım yapan bakterilerden daha fazla bakterinin elektronlarını iletebilmeleridir. Kimyasal medyatörlerin hücre duvarı ve elektrot arasında elektron transferini teşvik ettiği ve MYH performansını arttırdığı rapor edilmiştir [40].

3.4 Sitokromlar ile Hücre Yüzeyinden Doğrudan Transfer

Yaygın olarak kullanılan kimyasal medyatörler, neutral red (NR), methylene blue (MB), thionine, meldon's blue (MeB), 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone (HNQ), anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) ve Fe(III) EDTA gibi metalloorganikleri ve boyaları içermektedir. Shouliang vd. [40], Mikroorganizma olarak *E. coli*, karbon kaynağı ve medyatör olarak, glikoz, thionine, NR'nin kullanıldığı MYH sisteminde, NR kullanımının, thionine'ne oranla 10 kat daha fazla akım üretildiği bulunmuştur. Hidrofobik özellikteki palmitik asit veya lektin tabakalarının platin ile kaplı olan elektrot reaksiyonlarındaki etkisinin incelendiği çalışmada, palmitik asit tabakasındaki kalınlık artışına bağlı olarak difüzyon tabakasındaki artıştan dolayı, akım üretiminin azaldığını bulmuşlardır. Fe^{+3} ve $[Fe(III)EDTA]^-$ medyatörlerinin elektrot reaksiyonları palmitik asit tarafından inhibe edilirken, $[Co(II)(phen)^3]^{+2}$ ve methoxy yüzeyine PMS medyatörlerinin aktivitesi 50 nmol'a elektron taşıyan bakterilerin anot yüzeyinde oluşturdukları biyofilm asit varlığında etkilenmemiştir [40].

3.5 Medyatörler İle Transfer

Engeli aşmak için indirgenme ve yükseltgenme gibi özelliklere ekstra maliyet gerektirmedikleri için MYH sistemlerinde sahip medyatörlere ihtiyaç duyarlar. Medyatörler, hücre içine kullanımları kimyasal medyatörlere göre daha çok tercih kolayca girebilen ve burada elektron taşıma sistemlerinde edilmektedir. Ieropoulos vd. [32]. *shewanella algae* BrY suşu tarafından görev alan elektron taşıyıcılardan elektronları alarak indirgenen üretilen melanin, *Geothrix fermentans*'ın ürettiği quinon taşıyıcılardır. Hücre içine giren medyatörler herhangi bir bileşeni *Shewanella oneidensis* MR1 tarafından üretilen kimyasal tepkimeye girmeden hücreden çıkarlar ve aldıkları menaquinon *Pseudomonas aeruginosa* KRP1'in ürettiği bu elektronları anot elektrotta vererek yükseltgenirler [47]. Schröder vd. [35], yaptığı çalışmada *Shewanella* türlerinin ürettikleri riboflavin, aşamalarda mikroorganizmaya ve anot elektrotta herhangi bir flavin mononucleotit (FMN) ve flavin adenin dinukleotit zarar vermezler. *Escherichia coli*, *Pseudomonas*, *Proteus*, (FAD) Schröder vd. [35], bileşikleri biyolojik medyatörlere örnek olarak ve *Bacillus* cinslerine ait türler metabolizma sonucu oluşan verilebilir [35]. Yaptıkları çalışmada, Fe(III) elektronları hücre dışına vermede sorun yaşadıkları için, oksitlerini indirgeyen *Geothrix fermentans* türünün medyatör medyatörler bunlar için çok önemlidir.

3.6 Voltaj ve Güç Üretimi

3.6.1 Voltaj Üretimi

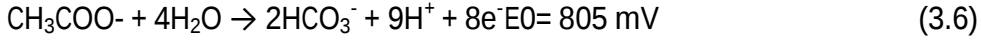
Mikrobiyal yakıt hücrelerinde elde edilen maksimum voltaj 0,3 V ile 0,7 V arasındadır. Voltaj, dış direncin ($R_{dış}$) (ya da devre üzerindeki yükün) ve akımın (I) bir fonksiyonudur [2]. Hidrojen yakıt hücreleri -0.7 V ile tek hücreli olarak işletilmektedir ve daha yüksek voltajlar elde edilebilmesi için birbirleriyle birleştirilmeleri gerekmektedir. Voltajlar bazen DC-DC kullanılarak yükseltilebilir ve DC'den AC'ye de dönüştürülebilir. Harici rezistans üzerinden geçen voltaj ya da MYH'deki yük multimetre kullanarak ölçülmektedir. Voltaj ölçümleri Ohm kanunu kullanılarak akım değerlerine dönüştürülür:

$$V = IR$$

Burada, V: Voltaj, I: Akım, A, R: Direnç, Ω dur.

MYH tarafından üretilen voltaj, ana redoks reaksiyonunun Gibbs serbest entalpisinden anlaşılabilir. Bakteriyel metabolik aktivitelerin ortak ara ürünü olan asetatın parçalanmasına ait reaksiyonlar şöyledir:

Anotta (asetat oksidasyonu, pH=7):



Katotta (oksijen varlığında, pH= 7):



Bu durumda teorik elektro motor kuvveti 1,1V iken, pratikte elde edilen değer her zaman bu değer altındadır. Kayıplar, bakteri metabolizması ve biyofilm yapısına bağlıdır. MYH'lerdeki gerçek voltaj değeri çoğunlukla 0,6 V ile 0,8 V arasındadır [5]. Hücre potansiyeli olarak kullanılır. Küçük bir MYH sisteminden üretilen akım küçük olur bu yüzden laboratuvarlar da küçük bir MYH sistemi kurulduğu zaman akım ölçülmez ancak değer ölçülmesi yerine rezistansa $I=E/R_{\text{ex}}$ değerinde düşmektedir. MYH'den üretilen en yüksek voltaj açık devre voltajı'dır. Açık Devre Voltajı (OCV) ile sembolize edilir ve devre bağlı değil iken ölçülebilmektedir (sonsuz direnç, sıfır akım). Direnç azaldıkça voltaj değeri de azalır. Herhangi bir zamanda elde edilen güç $P=IE$ ile hesaplanır.

MYH tarafından üretilen voltaj değerinin anlaşılması ve tahmin edilmesi kimyasal yakıt hücrelerinden daha zordur. MYH'de bakterilerin elektrotta toplanması, enzim üretebilmesi ya da elektronların hücre dışına taşınmasını sağlayacak yapının elde edilmesi zaman almaktadır. Karışık kültürlerde, farklı bakteriler farklı potansiyellerde büyüüp yerleşebilirler. Bununla birlikte, elektron vericiler (substratlar) ve alıcılar (oksidantlar) arasındaki termodinamik ilişkiyi dayanılarak elde edilebilecek maksimum voltaj değeri sınırlıdır.

MYH tarafından üretilen voltaj değerinin anlaşılması ve tahmin edilmesi kimyasal yakıt hücrelerinden daha zordur. MYH'de bakterilerin elektrotta toplanması, enzim üretebilmesi ya da elektronların hücre dışına taşınmasını sağlayacak yapının elde edilmesi zaman almaktadır. Karışık kültürlerde, farklı bakteriler farklı potansiyellerde

büyüyüp yerleşebilirler. Bununla birlikte, elektron vericiler (substratlar) ve alıcılar (oksidantlar) arasındaki termodinamik ilişkiyi dayanılarak elde edilebilecek maksimum voltaj değeri sınırlıdır.

3.6.2 Güç Üretimi

MYH'de üretilen güç aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır [5]:

$$P = I \cdot V$$

Burada, I: Akım, A, V: Voltaj, V, P: Güç, W' tır.

Güç yoğunluğu, anot elektrot yüzey alanı ya da anot bölmesinin hacmi ile üretilen güç arasında ilişki kurmak için kullanılır. Anot elektrot yüzey alanına bağlı olarak güç yoğunluğu;

$$PDA = IV/AA$$

Burada, PDA: Elektrot alanına bağlı güç yoğunluğu, W/m^2 , AA: Anot elektrot yüzey alanı, m^2 'dir.

Toplam ya da net anot bölmesinin hacmine bağlı olarak güç yoğunluğu;

$$PDV = IV/A$$

Burada, PDV: Anot hacmine bağlı güç yoğunluğu, W/m^3 : Anot bölmesinin hacmi, L ya da m^3 'tür.

Elde edilen enerjinin yüzey alanı ile normalize edilmesi.

MYH'de elde edilen enerjinin ne kadar yeterli olduğu, sistemin yapısından kaynaklı durumlardan ötürü elde edilen verim yönünden tam olarak açıklanamamaktadır. Örneğin; anot'un yüzey alanı bakterilerin büyüebilmesi için uygun bir yer olmaktadır ve bu yüzey alanının miktarı elde edilecek olan enerji miktarı için önemlidir. Bu yüzden enerji üretimini anot yüzeyi ile normalize etmek çok karşılaşılan bir durumdur, A_{an} , ve MYH'de üretilen enerji yoğunluğu şeklinde ifade edilir.

Hesaplamalarda yüzey alanı A_{an} ile sembolize edilir, ancak bu her çalışma da aynı şekilde sembolize edilmemektedir. Reaktörler de anodun suda askıda bulunduğu yerlerde, örneğin; proje de öngörülen ya da elektrot'un her iki yanına gelecek şekilde

geometrik olarak dizayn edilen yerler de, $AAN=2IANWAN$ ile hesaplanır. IAN ve WAN sırasıyla elektrotların uzunluk ve genişliğini sembolize eder [5]. Anot, yüzeye yapıştırıldığında (baskılandığında) sadece bir kısmı kullanılabilir [5]. Diğer çalışmalarda, elektrot yüzeyinin toplam alanı ve yüzey alanı gibi ulaşılabilir tüm alanlar toplam yüzey alanını oluşturmaktadır [6]. Toplam yüzey alanı gaz adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplandığında (örneğin Argon metodu), kullanılabilir yüzey alanı; por çapları gibi bir bakteri tarafından bile ulaşılabilir olan kısımlar da hesaplandığında tahmin edilenden fazla çıkabilir. Hedeflenen temel yüzey alanının anot materyalleri karşılaştırılması yapılırken, başvuru ilk metot öncelikli anot materyallerinin belirlenmesi yönündedir.

3.6.3 Enerji

Mikrobiyal yakıt hücre teknolojisi, organik bileşiklerin bağlarındaki depolanmış enerjiyi mikroorganizmaların aktiviteleri sonucu elektrik enerjisine dönüştüren alternatif bir yaklaşımdır. MYH işletilirken en önemli amaç enerji üretimi olsa da, biyokütle içerisinde depolanmış olan elektronların olabildiğince akım halinde elde edilmesi ve olabildiğince enerji kazanımı da gerçekleştirilebilmektir. Elektronların geri kazanımı kolombik verim olarak adlandırılmakta ve başlangıçta kullanılan organik materyale oranla, akım olarak geri kazanılan elektron miktarı olarak bilinmektedir. İkinci bölümde anlatıldığı üzere substratın oksidasyonu elektron giderimi ile meydana gelmektedir ve substratlar için tanımlanan her bir mol elektron (be) yarı reaksiyonlara dayandırılarak yazılmaktadır.

3.7 MYH’lerde Kullanılan Malzemeler

MYH’lerinde kullanılacak malzemelere dikkat edilmesinin sebebi iyi bir malzeme ile güç üretimi artırılabilir ancak seçtiğimiz malzemenin kolay temin edilebilir ve ekonomik olması önemlidir [2,3]. Yakıt hücrelerinde anot, katot ve membran olmak üzere üç temel bileşen vardır.

3.7.1 Anot Malzemeleri

Anot bölmesi, anot elektrotu, substrat ve mikrobiyal kültürden oluşur. Sülfat ve nitrat gibi oksijen ve alternatif elektron alıcıları, anot bölmesindeki meydana gelen anaerobik

veya anaerobik solunumu engellediğinden anotta bulunmamalıdır. Substratın metabolizması, bir son elektron alıcısı yerine anota elektronların transferiyle anot bölmesinde meydana gelir. MYH'nin güç çıkışı anottaki substrat konsantrasyonu artışıyla artar ve Monod bağlantısı gibi modellenenebilir. Substratlar, glikoz, diğer hazırlanmış besi maddesi ve atıksuyun bir çeşitini içeren tasarlanmış MYH'de test edilir. Anot malzemesi, elektrik iletkenliği, biyoyumu ve kimyasal dayanımı olmalıdır. Grafit çubuk veya levhalar, karbon kağıdı ve karbon kumaş, elektrik iletkenliği, düşük maliyet ve kullanılabilirlik nedenleriyle sıkça kullanılırlar [5]. Grafit, platin veya mangan gibi anot ve mikroorganizmalar arasında elektron transfer verimini arttıran çeşitli bileşenlerle yerleştirilebilirler. Geniş yüzey alanının mikrobiyal gelişim için kullanılabilmesi ve elektron transferi nedeniyle yüzey alanının, kırılmış grafit, grafit keçesi ve ağımsı cam karbon kullanılması ile arttırılması yüksek güç elde edilebilir, fakat biyofilm gelişmesi ve yüksek porozitenin sağlanması ile tıkanıklığın azalması esastır [5]. MYH güç çıkışı, genellikle katı anot veya karbon kağıdı kullanılması tasarımı için anot yüzey alanı (m^2) temel alınmasıyla normalize edilir. Kırılmış grafit veya grafit kömürü anotlar ile tasarım için, anot bölmesinin hacmi oldukça yer kaplayabilir, akım gücü toplam anot hacmi, toplam anot bölümü hacmi veya net anot hacmi (m^3) temel alınarak hesaplanabilir. Anot malzemesinin çok iyi derecede iletken, korozyon olmayan, büyük yüzey alanına ve yüksek gözenek hacmine sahip, tıkanmayan, düşük maliyetli, yapımı kolay ve büyük ölçekli uygulamalarda da kullanılabilir olması gerekir [3]. Karbon bazlı malzemelerden anot elektrot olarak sıklıkla kullanılan malzemeler, karbon kağıt, karbon kumaş, karbon köpük ve karbon süngerdir. Bu malzemeler yüksek iletkenliğe sahiptirler ve bakteri gelişimi için de uygun bulunmuştur [2]. Karbon kağıt hafif kırılğan bir malzemedir fakat bağlantısı kolaydır. Bakır da iletken bir malzemedir ancak zamanla toksik etki yapacağından tercih edilmemelidir [5]. Bunların dışında grafit çubuk, grafit keçe, grafit plaka, grafit levha, grafit granül, grafit fiber ve grafit fırça, metal ve metal kaplama malzemeler olarak sıralanabilir [36]. Karbon bazlı malzemeler, yüksek elektrik iletkenliğine, büyük yüzey alanına sahip olması ve mikrobiyal ortamdaki kararlılığından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Bazı durumlarda MYH'de güç üretimini artırmak için karbon bazlı anotlar, metal ya da metal oksitleriyle değişiklik yapılarak kullanılmaktadır [3]. Neczaj vd. [24], iki bölmeli MYH'de yaptıkları çalışmada anot elektrot olarak grafit

ubuk, grafit keçe ve grafit köpük kullanarak, bu üç malzeme ile elde edilen akım yoğunluklarını karşılaştırmışlardır. Grafit keçe ile elde edilen akımın grafit çubuk ile elde edilene göre üç kat daha fazla olduğu görülmüştür. Söz konusu çalışmada, bu farkın, malzemeden değil yüzey alanından kaynaklandığı vurgulanmıştır. Grafit granüller anot malzemesi olarak ilk kez Antonopoulou vd. [2] tarafından kullanılmıştır.

Katot Malzemeleri

Katot bölmesi, katot ve son elektron alıcıdan oluşur. Katot katı grafit çubuk, grafit granülleri, camsı karbon veya karbon kağıdı olabilir. Elektron alıcı gibi oksijen kullanan katotlar için Mn veya Pt katalizleri, oksijen indirgeyen elektronların gelişimi için sıklıkla yzeze gmlrlenir. Hem iki hazneli hem de tek hazneli MYH tasarımları araştırılmakta ve geliştirilmektedir. İki hazneli tasarımda katot bölmesi çözünmüş oksijen içeren sulu çözelti veya potasyum ferrosiyanür gibi diğer elektron alıcı bileşik ile doldurulmalıdır ($K_3(Fe(CN)_6)$). Yüksek redoks potansiyeline (doğal pH'ta +0,8 V) sahip olan oksijen mekanik veya kabarcıklı havalandırma ve kimyasal atık olmayan ürünleri ile doldurmak oldukça kolaydır. Birçok sulu katot çalışmalarında kullanılan ferrosiyanür oksijene göre daha az redoks potansiyeline sahiptir (+ 0,356 V) fakat gelişmiş elektron taşınımı nedeniyle, 1.5 – 1.8 faktöründe oksitlenmiş bir katot ile akım gücünün arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte ferrosiyanür oksijenle kolay oksitlenmez ve kimyasal olarak yıkanabilir. Bu sebepten dolayı, sürekli akımlı veya büyük sistemlerde kullanılması mümkün olmayabilir [41].

Tek hazneli tasarımda, katot bölmesi katot olarak kullanılan karbon kumaş veya karbon kağıdı ile birlikte açık havalı bir bölmedir. Tek hazneli tasarımlar katot bölmesi olmaması sebebiyle daha küçük toplam reaktör hacmine sahiptir ve oksijen sağlanması için havalandırmaya ihtiyaç duymaz. Bu tasarımlarda, su korumalı karbon kumaş doğrudan elektron transferi meydana gelebilmesi için PEM'e genellikle sıcak baskılanır. PEM, bu tasarımlar dışına bırakıldığında karbon katotları veya kumaşları, karbon kumaşa politetrafloroetilen uygulaması veya anot dışından sızan suyu önlemek için grafit boyalı ultrafiltrasyon hidrofilik membran giydirilmesiyle su geçirmez olur. Laboratuar koşulları altında tek bölmeli tasarımda iki bölmeli tasarıma göre daha yüksek güç akımı elde edilmiştir [42].

Katot malzemesi, MYH'lerde güç üretimini sınırlayan ve performansı büyük ölçüde etkileyen bir diğer faktördür. Çalışmalarda reaktör ve atıksu tipine göre farklı katot malzemeler kullanılmıştır. Genellikle grafit bazlı malzemeler kullanılmakla birlikte anot elektrot olarak kullanılan malzemeler, katot elektrot olarak da kullanılabilir [2]. İki bölmeli MYH'lerde katot çözeltisi olarak çeşitli elektron alıcıları kullanılmıştır. Katot bölmesinde elektron alıcısı olarak genellikle O_2 kullanılmaktadır. Bunun dışında ferrisiyanür de çalışmalarda sıklıkla kullanılan elektron alıcısıdır. Ferrisiyanür ve permanganat gibi kimyasallar uzun süreli işletmeler için sürdürülebilir ve pratik olmamalarına rağmen kullanılmaktadır. Elektron alıcısı olarak oksijen kullanılması, yüksek termodinamik redoks potansiyeline sahip olması, sürdürülebilir işletimi ve temin edilebilirliğinin kolay olması açısından avantajlıdır. Bununla birlikte metal katalizör kullanılmadıkça yüksek katodik potansiyele sahip olunması zordur. Çok düşük yükleme oranlarında dahi platin, oksijenin indirgenmesini hızlandırır. Katot olarak karbon kumaşın kullanıldığı bazı çalışmalarda elektrot Pt kaplanmış [2,6]. Yapılan çalışmalarda platinden daha ucuz, demir (II) ftalosiyenin gibi metaller de katalizör olarak kullanılmıştır [6]. Yapılan çalışmalarda %30 civarında daha yüksek akım yoğunluğun görüldüğü gözlenmiştir. Düz karbon kağıt, karbon keçe ve platin kaplanmış karbon kağıt şeklinde dört farklı katot malzemesi kullanarak yukarı akışlı MYH'de güç üretimini incelemişlerdir. Çalışmanın sonunda aktif karbon fiber keçe ile yapılan testlerde maksimum güç yoğunluğu 315 mW/m^2 elde edilmiştir. Diğer üç elektrotta bu değerler oldukça düşük olup, karbon kağıt için 67 mW/m^2 , karbon keçe için 77 mW/m^2 ve platin kaplanmış karbon kağıt için 124 mW/m^2 'dir. Çalışmada ayrıca aktif karbon fiber keçe elektrot platin ile kaplanarak da güç üretimine etkisi incelenmiştir. %24 artırarak 392 mW/m^2 'ye yükseltmiştir [6].

3.7.2 Membran

Anota oksijenin difüzyonu sınırlanırken anot bölmelerinden katota hidrojen geçişine izin veren MYH tasarımlarında PEM ve CEM genellikle katot ve anot bölmelerinden fiziksel olarak ayrılır. Anot bölmesindeki substratın oksidasyonundan üretilen protonlar, taşınmamış veya nötralize olmamış çözeltinin pH'ını düşürür. Anottaki oksijen difüzyonu, anota elektronlar transfer edilmeden substratın oksidasyonuna neden olur.

Hidrojen yakıt hücrelerde bunların ilk kez kullanımı nedeniyle Nafion (DuPont) membranları genellikle PEM gibi MYH araştırmalarında kullanılırlar. Nafion membranları hidrofilik sülfonat grupları ($-SO_3$) yapışmış bir hidrofobik florokarbon temelinden oluşmuştır. Birçok membran da MYH substratlarında tipik bulunan sodyum, potasyum, alüminyum, kalsiyum ve magnezyum gibi diğerkatyonların yüksek geçişine izin verirler. PEM'e karşı oksijen difüzyonunun miktarı için Fick yasasının zamanla değişmez tek boyutlu şekli kullanılabilir [6,42]. Membran, iki bölmeli MYH'lerde anot ile katot bölmelerini ayıran ve anottan katota proton transferini sağlayan malzemedir. Membranın diğerbir özelliğı de katottan anota oksijen difüzyonunu ve katot çözeltisindeki diğerkatyonların anoda geçişini engellemesidir. Ayırıcının olmaması durumunda oksijen ve substrat difüzyonu artmakta ve böylece kolombik verim ve anot mikroorganizmalarının biyoelektrokatalitik aktiviteleri düşmektedir [41]. Membranların dezavantajları yüksek maliyetli olmaları (Nafion 117 1400 \$/m², CMI-7000 80\$/m²; Membranes International, Inc.) ve sistem performansını düşürmeleridir [51]. Maliyetin yüksek olması büyük ölçekli uygulamalar için malzemenin kullanımını sınırlandırır. Substrat difüzyonunun artması membran yüzeyinin tıkanmasına sebep olur. Membrandaki proton transfer hızının düşük olması anot ve katottaki reaksiyon hızını etkilemektedir. Protonların anotta birikmesi ise mikrobiyal aktiviteyi durdurur [3]. Elektrotların arasındaki ayırıcı, genellikle katyon değiştirici membranlar, anyon değiştirici membranlar ve ultrafiltrasyon membranlardır [28]. Literatüre bakıldığında sıklıkla kullanılan katyon değiştirici membranların Nafion 117 ve Ultrex CMI-7000 olduğu görülmektedir [2,6,40]. Nafion 117 (117, membranın kalınlığını ifade eden kod), MYH'lerde en sık kullanılanı membrandır [6]. Nafion, proton değiştirici membran olarak da adlandırılabilir. Bu membran perflorasülfonatlı polimerik membrandır. Eksi yüklü sülfonat gruplarının varlığından dolayı çeşitli katyonlara yüksek iletkenlik gösterir. MYH'de protonlar ile diğerkatyonların membrandan geçiş için rekabet halinde olmaları da performansı etkilemektedir. Anotta üretilen protonlar yeterli hızda katota geçemezlerse, anotta pH düşecek, katotta ise artacaktır. Anotta pH'nın düşmesi bakteri faaliyetini ve dolayısıyla akım üretimini etkileyecektir. Katotta artması ise protonların (H^+) kütle transfer hızını olumsuz yönde etkileyerek MYH sisteminde katot bölmesine proton taşınımının sınırlandırılmasına yol açacaktır. Katot bölmesindeki pH değişimi

tampon çözelti kullanılarak dengeye getirilebilir. Ancak bu durumun güç üretimine etkisi olabilen biyofilmdeki pH değişimlerini ne derece etkileyeceği hususu net değildir [6]. CMI-7000, MYH'lerde kullanılan diğer bir katyon değiştirici membrandır. Çapraz bağlı yapısıyla jel polistiren ve divinilbenzenli güçlü asit polimer membrandır. Nafion 117 membranı 0,019cm kalınlığında; CMI-7000 membranı ise 0,046 cm kalınlığındadır. CMI-7000 membranı Nafion 117'ye göre biraz daha kalın, daha sert ve düşük maliyetlidir [6]. CMI-7000 membranı, Nafion membrana karşı kıyaslanabilir bir katyon iletkenliğine ve dayanıklılığa sahiptir [41]. Kim vd. [6], çalışmalarında proton değiştirici membran varlığında ve yokluğunda, tek bölmeli hava katot MYH'nin performansını karşılaştırmışlardır. Membran varlığında elde ettikleri güç yoğunluğu 262 mW/m^2 iken, membransız durumda bu değer 494 mW/m^2 'ye yükselmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada da membranların işletme problemleri araştırılmıştır [39]. Buna göre bazı katyon türlerinin, Nafion'dan protonlara göre 105 kat fazla oranla geçtiğini ve bunun sonucunda katot bölmesinde bu katyonların biriktiği görülmüştür. Katot reaksiyonunda protonlar tüketilirken, katyon türlerinin varlığı katot bölmesinin pH'sını yükseltmektedir. Bu da MYH performansının düşmesine sebep olmaktadır.

3.8 MYH Tipleri

Literatürde bir çok MYH reaktörleri ile yapılan çalışmalar mevcuttur [2,6,41]. Yaygın olarak kullanılan mikrobiyal yakıt hücreleri iki bölmeli MYH si ve tek bölmeli hava katot MYH dir [9].

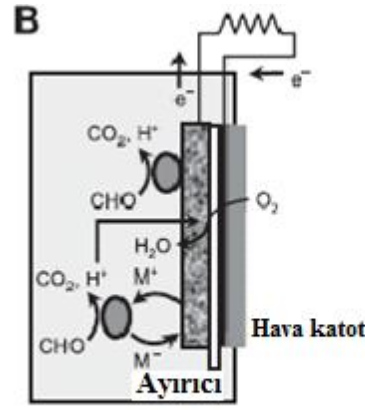
3.8.1 İki Bölmeli MYH

İki bölmeli MYH, anot bölmesi, katot bölmesi ve bu iki bölmeyi birbirinden ayıran proton değiştirici membrandan oluşmaktadır. Klasik MYH anot ve katot bölmeden oluşan iki bölmeli bir sistemdir. Anot bölmede elektronlar ve protonlar organik maddelerin anaerobik oksidasyonu sonucu üretilir [41]. Katota geçen elektronlar bir dış devre aracılığıyla ölçülür ve protonlar katot'a katyon değiştirici membran ile transfer edilir. Katot kısmında oksidant olarak O_2 ve potasyum ferri siyanür kullanılmıştır. Membrandan geçerek katot bölmesine geçen protonlar, katot bölmesindeki oksijen ile birleşerek su oluştururlar. İki bölmeli MYH'lerde dikkat edilecek nokta, seçilen

membranın protonun geçişine izin verip, substratın ve katottaki elektron alıcısının (genellikle O_2) geçişine izin vermemesidir [42]. MYH performansı, düşük potansiyele sahip (glikoz) organik maddeyle yüksek potansiyele sahip (oksijen) nihai elektron alıcısı arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlara bağlıdır [41]. MYH performansı, substrat dönüşüm hızından, anot ve katottaki aşırı gerilimden, proton değiştirici membranın performansından ve hücrenin iç direncinden etkilenmektedir. Kim vd. [41], yaptığı çalışmada asetat içeren sentetik atıksu ile MYH'sini beslemiştir (180 mg/L). Katot kısmına oksijen difüzyonunu kontrol etmek ve su kayıplarını azaltmak için olefin levha ile örtülmüştür. Maksimum güç yoğunluğu 750 Mw/m^2 bulunmuştur. Ancak katotta platin katalizördeki kayıplar ve biyokütledeki artış güç yoğunluğunu 280 Mw/m^2 ye düşürmüştür.

3.8.2 Tek Bölmeli MYH

Tek bölmeli MYH ile yapılan ilk çalışma 1989 yılında Katuri vd. [3] tarafından yayınlanmıştır. Tek bölmeli hava katot MYH'lerde katot bölmesi yoktur. Katot elektrot doğrudan hava ile temas halindedir. Üretilen protonlar anot çözeltisinden gözenekli hava katota geçerler [5]. Tek bölmeli MYH'lerde anot elektrot, membrana bitişik ya da membrandan ayrı olacak şekilde farklı reaktör tasarımları mevcuttur. Tek bölmeli MYH'lerde membran katota su sızmasını engeller ve anot bölmesine oksijen difüzyonunu azaltır. Havalı katot Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Anot bölmesindeki bakterinin oksijen tüketimi, düşük kolombik verime sebep olur [3].



Şekil 3.3 Havalı katot [5]

3.8.3 Diğer MYH Tipleri

Literatürde iki bölmeli ve tek bölmeli MYH dışında farklı tip reaktörlerle de çalışmalar yapılmıştır. Schröder vd. [35] tarafından tasarlanan dış kısmında katot iç kısmında ise anot bölmesinin yer aldığı tüp şeklindeki reaktörle yapılan çalışmada substrat olarak asetat, glikoz ve hastane atıksuyu kullanıldığında elde edilen maksimum güç yoğunlukları sırasıyla 90 W/m^3 , 66 W/m^3 ve 48 W/m^3 olarak kaydedilmiştir.

3.9 MYH'lerde Elektrik Üretimini Etkileyen Faktörler

MYH performansı, düşük potansiyele sahip (glikoz) organik maddeyle yüksek potansiyele sahip (oksijen) nihai elektron alıcısı arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlara bağlıdır [10]. MYH performansı, substrat dönüşüm hızından, anot ve katottaki aşırı gerilimden, proton değiştirici membranın performansından ve hücrenin iç direncinden etkilenmektedir.

Ohmik Kayıplar

Bir elektrokimyasal pil sisteminde elektrik akımı iletimi elektronik veya iyonik olarak gerçekleşmektedir [39]. Bir mikrobiyal elektroliz sistemindeki ohmik voltaj kayıpları, elektrotlar ve dış elektrik devresi arasındaki elektron akışına gösterilen direnç olarak tanımlanır [6]. Ohm kanununa göre ohmik kayıplar akımdan bağımsızdır. Bu durumda bir mikrobiyal elektroliz sistemindeki ohmik kayıpları minimize etmek için elektrot yüzeyindeki boşlukları azaltmak, direnci düşük bir elektrot materyali azaltmak gibi

yollara başvurularak mikrobiyal elektroliz sisteminin performansını arttırmak mümkün olabilir. Bir mikrobiyal yakıt hücresine uygulanması gereken minimum hücre potansiyeli sınırsız direnç ve sıfır akımın olduğu açık hücre koşullarında elde edilir. Devreden geçen akım uygulanması gereken bu minimum potansiyeli denge değerinden uzaklaştıran aşırı potansiyel oluşmasına sebep olur. Elektrokimyasal sistemdeki herhangi bir elektrotun polarizasyonu akım yoğunluğu ve gerçekleşen reaksiyona bağlıdır fakat diğer elektrodun durumuna bağlı değildir. Bu nedenle elektroliz sistemlerinde çalışılacak olan elektrotlar değerlendirilirken kendi başlarına değerlendirilmelidirler. Mikrobiyal elektroliz sistemlerindeki aşırı potansiyeller aktivasyon kayıpları, kolombik kayıplar ve konsantrasyon kayıpları olmak üzere üç ana başlık altında incelenir [6]. Bir redoks reaksiyonunda aktivasyon enerjisini aşabilmek için denge ekstra enerji uygulanması gerekmektedir. Elektrot yüzeyinde reaksiyona giren bir maddeden elektron alışverişi gerçekleşirken aktivasyon kayıpları meydana gelmektedir. Anotta gerçekleşen reaksiyonlar için aktivasyon aşırı potansiyelleri çoğunlukla mikroorganizma ve elektrot arasında meydana gelen transfer mekanizmasından kaynaklanır. Tüm bu durumlar göz önünde bulundurulduğunda, mikrobiyal yakıt hücresinde çalışılacak olan elektrotların yüzey alanının geniş tutulması vb. yöntemlerle modifiye edilerek elektrotların aşırı potansiyellerinin minimize edilmesi gerekmektedir [6]. Bakteriyel metabolik kayıpların kolombik kayıplar üzerinde anlamlı etkileri bulunmaktadır. Bakterilerin büyümesi için kullanılacak enerji substrat ve elektrot arasında meydana gelen potansiyel fark ile ayarlanabilir. Bu potansiyelin azaltılması hem hidrojen üretimi için gerekli olan enerjiyi hem de bakterinin süreç boyunca büyümek için kazanacağı enerjiyi azaltacaktır. Mikrobiyal yakıt sistemlerinde optimum performansı yakalamak için bakterinin enerji kullanımı ve elektrot potansiyelleri arasında bir dengenin kurulmasını gerektirmektedir. MYH yeni bir teknolojidir ve bu nedenle, pek çok araştırmacı bu reaktörlerin yapımına ve performansını etkileyen faktörlere yabancı olabilir. Dolayısıyla, prosesin mekanizmasının anlaşılması ve ilgili teknolojinin geliştirilmesi için yapılacak çok şey vardır. Substrat, MYH'lerde elektrik üretimini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Kullanılan substrata göre sistemde üretilen güç farklılık gösterir [38]. Anot bölmesindeki mikroorganizma türü, MYH tasarımı ve işletme koşulları güç üretimini ve

kolombik verimi etkilemektedir. MYH'de kullanılan bakteri çeşitleri de güç yoğunluğu ve kolombik verimi etkilemektedir. Metal indirgeyen bakterilerin varlığında medyatör ya da dış elektron taşınımına gerek kalmaz. Bu bakteriler, *Shewanella*, *Ghodoferax* ve *Geobacteraceae* ailelerindendir [38]. Sıcaklık, MYH performansını etkileyen bir diğer unsurdur. Bununla birlikte sıcaklığın MYH performansına olan etkisine dair yapılan çalışmalar oldukça az olup bunlar gerçek atıksuyla yapılan çalışmalar değildir. Gerçek atıksu ile yapılan çoğu çalışma mezofilik şartlarda gerçekleştirilmiştir [6]. Rabaey vd. [34] çalışmalarında farklı sıcaklık, pH, dış direnç ve giriş KOİ konsantrasyonları için MYH performansını incelemişlerdir. Düşük işletme sıcaklıklarında, yüksek sıcaklıklara göre daha yüksek akım ve kolombik verim elde edilmiştir. Bununla birlikte KOİ giderim verimi sıcaklığın düşmesiyle düşmüştür. Anot bölmesinin pH'sının 6,5 olduğu durumda MYH'de maksimum akım elde edilmiştir. Anot ve katot bölmeleri arasındaki pH farkının artması MYH'nin iç direncini düşürmüştür. Dış direncin düşük olması KOİ giderim verimini çok az artırmıştır. Düşük sıcaklıklarda da sistemde elektrik üretilmesi, elektrokimyasal olarak aktif bakterilerin düşük sıcaklıkta da aktivitelerini kaybetmediğini gösterir. Düşük sıcaklığın MYH performansına etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada ise sıcaklığın artmasıyla (4°C'den 30°C'ye) güç üretiminin arttığı görülmüştür [27]. Kolombik verim ise sıcaklığın artmasıyla düşmüştür.

3.10 MYH ile Yapılan Önceki Çalışmalar

Rozendal vd. [67], 2006 yılında yaptıkları çalışmada asetatı model bileşik olarak kullandıkları bir takım mikrobiyal yakıt deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Anot olarak disk şeklinde karbon keçe, katot olarak 50 g/mPt yüklü disk şeklinde titanyum elektrotların kullanıldığı mikrobiyal elektroliz sistemi anot ve katot bölmesi ayrılacak şekilde iki odalı olarak dizayn edilmiştir. 2 mM asetatın karbon kaynağı olarak kullanıldığı deneylerin sonucunda 24 saatlik deney süreleri için 53 ± 3 verimle $0,02 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ reaktör hidrojen gazı elde edilmiştir. Yapılan gözlemler sonucunda bu performans düşüklüğünün hidrojenin katot bölmesinden anot bölmesine difüzyonundan kaynaklı kaybindan ve katot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan yüksek aşırı potansiyellerden kaynaklanıyor olabileceğini öngörmüşlerdir. Bu difüzyon kayıpları ve aşırı potansiyeller optimize edildiği takdirde, mikrobiyal yakıt hücresi ile atık sudan

hidrojen üretiminin diğer yöntemlere kıyasla etkin bir yöntem olacağı Rozendal vd. [67], ilk defa ortaya konmuştur. Katyon değiştirici membranların mikrobiyal yakıt sistemlerinde yarattığı sıkıntıların ortaya konmasının ardından, Rozendal vd. [68], 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada, mikrobiyal elektroliz sistemlerinde kullanılabilecek alternatif iyon değiştirici membranları araştırmışlardır. Çalışmada katyon değiştirici membran (CEMs) , anyon değiştirici membran (AEMs), iki kutuplu membran (bipolar) (BPMs) ve yük mozağı membran (charge mosaic) (CMMs) olmak üzere dört farklı iyon değiştirici membran kullanılmış ve bunların mikrobiyal yakıt hücresi deneylerindeki etkinlikleri AEM >CEM>CMM>BPM şeklinde sıralanmıştır. Mikrobiyal yakıt hücresinde tek odalı hücreler Rozendal vd. [68], tarafından 2008 yılında kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan tek odalı mikrobiyal elektroliz düzeneği katyon değiştirici membran ve anyon değiştirici membranlar kullanılarak iki farklı konfigürasyonda test edilmiştir. Asetatın model bileşik olarak kullanıldığı İki konfigürasyonda yapılan deneylerde elde edilen hidrojen gazı miktarı, %23 verimle, 1,0 V uygulama potansiyelinde $0.3\text{m}^3 \text{H}_2/\text{m}^3$ reaktör olarak belirlenmiş ve bu iki konfigürasyonun hidrojen verimleri açısından birbirinden çok da farklı olmadığı görülmüştür. Kim vd. [6], 2007 yılında yaptıkları çalışmada karbon kaynağı olarak gliserol veya glukoz kullandıkları mikrobiyal elektroliz deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Anot olarak amonyak gazı ile muamele edilen karbon fırça, katot olarak ise %10(w) Pt yüklü karbon örtü kullanılmıştır. Gliserolün kullanıldığı deneylerde 0,9V uygulama potansiyelinde 3,9 mol H_2/mol ; glikozun kullanıldığı deneylerde ise 0,9V uygulama potansiyelinde 7,2 mol H_2/mol hidrojen üretilmiştir. Mikrobiyal yakıt deneylerinde katotta elektrotlarda katalizör olarak genellikle yüksek maliyeti olan Pt kullanılmaktadır. Chae vd. [4] yılında yaptıkları bir çalışmada, mikrobiyal elektroliz deneylerinde katot olarak kullandıkları karbon örtü elektrotları 0,5-1 μm boyutlarında Ni powder kullanarak hazırlamışlar ve mikrobiyal yakıt performanslarını 0,002 μm Pt içeren geleneksel katot elektrotların performansları ile karşılaştırmışlardır [6]. Ekzoelektrojenik bakteri kültürü olarak *Geobacter sulfurreducens* ve *Pelobacter propionicus* türlerinin ve Ni ve Pt içeren katot elektrotların kullanıldığı mikrobiyal elektroliz deneylerinde, kolombik etkinlik, hidrojen geri kazanımı ve enerji geri kazanımı açısından performansları benzer nitelik göstermiştir. Liu vd. [69] 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada, mikrobiyal yakıt düzeneğinde katot olarak pahalı Pt yerine

paslanmaz çelik örgü kullanmışlardır. Paslanmaz çelik örgü platine göre çok daha ucuz bir materyaldir ve bu materyal ile hazırlanan yüksek özellikli yüzey alanına sahip katotların platin katalizörü içeren karbon örtü malzemedan yapılan katotlarla aynı performansı gösterebileceği düşünülmüştür. Greenman vd. [54], katot olarak kullandıkları paslanmaz çelik örgü elektrotları farklı yüzey alanlarında hazırlamış ve test etmişlerdir. Yapılan deneylerde en yüksek etkinlik gösteren paslanmaz çelik örgü elektrot, 0,02 cm boyutlarında gözenekleri olan 0,02 cm tel kalınlığına sahip 66 m²/m³ spesifik yüzey alanı olan elektrot olarak belirlenmiştir. Bu elektrot ile yapılan mikrobiyal elektroliz deneylerinde 0,9V elektrik akımı üretilmiştir.

Puig vd. [43], 2009 yılında yaptıkları bir çalışmada, katot olarak paladyum kaplanmış karbon kağıt materyali kullanmış ve mikrobiyal yakıt hücresindeki etkinliğini incelemişlerdir. Çalışmada paladyum ile kaplanmış elektrotun Pt siyahı ile kaplanmış karbon kağıt elektrottan daha düşük bir aşırı gerilim gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca Pt kaplı mikrobiyal yakıt hücresi deneylerinde gözlenen kolombik etkinlik, hidrojen geri kazanımı ve katodik geri kazanımlar Pt kaplı elektrota göre biraz daha fazla olmuştur. Huang ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada paladyum nano parçacıkların katot materyalleri üzerine kaplanarak katodik etkinliği arttırdığı ve bu şekilde hazırlanan katodik katalizörlerin maliyetinin daha düşük olabileceği sonucuna varmışlardır [43]. Zhang vd. [45], 2012 yılında yapmış oldukları çalışmada katot elektrotlar üzerinde Pt katalizörü yerine soy-olmayan metal alaşımların alternatif olarak kullanmış ve etkinliklerini kıyaslamışlardır. Bu çalışmada nikel-molibden, nikel-demir-molibden ve kobalt-molibden kaplı bakır levhaların hidrojen çıkışı üzerine nikel katotlardan çok daha etkin olduğunu kanıtlamışlardır.

Kim vd. [41], yapmış oldukları çalışmada Au ve Pt ile dekore edilmiş grafit anotlar kullanarak mikrobiyal yakıt hücresi deneyleri gerçekleştirmişlerdir. *Shewanella oneidensis* MR-1 ekzoelektrojenik bakteri türünün kullanıldığı deneylerde, Au nano parçacıkları ile dekore edilen anotların, normal grafit elektrotlara göre 20 kat fazla akım yoğunluğu ürettiği gözlenmiştir. Pt ile dekore edilen anot elektrotlar ise 50-150 % daha fazla akım yoğunluğu üretmiştir. Chae vd. [4], çalışmalarında tek bölmeli hava katot MYH ile evsel atıksu kullanarak iki farklı sıcaklıkta (23±3°C ve 30±1°C), kesikli ve sürekli akış için MYH performansını incelemişlerdir. Çalışma sonunda en yüksek güç yoğunluğu

422 mW/m² (12,8 W/m³) olarak, sürekli işletmede ve mezofilik şartlarda elde edilmiştir. Bu da sıcaklığın MYH'lerde güç üretimine önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

Anot bölmesinin pH'sı substrat metabolik aktivitesini etkileyen önemli bir faktördür. İki bölmeli MYH ile yapılan bir çalışmada anot bölmesinin pH'sının MYH performansını nasıl etkilediği araştırılmıştır [44]. Bunun için asidik, nötr ve alkali ortamlarda katot çözeltisinde elektron alıcısı olarak hava ve ferrisiyanürün kullanıldığı iki reaktör kurulmuştur. Anot bölmesi asidik iken daha yüksek değerlerde güç üretilmiştir (65,82 mW/m²). Bununla birlikte substrat parçalanmasının nötr şartlarda daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Katot çözeltisinde ferrisiyanür olmasının güç üretimine olumlu bir etkisinin olduğu görülmüştür. Ancak atıksu arıtma verimine kayda değer bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Chang vd [57], proton değiştirici membranın ve elektrotun yüzey alanının MYH'deki güç üretimine etkisini araştırmışlardır. İki bölmeli MYH'de farklı membran yüzey alanları ve anot, katot boyutları için incelemeler yapmışlardır. Sabit anot ve katot yüzey alanında, güç yoğunluğu membran boyutunun artmasıyla artmış ve maksimum güç yoğunluğu 190 mW/m² olarak kaydedilmiştir. Membran yüzey alanının anot ve katot elektrotların alanlarından iki kat daha büyük olduğu durumlarda ise maksimum güç yoğunluğu hemen hemen aynı çıkmıştır (168±4,53 mW/m²). Membran yüzey alanının, elektrot yüzey alanından küçük olduğu durumlarda ise iç direncin artmasına bağlı olarak, güç yoğunluğunun düştüğü tespit edilmiştir.

İki bölmeli MYH'de yapılan bir çalışmada katot yapısının güç üretimine etkisi incelenmiştir. Katot yüzey alanının artmasıyla güç üretiminin %24 oranında arttığı, alanın azalmasıyla üretimin %56 oranında düştüğü görülmüştür. Katotta Pt kullanılmadığında da güç üretimi önemli oranda (%78) düşmüştür [45]. You vd. [46], tarafından yapılan MYH ölçek büyütme çalışmaları esnasında elektrot yüzey alanı ve reaktör geometrisi gibi faktörlerin yanı sıra çözelti şartlarının da önemli olduğunu ve iletkenlik, substrat konsantrasyonu gibi özelliklerin iyi anlaşılması gerektiğine dikkat çekmişlerdir. Substrat konsantrasyonu, anot performansını büyük ölçüde etkilerken katotta aynı oranda etkili olmadığı belirlenmiştir. Benzer şekilde çözeltinin iletkenliği katot performansını etkilerken anotta etkili olmadığı sonucuna varılmıştır [46]. Katot

yüzey alanı güç üretimini etkileyen önemli faktörlerdendir. Evsel atıksuyla yapılan çalışmada katot yüzey alanının iki katına çıkarılmasıyla güç üretiminin %62 oranında arttığı, anot yüzey alanının iki katına çıkarılmasıyla ise bu artışın %12 olduğu belirlenmiştir.

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH), mikroorganizmaların metabolik faaliyetleriyle biyokütlenin doğrudan elektrik enerjisine dönüştüğü biyoelektrokimyasal sistemlerin başında gelmektedir. Bu bakımdan, MYH'ler gelecek vaat eden bir teknolojidir. Özellikle de atıksu kullanarak doğrudan elektrik üretilmesi, aynı zamanda atıksu arıtımının gerçekleşmesi atıksu arıtma tesislerinde işletme maliyetini dengelemektedir [42]. Bakteri kullanılarak elektrik akımının üretildiği ilk çalışma Potter tarafından 1911 yılında gerçekleştirilmiştir. 1990'lı yıllara yakıt hücreleri oldukça ilgi görmeye ve bu alanda yapılan çalışmalar artmaya başlamıştır [6].

MYH performansı, düşük potansiyele sahip (glikoz) organik maddeyle yüksek potansiyele sahip (oksijen) nihai elektron alıcısı arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlara bağlıdır [44]. MYH performansı, substrat dönüşüm hızından, anot ve katottaki aşırı gerilimden, proton değiştirici membranın performansından ve hücrenin iç direncinden etkilenmektedir. Sıcaklık, MYH performansını etkileyen bir diğer unsurdur. Bununla birlikte sıcaklığın MYH performansına olan etkisine dair yapılan çalışmalar oldukça az olup bunlar gerçek atıksuyla yapılan çalışmalar değildir. Gerçek atıksu ile yapılan çoğu çalışma mezofilik şartlarda gerçekleştirilmiştir [42]. Düşük sıcaklığın MYH performansına etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada ise sıcaklığın artmasıyla (4°C'den 30°C'ye) güç üretiminin arttığı görülmüştür [44]. Kolombik verim ise sıcaklığın artmasıyla düşmüştür.

Selembo vd. [74], yaptıkları çalışmada karbon kaynağı olarak gliserol veya glikoz kullandıkları mikrobiyal elektroliz deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Anot olarak amonyak gazı ile muamele edilen karbon fırça, katot olarak ise %10(w) Pt yüklü karbon örtü kullanılmıştır. Gliserolün kullanıldığı deneylerde 0,9V uygulama potansiyelinde 3,9 molH₂/mol; glukozun kullanıldığı deneylerde ise 0,9V uygulama potansiyelinde 7,2 molH₂/mol hidrojen üretilmiştir.

You vd. [33], çalışmalarında farklı sıcaklık, pH, dış direnç ve giriş KOİ konsantrasyonları için MYH performansını incelemişlerdir. Düşük işletme sıcaklıklarında, yüksek sıcaklıklara göre daha yüksek akım ve kolombik verim elde edilmiştir. Bununla birlikte KOİ giderim verimi sıcaklığın düşmesiyle düşmüştür. Anot bölmesinin pH'sının 6,5 olduğu durumda MYH'de maksimum akım elde edilmiştir. Anot ve katot bölmeleri arasındaki pH farkının artması MYH'nin iç direncini düşürmüştür. Dış direncin düşük olması KOİ giderim verimini çok az artırmıştır. Düşük sıcaklıklarda da sistemde elektrik üretilmesi, elektrokimyasal olarak aktif bakterilerin düşük sıcaklıkta da aktivitelerini kaybetmediğini gösterir [33].

Thygesen vd. [71], tarafından yapılan bir çalışmada, farklı substrat çeşitlerinin MYH'lerdeki güç üretimine etkisini araştırmak amacıyla asetat, glikoz ve ksiloz kullanılmıştır. Glikoz ve ksilozdan daha basit yapıda olduğundan en yüksek voltaj ve güç yoğunluğu asetat ile elde edilmiştir. Çalışmada medyatörün etkisi de incelenmiştir. Hümik asitin eklenmesiyle, glikoz ve ksilozda güç yoğunluğu artmış fakat asetatta, iç direnç sınırlayıcı bir etkiye sahip olduğundan bu etki belirgin bir şekilde görülmemiştir. Söz konusu çalışmada, hümik asitin güç yoğunluğunu arttırmasına bağlı olarak iyi bir medyatör olduğu kaydedilmiştir. Anot bölmesinin pH'sı substratın metabolik aktivitesini etkileyen önemli bir faktördür. İki bölmeli MYH ile yapılan bir çalışmada anot bölmesinin pH'sının MYH performansını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Bunun için asidik, nötr ve alkali ortamlarda katot çözeltisinde elektron alıcısı olarak hava ve ferrisiyanürün kullanıldığı iki reaktör kurulmuştur. Anot bölmesi asidik iken daha yüksek değerlerde güç üretilmiştir ($65,82 \text{ mW/m}^2$) [71]. Bununla birlikte substrat parçalanmasının nötr şartlarda daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Katot çözeltisinde ferrisiyanür olmasının güç üretimine olumlu bir etkisinin olduğu görülmüştür. Ancak atıksu arıtma verimine kayda değer bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

İki bölmeli MYH'de yapılan bir çalışmada Liu vd. [69] katot yapısının güç üretimine etkisi incelenmiştir. Katot yüzey alanının artmasıyla güç üretiminin %24 oranında arttığı, alanın azalmasıyla üretimin %56 oranında düştüğü görülmüştür. Katotta Pt kullanılmadığında da güç üretimi önemli oranda (%78) düşmüştür. Elektron alıcısı olarak çözünmüş oksijen yerine ferrisiyanür kullanıldığında ise elde edilen maksimum güç %50-80 oranında artmıştır. Bu durumun, kütle transfer veriminin artmasından ve

ferrisiyanürün çözünmüş oksijene göre daha büyük katot potansiyeline sahip olmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır.

Liu ve Logan [58], tarafından yapılan MYH ölçek büyütme çalışmaları esnasında elektrot yüzey alanı ve reaktör geometrisi gibi faktörlerin yanı sıra çözelti şartlarının da önemli olduğunu ve iletkenlik, substrat konsantrasyonu gibi özelliklerin iyi anlaşılması gerektiğine dikkat çekmişlerdir. Substrat konsantrasyonu, anot performansını büyük ölçüde etkilerken katotta aynı oranda etkili olmadığı belirlenmiştir. Benzer şekilde çözeltinin iletkenliği katot performansını etkilerken anotta etkili olmadığı sonucuna varılmıştır. Katot yüzey alanı güç üretimini etkileyen önemli faktörlerdendir. Evsel atıksuyla yapılan çalışmada katot yüzey alanının iki katına çıkarılmasıyla güç üretiminin %62 oranında arttığı, anot yüzey alanının iki katına çıkarılmasıyla ise bu artışın %12 olduğu belirlenmiştir [58].

Oh ve Logan [73], proton değiştirici membranın ve elektrotun yüzey alanının MYH'deki güç üretimine etkisini araştırmışlardır. İki bölmeli MYH'de farklı membran yüzey alanları ve anot, katot boyutları için incelemeler yapmışlardır. Sabit anot ve katot yüzey alanında, güç yoğunluğu membran boyutunun artmasıyla artmış ve maksimum güç yoğunluğu 190 mW/m^2 olarak kaydedilmiştir. Membran yüzey alanının anot ve katot elektrotların alanlarından iki kat daha büyük olduğu durumlarda ise maksimum güç yoğunluğu hemen hemen aynı çıkmıştır ($168 \pm 4,53 \text{ mW/m}^2$). Membran yüzey alanının, elektrot yüzey alanından küçük olduğu durumlarda ise iç direncin artmasına bağlı olarak, güç yoğunluğunun düştüğü tespit edilmiştir [73].

MATERYAL VE METOT

4.1 Oda Yeri Katı Atık Düzenli Depolama Sahası

Odayeri düzenli depolama tesisleri 1995 yılında İSTAÇ A.Ş tarafından işletmeye alınmıştır. İstanbul'daki 13 yılı aşkın süredir işletilen depo sahalarına 2008 yılı verilerine göre günde 12000 ton olmak üzere toplamda 45 milyon ton atık depolanmıştır. Yıllık depolanan katı atık miktarından hareketle sızıntı suyu miktarı Odayeri'nde 2100 m³/gün, Kömürcüoda'da 1000 m³/gün'dür olduğu belirlenmiştir. Odayeri düzenli depolama alanından oluşan sızıntı suları literatürde birçok çalışmaya konu olmuştur. Genel olarak yapılan çalışmalar incelendiğinde, 1995'de KOİ değeri Odayeri için 70000 mg/L'lerde, Kömürcüoda için 50000 mg/L'lerde iken günümüzde 10000 mg/L'lere kadar düşmüştür, bu da aynı bölgeye yeni depo sahaları kurulsa bile çoğunluğunun eski sahalardan oluştuğunun ve zamanla yaşlandığının bir göstergesidir. Odayeri için BOİ₅ değeri 30000 mg/L'den 5000 mg/L'lere düşmüş, TKN değeri 500-1000 mg/L'lerden 2500- 3000 mg/L'lere, pH ise 6'lardan 8'lere yükselmiş, Kömürcüoda için BOİ değeri 40000 mg/L'den 5500 mg/L'lere düşmüş, TKN değeri 1800 mg/L'lerden 2500 mg/L'lere, pH ise 6,5'lardan 8'lere yükselmiştir [13]. Türkiye'de katı atıkların ciddi anlamda gündeme gelmesi, İstanbul Ümraniye'de Hekimbaşı çöplüğü olarak bilinen vahşi depolama yöntemi kullanılan sahada yaşanmış ve ölümle sonuçlanan üzücü bir patlamanın neticesinde olmuştur. Bu olaydan sonra İstanbul'da katı atıkların bertaraf edilmesi ile ilgili çalışmalara ağırlık verilmiş ve bu konuda oldukça ilerleme kaydedilmiştir. Biri Avrupa yakasında diğeri ise Anadolu yakasında olmak üzere iki düzenli depolama tesisinde İstanbul'un tüm çöpleri depolanmaktadır. Bu sahalardan Avrupa yakasında bulunan Odayeri düzenli depolama tesisi çalışma sahamız olarak

seçilmiştir. Bu saha 1995 yılında işletmeye alınmış olup burada hücreleme yöntemiyle düzenli depolama yapılmaktadır. Odayeri düzenli depolama sahası eski bir maden ocağıdır. Saha III. Derece deprem bölgesinde yer almaktadır. Saha hafif eğimli bir vadide kurulmuş olup kil, kum, çakıl ve kömür içeren tabakalarla kaplıdır. Bu saha 25 yıllık ihtiyacı karşılayacak şekilde projelendirilmiştir. Saha 59 ha'lık bir alana sahip olup, mevcutta 25 ha'lık kısmı kullanılmaktadır. Katı Atık Bertaraf Tesisi depolama alanı, sızıntı suyu arıtma tesisi ve idari yapılardan mevcuttur. Ayrıca tesiste depolama alanının hemen yakınında Tıbbi Atık Yakma Tesisi de mevcuttur [13].

Depo sahasında taban geçirimsizliği teşkili, 60 cm kil tabakası üzerine 2 mm kalınlığında yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) folye ile kaplı olan bir tabakayla sağlanmıştır. Sızıntı suyu drenaj sistemi ise geomembranı korumak amaçlı döşenmiş geotekstil üzerine serilmiş çakıl ve drenaj borularından oluşmaktadır. Saha içerisine, saha çevresinden yüzey sularının girmesini önlemek için çevre hendeği ve seddeler mevcuttur [13]. Oluşturulan geçirimsizlik tabakasının üzerine depo gazını toplamak için sahaya dikey olarak etki yarıçapı 25-50 m olan gaz bacaları yerleştirilmiştir. Burada bahsi geçen etki yarı çapı; baca tarafından gazların toplandığı alanın yarıçapını ifade etmektedir. Bu şekilde sahada yerleştirilen bir gaz bacası 50-100 m çapındaki bir alanda gaz toplanılmasını sağlamaktadır. HDPE delikli borulardan oluşan bu bacalar 150 mm Depo tabanı hazırlandıktan sonra 1,5-2 m kalınlığında ve geçirimsizlik tabakasına zarar vermeyecek özellikte çöp depolanmıştır. Sahaya getirilen çöpler 1/3 eğimle teşkil edilen hücre yüzeyine 50-60 cm kalınlıkta serilerek kompaktörlerle sıkıştırılmaktadır. Hücre yükseklikleri yaklaşık 5 m ve ara örtü toprağı 15 cm kalınlığındadır. Saha halen kullanılmaya devam etmekte olup, sahada oluşan sızıntı suları için arıtma tesisi mevcuttur. Burada arıtılan sızıntı suları, İSKİ kolektör sistemine taşınmaktadır. Bunun nedeni deşarj limitlerinin henüz tam olarak sağlanamamış olmasından kaynaklanmaktadır. Bu standartların sağlanması için projelendirilen membran arıtma sistemi inşaatı halen devam etmektedir. Sahanın yeri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Odayeri googlemap görüntüsü [15]

Odayeri düzenli depolama tesisinde sızıntı suları ön arıtmadan geçirildikten sonra kimyasal arıtma ve arkasından biyolojik arıtmaya tabi tutulmaktadır. Şekil 4.2' de sızıntı suyu arıtma tesisine ait genel bir görünüm verilmiştir. Depolama sahasında depolanan çöplerden oluşan sızıntı suları, drenaj boruları ile sızıntı suyu toplama havuzlarına iletilmekte, 2 adet aeratör ile havalandırılarak oksijen miktarı arttırılmakta ve CO₂ giderimi sağlanmaktadır. Ayrıca havuzda, köpük oluşumunu engellemek amacıyla köpük kırıcı dozlanmaktadır. Ön havalandırması sağlanan sızıntı suyu terfi pompaları ile çöktürme havuzuna sevkedilmektedir. Çöktürme havuzunda Ca⁺², Mg⁺² gibi inorganik maddelerin oksijen ile tepkimeye girmesi sonucu, inorganik iyonlar bileşik oluşturup çökmektedirler. Böylece bir miktar geçici sertlik ve askıda katı madde giderimi sağlanmaktadır. Çökelen bileşikler sıyrıcı ile toplanarak çamur havuzuna gönderilmektedir. Savaklanan sızıntı suyu, kireç ve kostik (kalsiyum hidroksit) ilavesi ile karıştırılarak kimyasal çöktürme havuzuna sevk edilmektedir. Kostik ilavesi ile amonyak havuzu öncesi istenilen pH seviyesine ulaşılmaktadır. Kireç ve kostik kullanımı ile, karbonat ve hidroksit bileşiklerinden kaynaklanan sertliğin giderimi sağlanmaktadır.

Havuz üzerinde bulunan pH metre sayesinde pH ve sıcaklık kontrolü yapılmaktadır. Kimyasal reaksiyon havuzundan kimyasal çöktürme havuzuna gelen sızıntı suyu çöktürmeye tabi tutulur, çökelen bileşikler (çamur) çamur tankına gönderilir ve savaklanan sızıntı suyu amonyak havuzuna sevk edilmektedir. Amonyak giderimi için sızıntı suyu, amonyak havuzunda, 4 adet yüzer dubalı aeratörler ile havalandırılmaktadır. Amonyak ve sertlik giderimi uygulanan sızıntı suyu, boru hatlarında tıkanıklığı önlemek amacı ile antrasit filtrelerden geçirilmektedir, böylece boru hatlarında oluşabilecek tıkanıklık engellenmektedir [13].

Şartlandırma havuzunda mikro-makro nutrient ilaveleri ve pH ayarlamaları yapılmaktadır. Amonyagin giderimi esnasında yükseltlen pH, HCl asidi ilavesi ile 6,5-7,5 seviyesine getirilmektedir. FeCl_3 ve H_3PO_4 gibi besi maddeleri eklenerek bakterilerin besi ihtiyacı karşılanmaktadır.



Şekil 4.2 Odayeri sızıntı suyu arıtma tesisi genel görüntüsü [15]

Sızıntı suyu, şartlandırma havuzundan yukarı akışlı anaerobik reaktör ünitesi girişine verilmektedir. Tabandan dağıtım sistemi ile beslenen su, havasız granül bakteri yatağından geçirilmektedir. Bu yatakta organik maddeler metan bakterileri tarafından parçalanarak CH_4 ve CO_2 gibi gazlara dönüştürülmektedir. Yeterli miktarda oluşacak metan gazı, reaktörün üst kısmından toplanarak, borularla kazan dairesine sevk edilerek sistemin ısı ihtiyacını karşılayabilecektir. Fazla gaz ise yakıcıda yakılarak atmosfere salınmaktadır. Reaktör ünitesinde oluşan fazla çamur ise gönderilmektedir. Çöktürme havuzlarında sıyırıcılar ile toplanan çamur, kimyasal çamur havuzuna aktarılmaktadır. Besleme öncesinde, katı madde muhtevasını arttırmak ve çamurun yumaklaşmasını sağlamak amacı ile polielektrolit hazırlama ünitesinde hazırlanan su-polimer karışımı, besleme pompaları girişine verilmektedir. Polimer ilavesi yapılan çamur preslemeye gönderilir. Presler ile çamur sıkıştırılarak kek haline getirilmektedir. Bu esnada oluşan süzöntü suyu, süzöntü suyu toplama havuzunda toplanarak, buradan dalgıç pompalar ile kimyasal çöktürme havuzuna sevk edilmektedir. Elde edilen kek halindeki çamur, konveyörler ile konteynırlara, oradan da depolama sahasına gönderilerek bertaraf edilmektedir.

4.2 Analizler

Yaklaşık 8 hafta süren çalışma boyunca belirli aralıklarla anot ve katot bölmelerinden numune alınarak günlük olarak pH analizi yapılmıştır. Haftada ikişer defa KOİ, Sülfat analizleri yapılmıştır.

4.2.1 Moleküler Teknikler

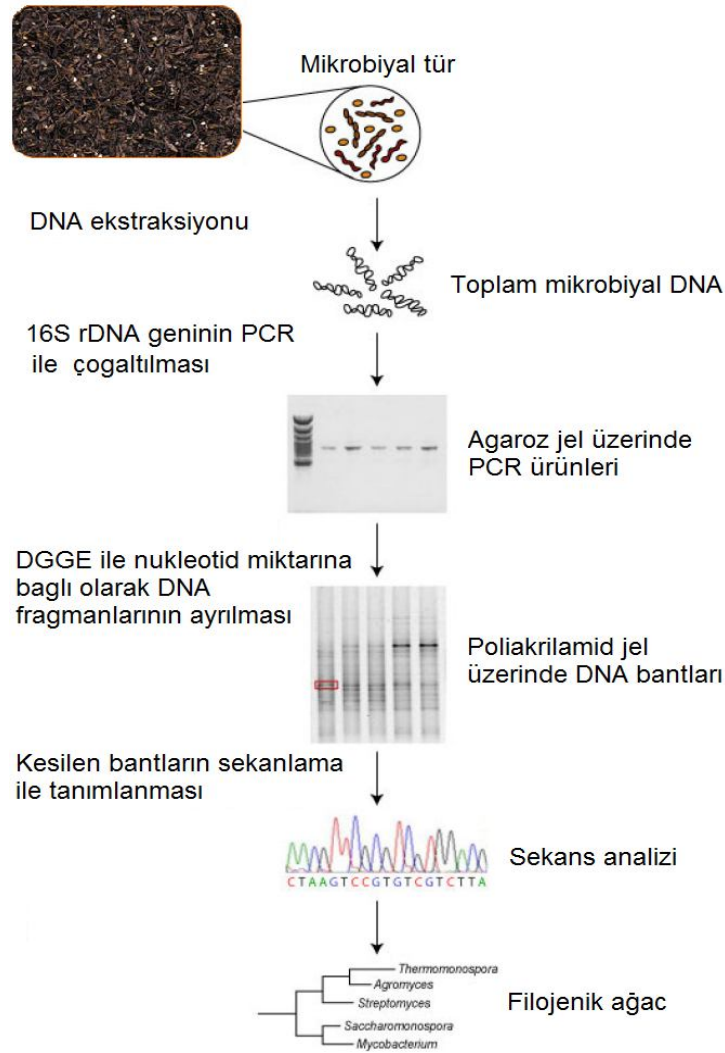
Çalışmada her iki MYH'den de farklı zamanlarda alınan örneklerde ve zenginleştirilmiş haliç numunesinde mikrobiyal tür tayini yapılmıştır. Mikrobiyal tür tayini; nükleik asit ekstraksiyonu, PCR (Polimeraz Zincir Reaksiyonu), DGGE (Denatüre Gradyan Jel Elektroforezi) ve Nükleik Asit Dizisinin belirlenmesi kademelerinden oluşmaktadır. Şekil 5.5'te moleküler analiz yöntemlerinin uygulama akış şeması verilmiştir.

MYH reaktöründe moleküler tekniklerle mikrobiyal tür analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda, numunelerden ilk olarak nükleik asitler ekstre edilmiş, ekstre edilen DNA'lar, $-20^{\circ}C$ 'de muhafaza edilmiştir. Ekstre edilen DNA karışımlarının 16S rRNA

genleri, PCR yöntemi kullanılmak sureti ile ısı döngüleme (Thermal Cycler) aleti ile çoğaltılmıştır. Bu işlem sonrası metanojenik tür çeşitliliği, “denature granyan jel elektroforezi” (DGGE) ve DNA dizi analiziyle belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan moleküler tekniklere ait detaylar aşağıda verilmiştir.

4.2.2 Nükleik Asit Ekstraksiyonu

DNA izolasyonunda, numuneler 10 dakika 14000 devir/dakika’da santrifüj edilerek konsantre hale getirildikten sonra zirconia/silica boncuklar kullanılarak mekanik olarak dağıtılmaktadır. FASTPREP-24 cihazı ile gerçekleştirilecek mekanik parçalamadan sonra ortaya çıkan DNA, FastDNA SPIN Kit (Q-BIOgene) prosedürüne uygun olarak saflaştırılmıştır. Prosedür Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

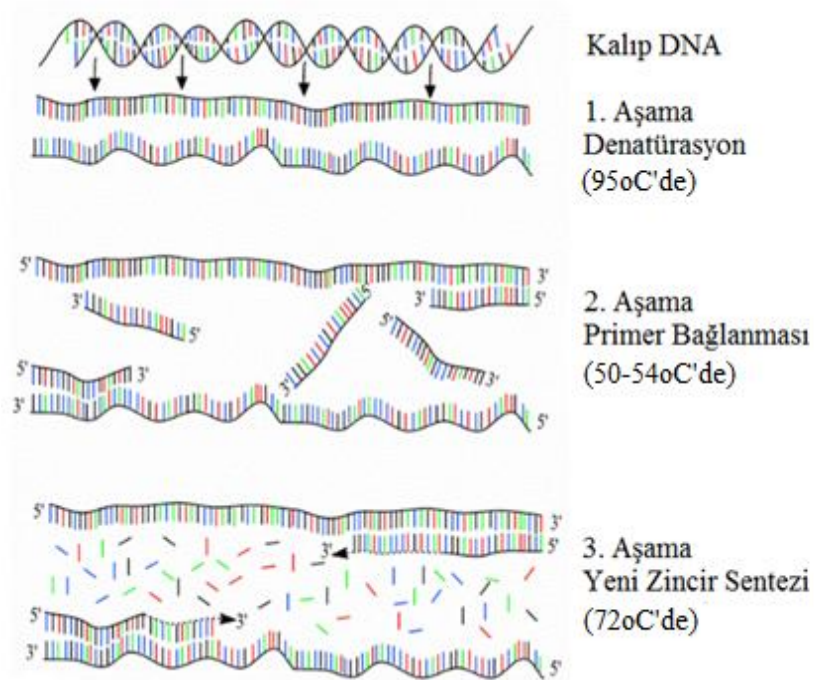


Şekil 4.3 Moleküler analiz yöntemlerinin uygulama akış şeması [76]

4.2.3 Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PCR)

PCR, DNA'nın "in vitro" yani canlı organizma dışındaki yapay ortamda çoğaltılması işlemidir. Bu işlemde, DNA moleküllerini kopyalayan DNA polimeraz enzimi ile DNA, deney tüpünde milyonlarca kez çoğaltılmış olur. Çok az miktarda DNA ile bu işlemin yapılabilmesi büyük avantajdır.

Bir PCR döngüsü sırasıyla, yüksek sıcaklıkta (95°C) DNA'nın iki zincirinin birbirinden ayrılması, sıcaklığın düşmesiyle ($50-54^{\circ}\text{C}$) yapay oligonükleotitlerin (primer) hedef DNA'ya bağlanması ve son olarak DNA polimerazın hedef zinciri kalıp olarak primerleri uzatması (72°C) işlemlerinden oluşur (Şekil 5.6). Her döngüden sonra, oluşan zincirler yüksek sıcaklıkta tekrar ayrıştırılır ve yeni bir çoğaltma döngüsü başlar [53]. Bir PCR Döngüsü Şekil 4.4'de gösterilmiştir [48].



Şekil 4.4 PCR döngüsü [48]

4.2.4 Denatüre Gradyan Jel Elektroforezi (DGGE)

Elektroforez, PCR ile çoğaltılmış DNA örneklerindeki tek baz değişimlerinin ve polimorfizmin belirlenmesinde etkili bir genetik analiz yöntemidir. Bu yöntemde, yüklü moleküller bir elektrik alanı içerisinde yürütülerek ayrıştırılır. Elektrik akımı ile birlikte negatif yüklü olan nükleik asitler jel boyunca hareket ederler. Moleküldeki yük ve

molekölün şekil ve büyüklüğüne göre yürüme oranı belirlenir. Belirli bir süre sonunda DNA ultraviyole ışık altında görüntülenir [49]. Çalışmada dizi analizi öncesi tür farklılıkları, denatüre gradyan jel elektroforezi (DGGE) tekniği ile tespit edilmiştir.

4.2.5 DNA Dizi Analizi

Klasik PCR ile 16S rRNA genlerinin çoğaltılmasından sonra, DGGE analiziyle türler birbirinden ayırt edilmiştir. PCR ya da DGGE jellerinde görüntülenen bantlar, uygun saflaştırma kitleri kullanılarak saflaştırılmıştır. Bu ürünler daha sonra “dye terminator cycle sequencing” reaksiyonuna sokularak floresan işaretli fragmanların amplifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün saflaştırılmış ve formamid çözeltisi içinde süspansiyon edilmiştir. Daha sonra TÜBİTAK Projesi kapsamında hizmet alımı ile numunelerde dizi analizi gerçekleştirilmiştir.

4.2.6 Filojenik Ağaç

Dizi analizi sonuçları ile Gen Bankasından bulunan türlerin filojenisi UGENE 1.9.1 (Unipro UGENE: Integrated Bioinformatics Tools) programı vasıtasıyla analiz edilerek filojenik ağaç oluşturulmuştur.

4.3 Sızıntı Suyu Karakterizasyonu

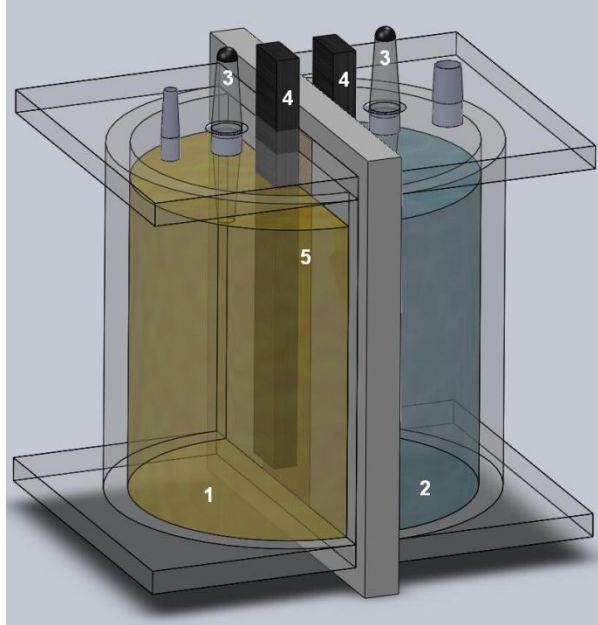
Yapılan çalışmalarla, katı atık depo sahalarından kaynaklanan sızıntı sularının, iki yüzden fazla özel organik bileşeni bünyesinde bulundurduğu tespit edilmiştir. Bu bileşenler arasında en sık karşılaşılan türler dihidrodioksin, pirazinler ve çeşitli sülfürlü bileşenler, fitalatlar, benzensülfonamidler, fosfat esterleri, fenoller, klorlu fenoller, fenolik antioksidanlar ve silikonlardır [23]. Katı atıkların depolanmasından sonra geçen süre sızıntı suyu karakterizasyonunu etkilemektedir. Depolanmadan sonra geçen süre depolanma yaşı olarak belirtilmektedir. Sızıntı suyunun karakterizasyonunda depolanma yaşı büyük önem arz etmektedir. Sızıntı sularında BOİ₅/KOİ oranı ile sızıntı suyunun (depolanmanın) yaşı belirlenebilmektedir. Genç sızıntı suyunda organik madde içeriği parçalanma reaksiyonlarının henüz başlamaması ve çevre koşullarının yeni oluşum göstermesi sebebiyle yüksek olmaktadır. Bu sebeple genç sızıntı sularında

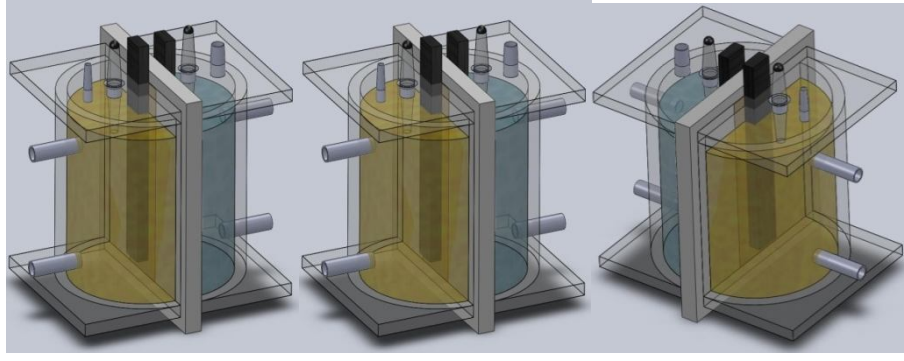
bu oran 0.6 – 1.0 arasında olmakta ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin yüksek olduğu ve yeni depolanma sahasından çıkan bir sızıntı suyu olduğu anlaşılmaktadır [14].

4.4 MYH Reaktörü ve Ölçüm Sistemi

Çalışmada iki adet iki bölmeli MYH kurulmuştur. Reaktörlerin anot ve katot bölgesi proton değişirici membran ile birbirinden ayrılmıştır. MYH'ler pleksiglas malzemeden yapılmış olup reaktörün yüksekliği 12 cm ve çapı 6,4 cm'dir. Farklı sıcaklıklarda da çalışabilmek amacıyla su ceketı mevcuttur. Reaktörün bir bölgesinin efektif çalışma hacmi 300 mL olup, iki bölgesine de numune alma deliği yerleştirilmiştir. Anot bölgesinde homojen karışımı sağlamak amacıyla manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Katot bölgesinde aerobik şartlar, havalandırma pompası ile sürekli hava verilerek sağlanmıştır. Elektrotların potansiyellerini belirlemek için reaktörlerin her iki bölgesine de Ag/AgCl referans elektrotlar yerleştirilmiştir. Çalışmada kullanılmış olan mikrobiyal yakıt hücresinin şematik görünümü Şekil 4.5'de verilmiştir.

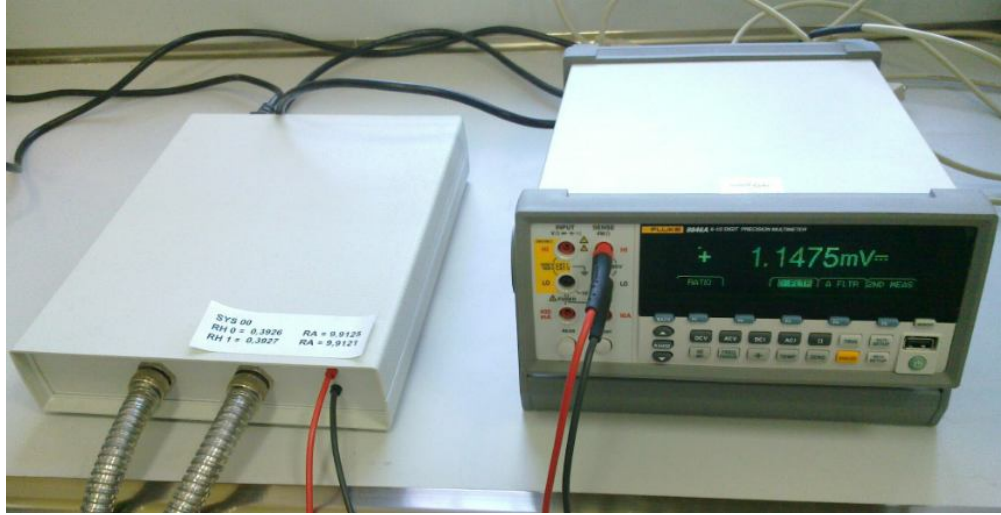
Bu modele sandviç modeli de denmektedir. Modelde elektrotlar arası mesafenin minimum düzeyde olması, düşük ohmik dirençle çalışma imkanı vermektedir [33].



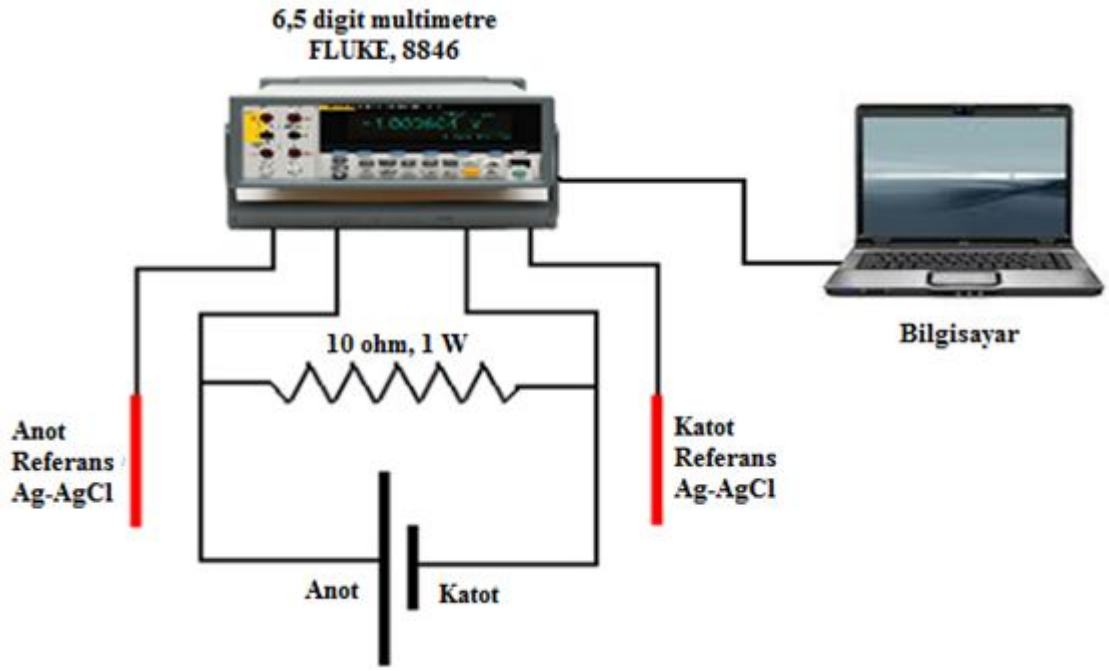


Şekil 4.5 MYH sistemi

MYH'lere 10 Ω 'luk direnç bağlanmıştır. Üretilen akım ve voltaj dijital multimetre aracılığıyla ölçülmüştür. Veriler 5 dk aralıklarla bilgisayara kaydedilmiştir. Şekil 4.6'da çalışmada kullanılan multimetre, Şekil 4.7'de voltaj ölçüm sistemine ait detaylar gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Dijital Multimetre (Fluke-8846)



Şekil 4.7 Voltaj Ölçüm Sistemi

Çalışmada kullanılan dijital multimetrenin teknik özellikleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Fluke-8846 Dijital Multimetrenin teknik özellikleri [50]

Özellik	Değer
Hassasiyet	6.5 Dijit
Voltaj (DC)	Kademeler: 100 mV -1000 V Hassasiyet: 0.0024 + 0.0005
Voltaj (AC)	Kademeler: 100 mV -1000 V Max. Çözünürlük: 100 nV Hassasiyet: 0.06 + 0.03 Frekans: 3 Hz -100 KHz
Rezistans	Kademeler: 10 Ω - 1 G Ω Max. Çözünürlük: 100 $\mu\Omega$ 10 $\mu\Omega$ Hassasiyet: 0.010 + 0.001 0.010 + 0.001
Amper (DC)	Kademeler: 100 μ A - 10 A Hassasiyet: 0.050 + 0.005
Amper (AC)	Kademeler: 100 mA - 10 A Hassasiyet: 0.10 + 0.04 Frekans: 3 Hz to 10 kHz
Frekans /Periyod	Kademeler: 3 Hz -1 MHz Hassasiyet: 0.01 %
Sıcaklık	Tip: Platin Kademeler: -200 °C - +600 Hassasiyet: 0.06

4.4.1 Ti-TiO₂ Elektrot

Titanyum üzerine elektro-aktif kaplama yapmak için araştırma ve geliştirme çalışmaları 1980' li yılların başında başlamış ve çok elementli çeşitli kaplama türleri geliştirilmiştir. Karma Metal Oksit (KMO) kaplı titanyum anotlar oldukça dayanıklıdır. Toprakta, tatlı suda, deniz suyunda ve hatta pH değeri çok düşük olan ortamlarda çalıştığında çok yüksek kimyasal kararlılık gösterirler [52]. Elektro katalitik kaplama tekniği ile titanyum üzerine püskürtülmüş Titanyum oksit, Niobiyum oksit, Rutenyum oksit, Mangan oksit gibi soy metal oksitler (grup 8) metal tuzlarının ısı ayrışması ile yapılır. Ti-TiO₂ şerit elektrot etrafı karbon dolgu ile çevrelenmiş özel bir elektrottur [52].

Hali hazırda katodik koruma için kullanılan Ti-TiO₂ şerit elektrotlar PRO-TEK Müşavirlik Mühendislik'ten temin edilmiştir.

4.5 Membran Özellikleri

Çalışmada her iki reaktörde de proton değiştirici membran olarak CMI-7000 (UltrexTM, Membrane International Inc.) kullanılmıştır. Membranın teknik özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 CMI-7000 membranına ait teknik özellikler [51]

Özellikler	CMI-7000
Polimer yapısı	Jel polistiren
İşlevsel grup	Sülfonik asit
İyonik form	Sodyum
Standart kalınlık, mm	0.45±0.025
Toplam katyon değiştirme kapasitesi (meq/g)	1.6±0.1
Isıl kararlılığı (°C)	90
Çalışma pH'sı	1-10
Ohmik rezistans ($\Omega \text{ cm}^2$) 0.5M NaCl	<30

4.6 Membran Analizi

4.6.1 FTIR Analizi

Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) kimyasal bileşenlerinin moleküler etkileşimleri hakkında bilgi verir ve kompozit filmlerin mikro-yapısal özelliklerini belirlemek için faydalı bir tekniktir [63]. Bu çalışmada, membran yapısındaki değişiklikler IR spektrumları ile incelenmiş ve membranın özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Daha sonra, membrandaki tıkanmanın belirlenmesi için membran yüzeyinde ATR-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.6.2 SEM Analizi

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını flüoresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizde kullanılan X-ışını emisyonudur [61].

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER

5.1 MYH'lerin Devreye Alınması

Bu çalışmada Şekil 5.1'de gösterilen çift bölmeli pleksiglass'dan yapılan MFC kullanılmıştır.



Şekil 5.1 MYH Sistemi

Her bir bölmenin hacmi 275 ml'ye sahiptir ve katyon değıştirci membran ile birbirlerinden ayrılmıştır. Poroziteyi arttırmak amacıyla membran %30 H₂O₂ ile kaynatılmış ardından saf su ile yıkanarak membran yüzeyinde biriken H₂O₂ temizlenmiştir. Daha sonra membran 0.5 M H₂SO₄ ile yıkanmış ve tekrar saf su ile durulanmıştır. Bu şekilde membran şartlandırma tamamlanmıştır. Anot ve katot bölmelerindeki elektrotlar 5 cm yüksekliğinde 2 cm uzunluğunda ve 1.5 mm inceliğindedir her iki bölmedeki elektrotlar benzer boyuttalardır. Elektrotlar karışık metal oksit titanyumlardır. (Ti-TiO₂ from Akat Engineering Company in Turkey). Elektrokatalitik kaplama yöntemi ile karma metal tuzları titanyum üzerine püskürtülür. 6-12 gr/cm³ yoğunluğu ile kristal bir yapıya sahiptir. Öz direnci 0.00001 ohm x cm dir. BET ile geniş bir yüzey alanına sahiptir. 10 Ω luk dirençle bağlı bakırtel anottan katota transfer olan elektronları ölçmek için kullanılmış ve işletme öncesi elektot yüzeyindeki kirleticileri gidermek için elektrot önce etil alkol ile yıkanmış daha sonra saf su ile durulanmıştır. Katot bölgesi saf su ile doldurulmuş ve havalanmıştır. Her iki bölme 350 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve MYH başlangıç aşamasında anaerobik şartların sağlanması için anot bölmeye azot verilmiş ve Cystine (0.1g/L) verilmiştir. İşletme sırasında zenginleştirilmiş bir besin verilmemiştir. Anotta sadece orijinal sızıntı suyu kullanılmıştır. Her gün anot bölgesinin numune alma deliğinden 10 ml numune alınıp 10 ml sızıntı suyu eklenmiştir. Ti-TiO₂ elektrot ile işletilmeye başlanan mikrobiyal yakıt hücresi, genç sızıntı suyunda, oda sıcaklığında (24±4°C) 1 hafta süreyle kesikli beslenmiştir. Aynı işlemler yaşlı sızıntı suyu içinde yapılmıştır.

5.2 Genç ve Yaşlı Sızıntı Suyu İle Yapılan Çalışmalar

Çöp sızıntı suyu katı atık düzenli depolama sahalarında oluşan, yüksek oranda organik ve inorganik kirleticilerle çeşitli kimyasal bileşikler ve ağır metal içeren atıksudur [26]. Sızıntı sularının özellikleri, depo yaşı, yağış, meteorolojik şartlar, atık türü ve bileşimi de dahil olmak üzere birçok faktöre bağlıdır [28,40]. Bu faktörler arasında depo yaşı, sızıntı suyunun organik içeriğini ve biyolojik ayrışmasını etkileyen en önemli parametredir. Genç sızıntı sularının KOİ'si 10000 mg/L nin üzerinde olup BOİ₅/KOİ oranı 0.5-0.8 arasında değişmektedir [14]. Bu çalışmada, bu farklılık göz önünde bulundurularak aynı sahanın hem genç hem de yaşlı hücrelerinden alınan numunelerle MYH'nde elektrik üretimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Mikrobiyal yakıt hücresi (MYH) atıksu arıtımında yeni bir yaklaşım olarak doğrudan biyokimyasal enerji ile mikroorganizmalardan elektrik enerjisi üretimi esasına dayanır [1,3,5]. Klasik MYH, anot ve katot bölmesinden oluşan iki bölmeli bir sistemdir. Organik maddelerin anaerobik oksidasyonu sonucu anot bölümünde elektronlar ve protonlar üretilir Chae vd. [4] Katoda geçen elektronlar bir dış devre aracılığıyla ölçülür ve protonlar katoda katyon değiştirici membran vasıtası ile transfer edilir. Katot kısmında oksidan olarak O₂ veya potasyum ferri siyanür kullanılabilir [58]. MYH performansı çeşitli faktörlere bağlıdır bunlar mikrobiyal aktivite, substrat tipi ve konsantrasyonu, anot ve katot bölmelerde kullanılan malzemelerdir [4]. Substrat tipi ve konsantrasyonu MYH'de mikrobiyal çeşitliliği ve performansı etkileyen en önemli unsurlardandır [6,47]. MYH'de sentetik çalışmalar yeteri kadar olsa da gerçek atıksu ile yapılan sürekli beslemeli çalışmalar sınırlıdır [5]. Bu nedenle yüksek kirlilik içeriğine sahip atıksularla sürekli beslenen MYH'lerde yapılan çalışmalar arttırılmalıdır. Bu amaçla bu çalışmada, sentetik atıksuyun yanında, genç ve yaşlı çöp sızıntı suyu ile sürekli beslenen MYH'de elektrik enerjisi üretimi amaçlanmıştır. Reaktörler farklı hidrolik bekletme süreleri farklı konsantrasyonlarda işletilmiştir. Ayrıca, MYH çalışmalarında literatürde ilk olarak kullanılan Ti-TiO₂ kaplamalı titanyum elektrot ve CMI-7000 katyon değiştiren membran kullanılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

Çalışmanın bu aşamasında MYH sürekli modda 65 gün boyunca farklı HRT'lerde ve farklı OLR'lerde çalıştırılmıştır. Sızıntı suları saf su ile seyreltilmiş ve KOİ ayarlanması

yapılmıştır. İlk 16 gün boyunca hidrolik bekletme süresi 2 gün ve KOİ'si 1000 mg/L olarak ayarlanmıştır. Daha sonra hidrolik bekletme süresi 1 güne düşürülmüş ve KOİ'si kademeli olarak 50000 mg/L ye arttırılmıştır. Devamında hidrolik bekletme süreleri düşürülerek optimum hidrolik bekletme süresi bulunmuştur. Hidrolik bekletme süreleri 2 günden 0.25 düşürülmüştür, optimum hidrolik bekletme süresinin 0.5 olduğu anlaşılarak hidrolik bekletme süresi 55. Günde 0.5'e çıkartılmıştır. Sonuç olarak ilk periyod'ta optimum hidrolik bekletme süresi belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada OLR'nin etkisi incelenmiştir.

5.3 Sızıntı Suyu Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışmada kullanılan genç ve yaşlı çöp sızıntı suları İSTAÇ Odayeri Katı Atık Düzenli Depolama Sahası'ndan temin edilmiştir. Odayeri Düzenli Depolama Sahası 1994 yılında işletmeye alınmış ve halen günümüzde işletimi devam etmektedir. Tesise giriş yapan ortalama günlük katı atık miktarı 10,000 ton/gün ve sızıntı suyu miktarı ise 1500 m³/gün'dür. Sızıntı suları Odayeri Katı Atık düzenli Depo Sahasında mevcut bulunan genç ve yaşlı depolama hücrelerinden alınmıştır. 2010 yılına ait katı atık depolama hücrelerinden genç sızıntı suyu, 2000 yılına ait katı atık depolama hücrelerinden ise yaşlı sızıntı suyu temin edilmiştir. Temin edilen genç ve yaşlı sızıntı sularının özellikleri Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Genç sızıntı suyunu temsil eden numunenin KOİ'si 50000 mg/L iken' yaşlı çöp suyunu temsil eden numunenin KOİ değeri 5000 mg/L civarındadır. BOİ/KOİ oranı genç çöp suyunda 0.60; yaşlı çöp suyunda ise 0,25'tir. KOİ/TOK oranı ise sırasıyla 2.9 ve 1.2 olarak belirlenmiştir. Genç çöp suyunun pH si 5.5 civarında, yaşlı çöp suyunun pH'sı ise 8 olarak tespit edilmiştir. Çalışma suresince yetecek kadar çöp suyu laboratuara getirilerek +4 °C'de muhafaza edilmiş ve çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

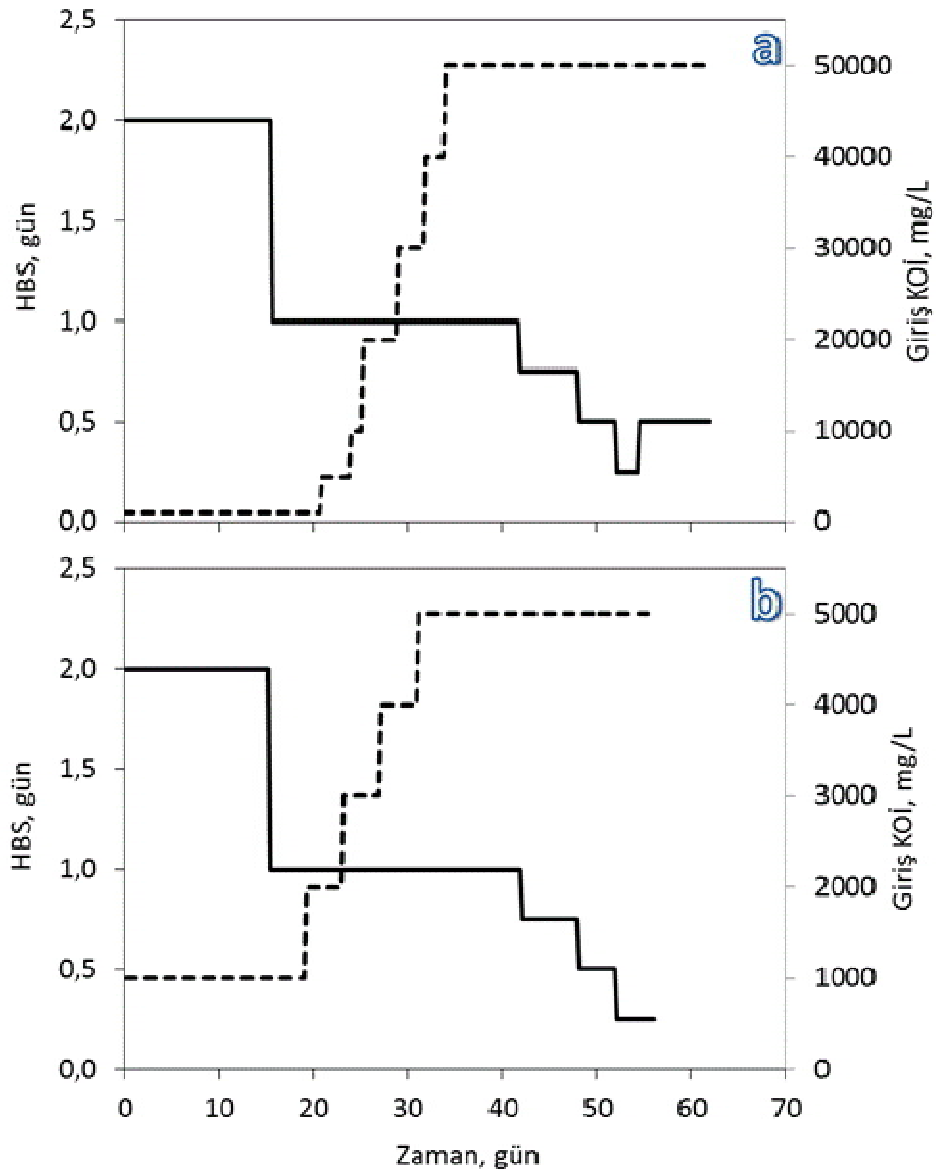
Çizelge 5.1 Genç ve yaşlı sızıntı sularının analiz sonuçları

Parametre	Genç Sızıntı Suyu	Yaşlı Sızıntı Suyu
KOİ(mg/L)	49500 ± 500	5000 ± 500
BOİ (mg/L)	28500 ± 1000	1200 ± 500
TOK (mg/L)	16800±1000	4200 ± 500
AKM (mg/L)	1750 ± 250	1000 ± 250
pH	5.5 ± 0.5	7.8 ± 0.2
İletkenlik (mS/cm)	26 ± 1	24 ± 1
Cl ⁻ (mg/L)	3500 ± 500	2400 ± 500
NO ₃ ⁻ (mg/L)	12	10
SO ₄ ⁻² (mg/L)	900 ± 50	45 ± 5
NH ₄ ⁺ (mg/L)	860 ± 50	920 ± 20
Fe (mg/L)	32	10
Zn (mg/L)	3.50	6.70
Ni (mg/L)	1.85	2.10

5.4 Sızıntı Suyu ile Beslenen Reaktörlerde Elektrik Akımı Üretimi

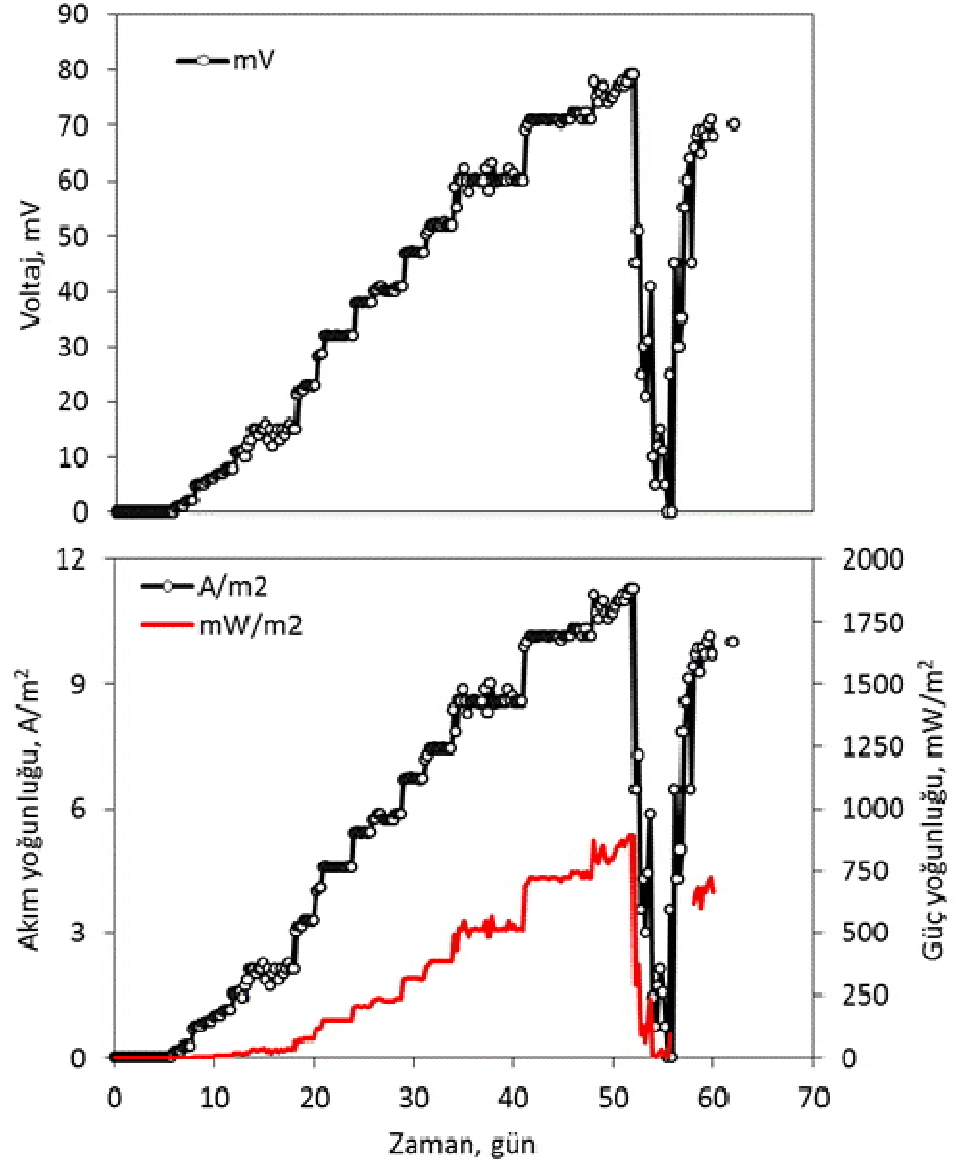
Çöp suyu ile beslenen MYH oda sıcaklığında (25±2) hidrolik bekletme süresini (HBS) değiştirerek farklı organik yük ve farklı KOİ konsantrasyonlarında yaklaşık 65 gün boyunca işletilmiştir. Her iki reaktörde de organik yükleme oranı 0.5 g KOİ/L-gün'e karşılık gelen 1000 mg/L KOİ konsantrasyonu ile başlanmıştır. Başlangıç aşamasında reaktör HBS 2 günde sabit tutulmuştur. Giriş KOİ'si kademe kademe arttırılarak genç sızıntı suyu için 50.000 mg/L, yaşlı çöp suyu için ise 5000 mg/L ham KOİ değerlerine kademe kademe yükseltilmiş, bu kademedeki reaktör HBS 1 günde çalıştırılmıştır. İstenen KOİ konsantrasyonunu ayarlamak için sızıntı suyu saf su ile seyreltilmiştir. Ham KOİ değerlerine ulaştıktan sonra giriş KOİ'si bu değerde sabit tutularak HBS kademe kademe düşürülmüştür yapılan işlemler Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Genç ve yaşlı çöp suyu ile beslenen reaktörlerin işletme şartları verilmiştir. Her iki reaktörde de HBS 2 günden başlatılarak kademe kademe 0.25 güne kadar indirilmiş her hidrolik bekletme süresinde reaktörlerin kararlı hale geldikten sonra elektrik akımı izlemeye en az dört HBS kadar beklendikten sonra yeni HBS'ye geçilmiştir. 0. ile 16. gün arasında HBS 2 gün ve KOİ konsantrasyonu 1000 mg/L dir. Anot kısmındaki bakterileri geliştirmek

maksadıyla başlangıçta organik yükleme düşük tutulmuş, daha sonra hidrolik bekletme süresi 1 güne düşürülerek, KOİ konsantrasyonu genç sızıntı suyu reaktöründe yaklaşık 50000 mg/L'ye ve yaşlı sızıntı suyu reaktöründe ise 5000 mg/L değerine çıkarılmıştır. Sonuç olarak organik yüklemenin MYH performansına etkisi incelenmiştir. Genç çöp sızıntı suyunda MYH 50000 mg/L KOİ ile beslenirken HBS ise 1 günden 0.25 güne düşürülmüştür. 55. günde HBS'nin 0.25 güne düşürülmesiyle MYH performansında düşme olmuş, bu aşamada HBS 0.25 günden 0.5 güne tekrar çıkarılmıştır.



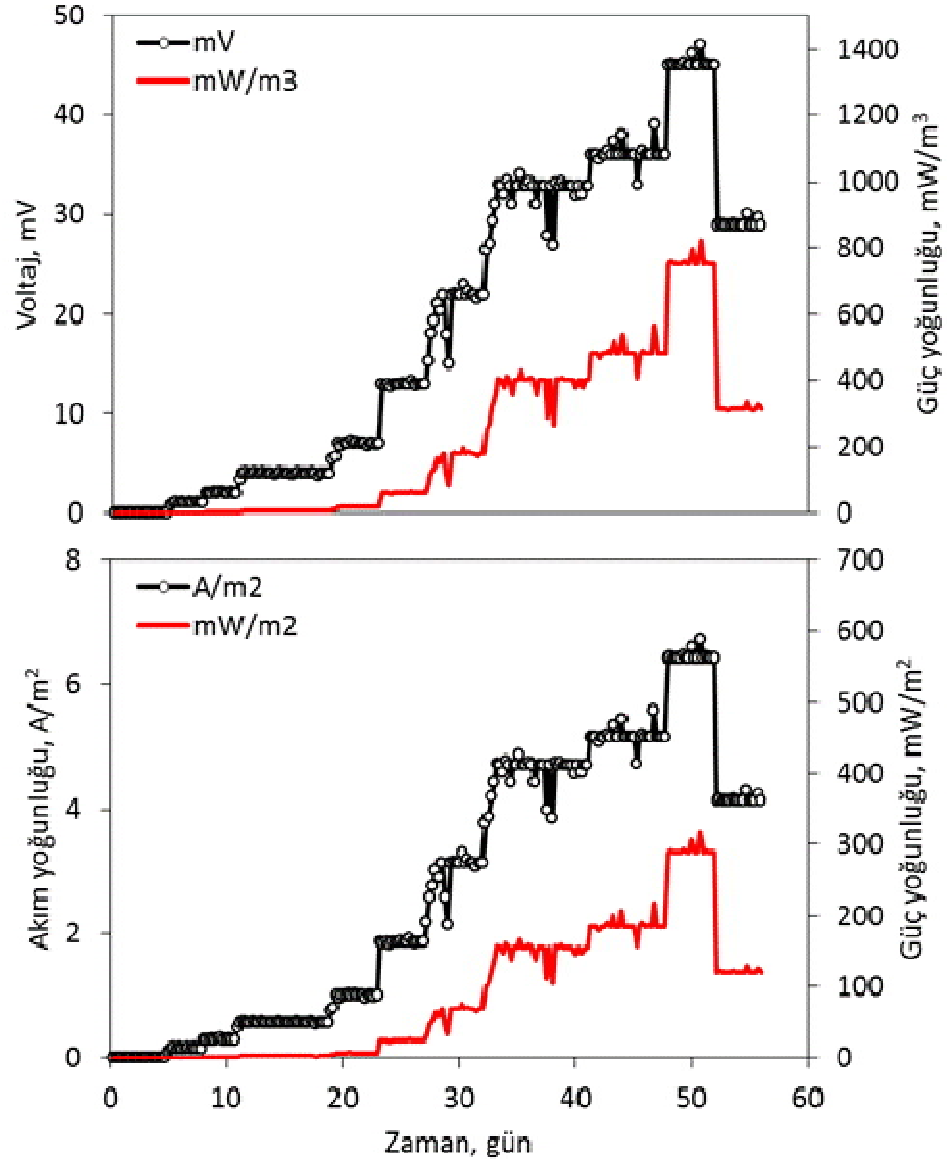
Şekil 5.2 Genç (a) ve yaşlı (b) çöp suyu ile beslenen reaktörlerde işletme şartları

Genç çöp suyu ile gerçekleştirilen çalışmalarda, 15. gün ile 40. gün arasında hidrolik bekletme süresi 1 günde iken KOİ konsantrasyonu 1000 mg/L den 50000 mg/L ye arttırılmış ve giriş KOİ konsantrasyonunun üretilen elektrik enerjisine olan etkisi incelenmiştir. Bu aşamada KOİ giderim verimi düzenli bir şekilde artmış ve %35-%40 lara çıkmıştır. KOİ konsantrasyonu arttıkça ölçülen pil voltajı da artmıştır. 15. Günde ölçülen pil voltajı 15 mV iken 40. Günde 60 mV'a kadar çıkmıştır. Benzer şekilde akım yoğunluğu ve enerji verimi artmış 40. günde 8.7 A/m^2 ile 515 mW/m^2 (1350 mW/m^3) değerlerine ulaşmıştır (Şekil 5.3). Genç çöp suyu ile beslenen reaktörde, 40. günden sonra MYH performansına hidrolik bekletme süresinin etkisi incelenmiştir. 42 ile 48. gün arasında hidrolik bekletme süresi 1 günden 0.75 güne düşürülmüştür. Bu şartlar, 67 g KOİ/L-gün'e karşılık gelmektedir. Bu şartların %35-%40 arasında gerçekleşen KOİ giderimine olumsuz bir etkisi olmamış KOİ giderimi sabit kalmıştır. Buna paralel olarak, pil voltajı ve akım yoğunluğu artarak sırası ile 70 mV ve 720 mW/m^2 (veya 1920 mW/m^3), seviyelerine ulaşmıştır. Benzer şekilde akım yoğunluğu da artarak 10 A/m^2 seviyesine ulaşmıştır. 48 ile 52. gün arasında hidrolik bekletme süresi 0.5 güne düşürülmüştür. Bu şartlar da 100 g KOİ/L-gün'lük organik yüklemeye karşılık gelmektedir. KOİ giderim verimi %43 oranına çıkmış ve pil voltajı da çok az bir oranda artarak 77 mW değerine ulaşmıştır. Akım yoğunluğu ve pil voltajı çok az oranda artmış ve sırası ile 11 A/m^2 ve 900 mW/m^2 (veya 2250 mW/m^3) değerlerine ulaşmıştır. Sonuç olarak en iyi reaktör performansı 100 g KOİ/L-gün'e karşılık gelen organik yüklemeye gerçekleşmiştir. Çalışma esnasında hidrolik bekletme süresi 0.25 güne düşürüldüğünde (organik yük: 200 g KOİ/L-gün) KOİ giderim verimi aniden düşerek %5 civarına gerilemiştir. Buna paralel olarak, pil voltajı ve akım yoğunluğu keskin bir şekilde düşmüştür. Bu nedenle 55. Günde hidrolik bekletme süresi 0.5 güne arttırılmış ve KOİ giderimi %40 civarına tekrar yükselerek, akım yoğunluğu ve pil voltajı tekrar artarak sırası ile 10 A/m^2 ve 800 mW/m^2 değerlerine tekrar yükselmiştir (Şekil 5.3).



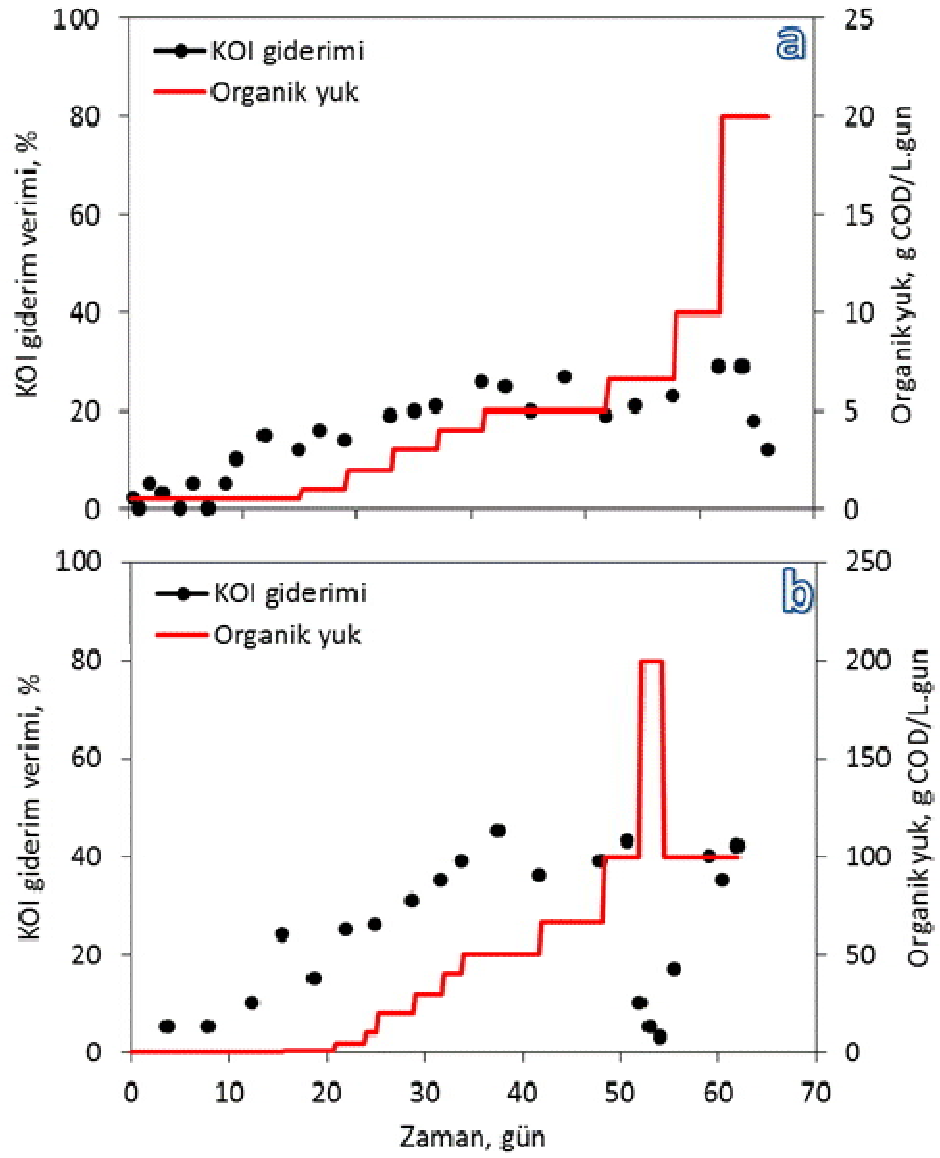
Şekil 5.3 Genç çöp suyu ile beslenen reaktörlerde üretilen voltaj değerleri

Yaşlı çöp sızıntı suyu ile beslenen MYH reaktöründen farklı organik yükleme ve farklı HBS'lerde elde edilen voltaj değerleri, güç yoğunluğu, akım yoğunluğunun değişimi Şekil 5.4'de verilmiştir. Yaşlı çöp suyu ile beslenen reaktörde de öncelikle giriş KOİ konsantrasyonunun etkisi, KOİ değeri ham KOİ değerine ulaştıktan sonra da HBS'nin etkisi incelenmiştir. MYH'de akım üreten kültürün alışma devresinde reaktör kararlı hale ulaşana kadar reaktör giriş KOİ'si 1000 mg/L, HBS 2 günde 18 gün boyunca işletilmiştir. Reaktör kararlı hale geldikten sonra HBS 1 güne indirilmiş, bu aşamadan sonra sabit HBS'de giriş organik madde konsantrasyonu kademe kademe arttırılarak ham KOİ değerine ulaşılmıştır (5000 mg/L). Her giriş KOİ değerinde kararlı hal oluşması beklenmiş, reaktörden sabit akım değerleri üretildiğinde HBS'nin en az 4 katı kadar beklenerek şartlar değiştirilmiştir. 18. gün ile 40. gün arasında giriş KOİ değeri ve organik yükün artmasına paralel olarak üretilen akım değerleri de artarak 3.5 mA (35 mV) değerlerine ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra HBS 1 günden 0-25 gün değerine kademe kademe düşürülmüştür. Bu aşamada 0.5 gün HBS'de maksimum akım üretimi gerçekleşmiş ve yaklaşık 4.5 mA (45 mV) değerine ulaşmıştır. HBS 0,25 güne düşürüldüğünde ise voltaj üretimi 27 mV değerlerine düşerek bu değerde sabit kalmıştır.



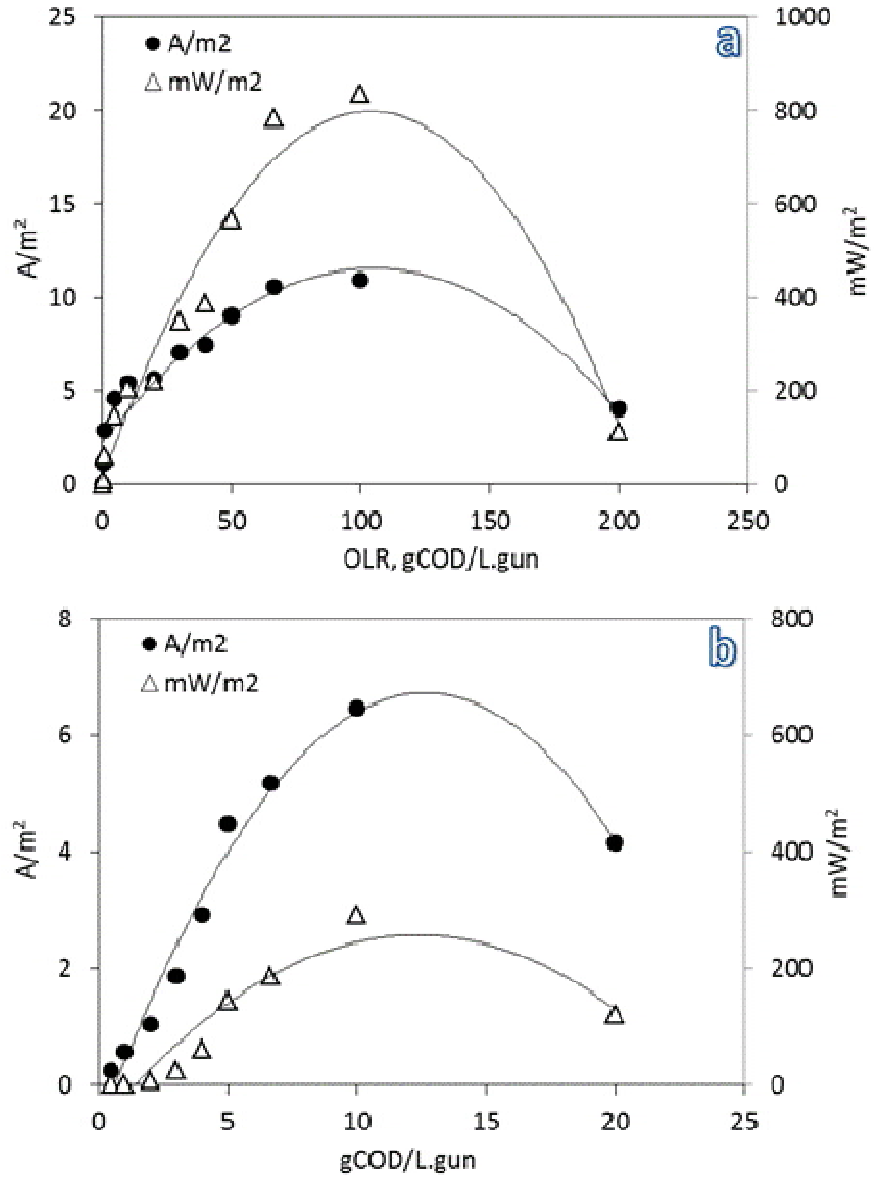
Şekil 5.4 Yaşlı çöp suyu ile beslenen MYH reaktörlerinde voltaj değerleri

Şekil 5.5'de KOİ giderim veriminin organik yüke bağlı olarak değişimi verilmiştir. Genç çöp suyu ile beslenen reaktörde, KOİ giderme verimi ilk 1 hafta içinde %5 civarında iken 15. güne doğru zamanla artarak % 20 civarında giderim görülmüştür. Sistem devreye girdiğinde anot bölmesindeki oksidasyon redüksiyon potansiyeli negatif değerlere düşmüş -100 mV ile -230 mV değerleri arasında veriler kaydedilmiştir. Buna paralel olarak KOİ giderimi'de ilk 1 haftadan sonra düzenli bir şekilde artmış ve %40 değerlerine ulaşmıştır. Yaşlı çöp sızıntı suyu ile beslenen MHY reaktöründe benzer durum söz konusu olmuş, KOİ giderim verimi sistemin işletme şartları değiştirilmesine rağmen %20 civarında sabit kalmıştır.

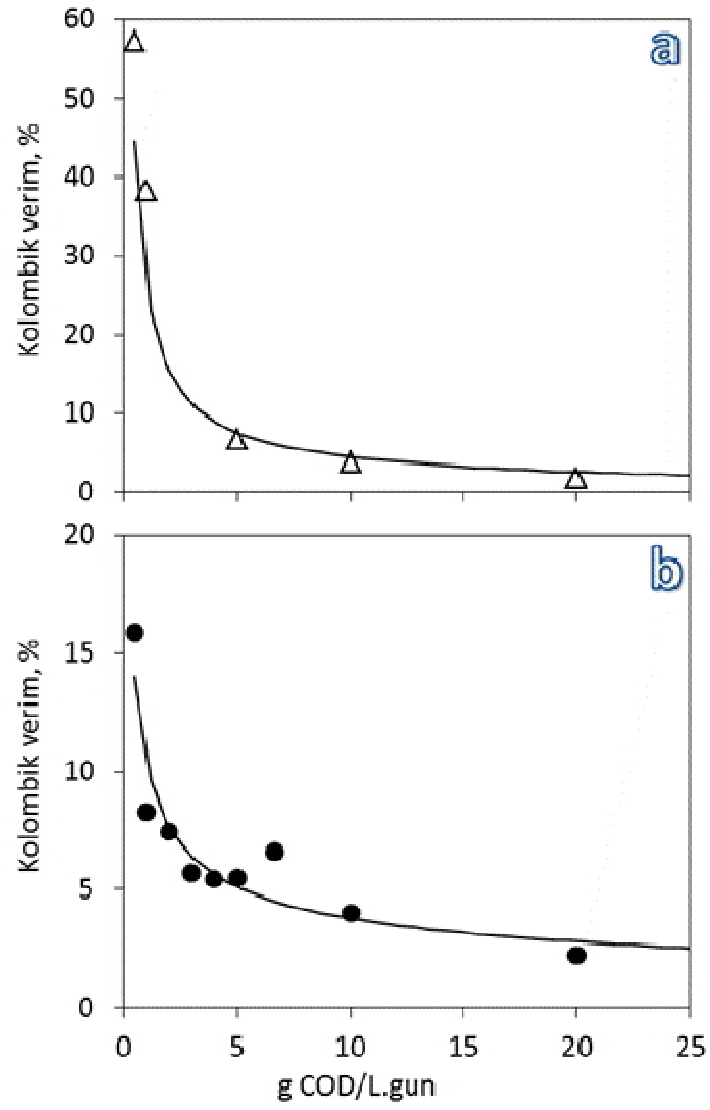


Şekil 5.5 Yaşlı (a) ve genç (b) çöp suyu ile beslenen reaktörlerde KOI giderimi

Bu çalışmada, MYH performansına organik yüklemenin etkisi farklı KOİ ve hidrolik bekletme sürelerinde araştırılmıştır. Organik yüklemenin akım ve güç yoğunluğuna olan etkisi Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Genç sızıntı suyu için maksimum akım ve güç yoğunluğu 11 A/m² ve 900 mW/m² değerlerini almışken, yaşlı çöp suyu ile beslenen reaktörde bu değerler sırası ile 6 A/m² ve 200 mW/m² olarak kaydedilmiştir. Genç sızıntı suyu ile yapılan çalışmalarda akım ve güç yoğunluğu organik yükleme 67 g KOİ/L-gün'den 100 g KOİ/L-gün'e kadar sürekli bir şekilde artmıştır. Ancak organik yükleme 200 g KOİ/L-gün'e arttırıldığında kolombik verim ani bir şekilde %57 den %7'ye düşmüştür. Organik yükleme daha da arttırıldığında kolombik verimin hızlı bir düşüşle %1 civarına gerilediğini tespit edilmiştir (Şekil 5.6). Aynı durum yaşlı çöp suyu ile beslenen MYH reaktörü için de geçerlidir. Maksimum kolombik verim genç çöp suyu için %57 iken bu değer yaşlı çöp suyu ile beslenen reaktörde %16 civarında olmuştur.



Şekil 5.6 Genç (a) ve yaşlı (b) çöp suyu ile beslenen reaktörlerde organik yükle akım yoğunluğunun değişimi



Şekil 5.7 Genç (a) ve yaşlı (b) çöp suyu ile beslenen reaktörlerde kolombik verimler

5.4.1 Sürekli Beslemeli MYH Sonuçlarının Değerlendirilmesi

MYH'lerde yüksek kirlilik içeriğine sahip atıksulardan hem elektrik enerjisi üretimi hem de atıksu arıtımı gerçekleştirmek mümkündür. Kim vd. [56] tarafından yapılan çalışmada, 4852 mg/L KOİ içeren atıksuda sürekli beslenen MYH ile 239.4 mW/m² (akım yoğunluğu ise 893.3 mA/m²), KOİ giderimi ve maksimum kolombik verim sırasıyla %98 ve %8 bulunmuştur. Liu vd. [58] tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, sürekli beslemeli MYH'ye bira atıksuyu beslenmiş, maksimum voltaj ve KOİ giderimi sırasıyla 264 mW/m² ve %40-43 olarak kaydedilmiştir [58]. Çalışmada maksimum kolombik verim ise %20'nin altında tespit edilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, kolombik verimin düşük olmasına rağmen güç yoğunluğu diğer atıksularla yapılan çalışmalara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Buna rağmen sızıntı suyunda 1g/L asetata oranla çok daha yüksek KOİ değeri vardır. Benzer güç yoğunluklarının oluşmamasının sebebi sızıntı suyunda sınırlayıcı bileşiklerin olması ve sızıntı suyunda diğer elektron alıcılarının (nitrat, sülfat, vb.) olması olabilir. Bu yüzden fermantasyon bileşikleri özellikle asetat MYH'de çok daha iyi enerji üretimi gerçekleştirebilmektedir [52]. Bu çalışmada, güç üretimi organik yüklemenin 100 g KOİ/L-gün olduğu değerde KOİ konsantrasyonu arttırılıp HRT düşürüldüğünde ise artmıştır. Greenman vd. [54], tarafından sürekli beslemeli MYH ile sızıntı suyundan elektrik enerjisi üretimi ile ilgili yapılan çalışmada, sızıntı suyunun KOİ ve BOİ₅ konsantrasyonu 12900-35300 mg/L ve 5000-18000 mg/L dir. Yapılan çalışmada HBS'nin düşmesi ile sızıntı suyundan üretilen güç yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir. En yüksek güç yoğunluğu 1.38 mW/m² bulunmuş ve BOİ giderim verimi %35 den daha düşük seviyelerde kaydedilmiştir. Optimum işletme koşulları Çizelge 5.3'te gösterilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen değerlerle kıyaslayacak olursak yaptığımız çalışmada daha fazla güç yoğunluğu 900 mW/m² ve daha yüksek oranda giderim verimi bulunmuştur. Greenman vd. [54], yaptığı çalışmada düşük enerji üretiminin sebebini KOİ nin belirli nedenlerden dolayı elektrik enerjisi prosesine dönüşmemesine bağlamıştır.

Çizelge 5.3 Optimum işletme koşulları

Parametre	Birim	Genç sızıntı suyu	Yaşlı sızıntı suyu
HRT	gün	0,5	0,5
KOİ	mg/L	50000	5000

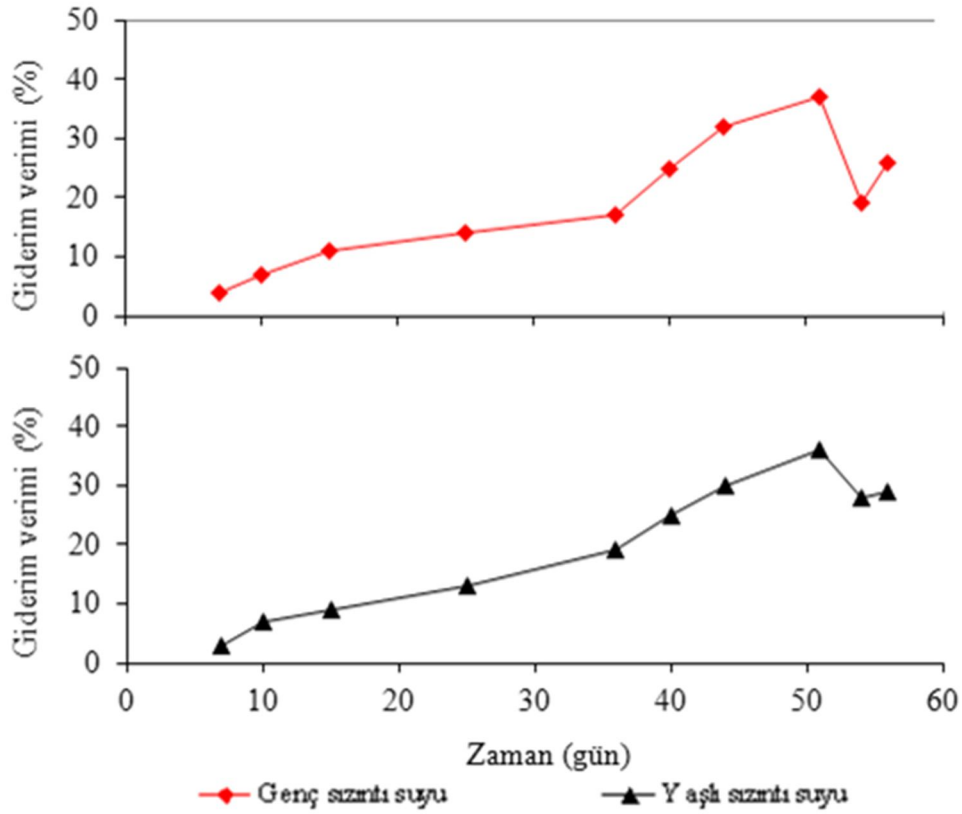
5.4.2 Genç ve Yaşlı Sızıntı Suyunda Sülfat Değişiminin İncelenmesi

Metan bakterilerinin az olduğu kültürlerde sülfat, metan oluşumunu etkilemez, ancak eğer ortamda Desulfovibrio gibi sülfat indirgeyen gruplar varsa, sülfatın indirgenmesi çok fazla enerji gerektiren bir reaksiyon olduğundan bir sınırlandırma söz konusudur. Sülfat, uçucu yağ asitleri, ağır metaller, kalsiyum, sodyum, potasyum, amonyak ve klorlu organik bileşenler yüksek konsantrasyonlarda bulundukları takdirde anaerobik ayrışma için toksik etki yapabilirler. Önemli miktarlarda endüstriyel kimyasallar içeren katı atık düzenli depo sahalarında asetaldehit, akrilik asit, katekol, dietil amin, etil asetat, etil benzen, formaldehit, kloroform, nitrobenzen, fenol, propanol, vinil klorür gibi özel organik maddeler metan oluşumunu engelleyebilir [45]. Sızıntı suyunun istenmeyen bir kokusu vardır ve 500-2000 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlarda NH_4^+ -N içerebilir. Amonyum, özellikle proteinli bileşiklerin fermantasyonu ve hidrolizi sonucu oluşur. Redoks potansiyeli düştükçe, sızıntı suyunun başlangıçtaki yüksek sülfat konsantrasyonu azalır. Üretilen sülfür, bu safhanın başlangıcında çözünmüş olan demir, mangan ve diğer ağır metalleri çöktürür.

Çalışmanın bu basamağında genç sızıntı suyunda sülfat giderimine bakılmış sülfat gideriminin elektrik akımına olan etkisi incelenmiştir. Genç sızıntı suyunda sülfat sonucu 900 mg/L iken 36. günde reaktör çıkışında sülfat sonucu 737 mg/L olarak ölçülmüş %17 civarında sülfat giderimi gerçekleşmiştir. Daha sonra hidrolik bekletme süresi düşürülmüş Şekil 5.8’de gösterildiği üzere sülfat gideriminin zamanla artarak %25, %32 ve %37 oranında giderim bulunmuştur. Yapılan tüm deneyler 3’er defa yapılmıştır. Yapılan diğer çalışmalarda %90 civarında sülfat giderimi bulunmuştur [43]. Zhang vd. [45], yaptığı çalışmada sülfat’ın mikrobiyal komitede değişiklik yaparak

MYH 'de elektrik akımını düşürdüğünü bulmuştur. Zhu vd. [47] sentetik su ile yaptığı çalışmada %99 civarında sülfat giderimi bulmuştur. Yongjin vd. [52], yaptığı çalışmada MYH ile atıksuda %86 civarında sülfat giderimi bulmuştur.

Sızıntı suyunda sülfat istenmeyen bir parametredir. Yüksek miktarda sülfat toksik etki yapabilmektedir. Sülfat ve sülfid atıksularda yaygın bir kirletici olarak bulunmaktadır. MYH sülfat gideriminde alternatif bir çözüm olabilmektedir sonucuna varılmıştır. Genç sızıntı suyu ile yapılan çalışmada ortalama % 33 civarında sülfat giderimi gerçekleşmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 Genç sızıntı suyunda sülfat değişiminin incelenmesi

Çalışmanın bu basamağında ise yaşlı sızıntı suyunda sülfat giderimine bakılmış sülfat gideriminin elektrik akımına olan etkisi incelenmiştir. Yaşlı sızıntı suyu ile yapılan çalışmada ham sızıntı suyu ile beslenildiği zamandan itibaren sülfat analizleri Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Yaşlı sızıntı suyunda sülfat sonucu 45 mg/L iken 36. günde reaktör çıkışında sülfat sonucu 45 mg/L olarak ölçülmüş %34.2 civarında sülfat giderimi

gerçekleşmiştir. Hidrolik bekletme süresi düşürülmüş sülfat gideriminin zamanla artarak %23, %30 ve %36 oranında giderim bulunmuştur. Yapılan tüm deneyler 3'er defa yapılmıştır. Zhu vd. [47] yaptığı çalışmada MYH ile atıksuda %86 civarında sülfat giderimi bulmuştur. Anaerobik sistemlerde sülfat toksik etki yapan bir iyonudur. Hem sülfat indirgeyen bakteriler hem de metan bakterileri asetik asit ve hidrojeni enerji kaynağı olarak kullandığından bu iki bakteri türü arasında rekabetin doğmasına neden olur. Sülfat indirgeyen bakteriler elektronları metan bakterileri tarafından uzaklaştırarak kendilerine doğru çekerler. Sülfatın indirgenmesi sonucu oluşan H_2S , metan bakterileri için toksik olabilir. Pratikte KOI/SO_4^{-2} oranının 7-10'dan düşük değerlerinde önemli miktarda inhibisyon gerçekleşebilir. Nötr pH aralığında çözünmüş sülfürlerin yaklaşık % 50'si uçucu haldedir. pH 6'da sülfürlerin büyük bölümü H_2S şeklindedir. Koku problemi olan anaerobik tesisler hafif bazik şartlarda işletilerek H_2S 'in çözünmesini sağlamak suretiyle bu sorun giderilebilir. Sülfür tek başına anaerobik prosesler için toksik olmasına rağmen, ağır metallerle birlikte çözünmeyen tuzlar oluşturduğu için zararlı etki göstermez [14]. Sonuç olarak MYH sülfat giderimde alternatif bir çözüm olmaktadır.

5.5 Sızıntı Sularında Mikrobiyal Komünite'de Değişiklik

Canlı hücrelerin yerinde enzim ve katalizlerin kullanıldığı yakıt hücreleri, enzimatik veya MYH değil ama "biyo" yakıt hücresi olarak değerlendirilmelidir. MYH'de kullanılan organotrofik mikroorganizmalar solunumu yürütebilmelidir ve genellikle atıksudan temin edilen aşı kullanılır. Önceki çalışmalarda yararlanılan kültürler *E.coli*, *P. vulgaris* ve *S. cerevisiae*'dir. Yakın zamanda, *Shewanella oneidensis*, *S. putrefaciens* veya *Geobacter*'in elektron transfere spesifik üstünlükleri nedeniyle kullanılmaktadırlar. *Geobacter* spp. demir ile yerleştirilmiş anot kullanıldığında avantajlıdır, fakat *Geobacter* kültürünün yapışarak gelişmesi doğrudan $Fe(III)$ 'ü $Fe(II)$ 'ye indirgeyerek elektron transferine kolaylık sağlar. *Shewanella*, elektron transferini kolaylaştıran dış elektron medyatörleri (kinonlar) üretmesi sebebiyle üstündür. *S. putrefaciens*, hem doğal hem de atıksu gibi birçok sucul ortamda bulunabilir. Dahası, *Shewanella* ve diğer bakteriler "nanoteller" üretiminde bulunması – elektron alıcıya karşılık olarak membran

dışından uzanan elektriksel iletkenlikli protein yapıları – koşulları sınırlar [44,70,71]. Bu pil gibi yedek uzantılar ortam ve hücre arasındaki elektron transferini zenginleştirir. *S. oneidensis* zinciri MR-1’de 50 – 150 nm çapında elektrokimyasal aktif yedek uzantıları ve mikron ölçüsünde elektiksel sinirleri vardır. Bu uzantılar, CO₂ sınırlandığı koşullar altında büyüyen siyano bakteride *Synechocystis* ve koşullar altında büyüyen fermantatif termofilik *Pelotomaculum thermopropionicum*’da da bulunmaktadır [55]. Elektriksel iletken nanotellerin oluşumunu gösteren bu sonuçlar, elektron alımını sınırlayan koşullar altında gelişmiş elektron transferi için genel bakteriyel stratejiyi açıklayabilmektedir. Atıksu veya sedimentlerden elde edilmiş heterotrofik bakterilerin karışık kültürleri MYH’de başarılı bir şekilde kullanılmaktadır ve cins ve türlerin mükemmel yoğunluğunu göstermektedir. Karışık kültür sistemler, birçok koşulda saf kültürlerden daha yüksek akım gücü elde edildiği görülmüştür. Atıksu ve sedimentlerde MYH’de elektrik üretiminde görülen *Alcaligenes faecalis*, *Brevibacillus agri*, *Enterococcus gallinarum*, sülfür indirgeyen *Geobacter*, metal indirgeyen *Geobacter*, *Proteobacteria* spp. *Pseudomonas aeruginosa* ve *S. putrefaciens* bakterilerdir [71].

MYH içerisinde sürekli olarak yer alan bakteri toplulukları ile alakalı elektrokimyasal aktiviteler ya da diğer bakteriler ile gerçekleştirdikleri etkileşimlerden kaynaklanan konular hakkında yapılan çalışmalar yeni başlamış bulunmaktadır. MYH biyo film topluluklarının moleküler karakterizasyonu, elektrokimyasal yönden aktif bakteriler ve bu bakterilerin biyo film ile etkileşimleri hakkında bilinenleri görebilmemizi sağlar. *Geobacter* ve *Shewanella* gibi baskın türlerin yer aldığı sistemler bulunsu da, birkaç çalışmadan elde edilen bilgiler doğrultusunda daha kapsamlı ve görünüş olarak birbirine uymayan, karakterize edilememiş çeşitli türler de bulunmaktadır. Ayrıca MYH içerisinde faaliyet gösterebilecek türlerin çeşitliliği de tam olarak bilinmektedir [55].

Demir indirgeyici bakterilerin MYH’de enerji üretimine büyük ölçüde katkı sağladığı bilinmesine rağmen, bu bakteriler hakkında bilinmeyen pek çok konu vardır. Çoğu MYH sistemi arıtılmamış atık su, atık su arıtma reaktörlerinden alınan örnekler ya da atık su arıtma sistemi çamuru ile beslenmiştir. Yapılan bir çalışmada, radyoaktif olarak işaretlenmiş asetat ile mikrootodiyografi (MAR) yapılmış ve elektron alıcı olarak yalnızca ferrik demir kullanılarak aktif çamur reaktörü içerisindeki demir indirgeyici bakterilerin miktarı tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu deneyler sırasında sodyum molibed

ve bromethansülfonik (BEC) asidi kullanılarak sülfat indirgenmesi ve metan oluşumu engellenmiştir. Bu sonuçlar göstermiştir ki; aktif çamur içerisinde ki demir indirgeyici bakteriler, ortamda bulunan bakterilerin %3'lük kısmını kapsamaktadır [57]. AS prosesi olarak aerobik arıtma da bu sonuçların bulunması şaşırtıcı olup, bu bakterilerin sistemde bulunma miktarı ve anaerobik koşullar altında oluşabilmelerinin sebepleri hala anlaşılabilmiş değildir. Yerinde hibritleştirme de floresan kullanılarak MAR testi ile yapılan kombinasyonların sonuçlarında tüm MAR-pozitif hücrelerinin bakteri hedefleyici prob ile hibridize olduğu ve hücrelerin %70'lik kısmının *Proteobacteria* hedefleyici prob ile hibridize olmadığı saptanmıştır. *Proteobacteria* alt sınıf hedefleyici problemler demir indirgeyici *Gammaproteobacteria*'ların %20'lik kısmını, *Deltaproteobacteria*ların ise %10'luk kısmını tespit edebilmektedir. Bu nedenle, demir indirgeyici bakteriler hakkında "*Shewanella (Gammaproteobacteria)* ve *Geobacter (Deltaproteobacteria)*" edindiğimiz bilgilerin gerekenin yalnızca küçük bir kısmını simgelediğini söyleyebiliriz [55,70].

MYH'nin dizaynı, özellikle katolit ve türlerin reaktör içerisindeki gelişimi ile ilgili konular pek çalışılmamış olsa da önem arz etmektedir. Katot oksijen geçirmekte ve (mevcut ise) membran anot ile katot kısımları ayırarak gaz ve bazı organik inorganik türlerin geçirimini sağlamaktadır. Bu nedenle, oksijenin katotta yükseltgen olarak kullanıldığı durumlarda, oksijen anoda doğru difüze olur. Benzer şekilde, amonyum, nitrat, sülfat ve diğer türler de membrandan difüze olabilir. Bakteriler oksijen kullanarak büyüyüp ardından elektron alıcısına dönüşürler (kolombik verimi düşürür) ve enerji üretimi ile alakalı olan türlerin çeşitliliğine katkı sağlarlar.

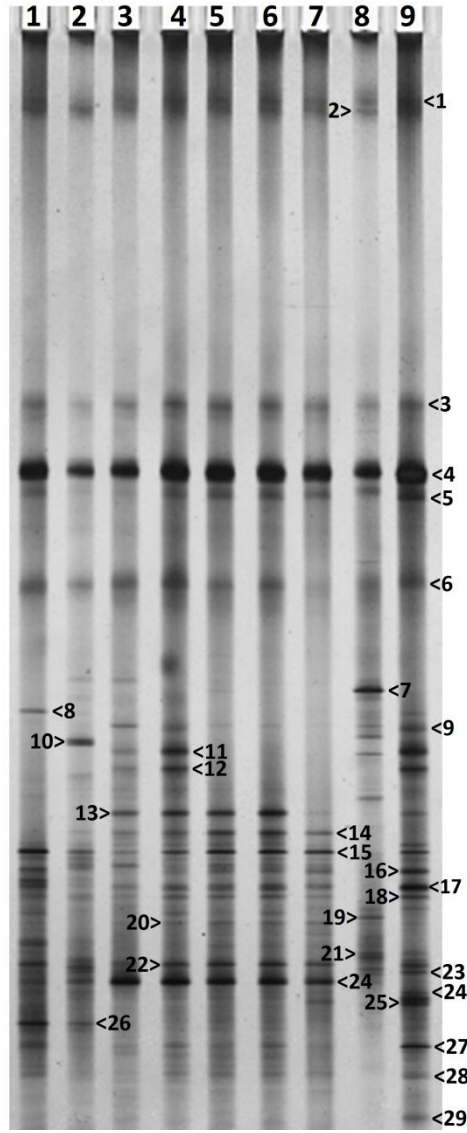
5.5.1 Yaşlı Sızıntı Suyunda Mikrobiyal Komünite'de Değişiklik

Yaşlı çöp sızıntı suyundan örnek ile yapılan DNA ekstraksiyonundan sonra numuneler PCR işlemine tabii tutulmuştur. Bu işlemde sonra örneklerde kültür olup olmadığına agaroz jel yöntemi ile bakılmıştır. Ardından DGGE analizi ile türler birbirinden ayırt edilmiştir. Şekil 5.9'de görülen harfler analizi yapılan numuneleri, numaralar ise ayrı bir türü temsil etmektedir. Buna göre bir numunede birden fazla tür olduğu görülmektedir. Bantlar kesilerek dizi analizi yapılmıştır. Buna göre numunelerdeki türler belirlenmiştir.

Yaşlı çöp sızıntı suyuyla beslenen MYH'de DGGE deki değişiklik ve biyofilm'deki türler Çizelge 5.3'de gösterilmiştir. İlk 8 bant farklı hidrolik bekletme sürelerini 9. Bant ise biyofilm deki mikrobiyal türleri ifade etmektedir. Mikrobiyal türler farklı şartlarda değiştiği görülmüştür. *Uncultured Clostridium* sp.(Bant 8) sadece başlangıç periyodunda görülmüştür, daha sonra gözden kaybolmuştur. Benzer bir şekilde *Pseudomonas* sp. (Bant 25) ve *Uncultured bacterium* clone (Bant 28) biyofilm de ve başlangıç periyodunda görülmektedir daha sonra ortadan kaybolmuştur. Buna zıt olarak *Clostridium* sp. (Bant 9) başlangıç periyodunda görülmemektedir ancak diğer şartlarda görülmektedir. *Shewanella putrefaciens* (Bant 10) ve *Uncultured Firmicutes bacterium* (Bant26) sadece hidrolik bekletme süresi 2 günde görülmektedir, diğer işletme şartlarında ve biyofilm'de görülmemektedir. Kim vd. [56]'ya göre *S. putrefaciens* sızıntı suyunda görülmesi için zamana ihtiyacı vardır. Buna benzer bir şekilde *Clostridium* sp. (Bant 9), *Uncultured Clostridiales bacterium* (Bant 11), *Uncultured Clostridium* (Bant 12), *Uncultured Clostridium* sp.(Bant 13) ve *Geobacter* sp.(Bant 14) diğer işletme şartlarında görülmekte iken hidrolik bekletme süresi 2 günde görülmemektedir. *Uncultured gamma proteobacterium* (Bant 15), *Uncultured Geobacter* sp.(Bant 16), *Uncultured Clostridium* sp.(Bant 17) ve *Uncultured Clostridiales bacterium* clone (Bant 18), *Uncultured Pseudomonas* (Bant 22) ve *Uncultured Geobacter* sp. (Bant 23) tüm hidrolik bekletme sürelerinde ve biyofilm'de görülmektedir. Bu sonuç göstermektedir'ki bu türler ortam şartlarının değişmesinden etkilenmemektedir. Bakteriyel değişim göstermektedir ki sızıntı suyu ile beslenen MYH'de baskın türler *Shewanella* ve *Geobacter* türleridir. *Shewanella* ve *Geobacter* çalışmalarda görülmektedir ki elektrik akımı üretmektedir [57,59]. Substrat olarak laktat ve piruvat'ı harcar onlardan elektrik enerjisi üretmez. *Geobacteraceae* direct bir şekilde redoks tepkimesiyle elektrik enerjisi üretir [58]. DGGE akrilamit jel görüntüsünün yatay yöndeki 9 adet kuyuya ait numaralar Şekil 5.9'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 DGGE Akmilat Jel Görüntüsünde kuyuları temsil eden numuneler

Kuyu no	Substrat	Besleme Sekli	Numune	HRT, gün	KOI, g/L
1	Yaşlı çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	2	1
2	Yaşlı çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	2	2
3	Yaşlı çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	0,75	5
4	Yaşlı çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	0,5	5
5	Yaşlı çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	1,5	5
6	Yaşlı çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	1	5
7	Yaşlı çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	2	5
8	Yaşlı çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	1	5
9	Yaşlı çöp suyu	Sürekli	Anot yüzeyi		



Şekil 5.9 Yaşlı sızıntı suyunda farklı işletme koşullarında DGGE şartları

Çizelge 5.3 Yaşlı sızıntı suyu ile işletilen reaktörde baskın türler

Bant No	Gen Bankası, Erişim No	Mikrobiyal tür	Benzerlik, %	Organizma sınıfı
1	JF817819	<i>Uncultured Geobacter sp. clone</i>	97 %	Bakteri; Proteobacteria; Deltaproteobacteria; Desulfuromonadales; Geobacteraceae; Geobacter;
2	JF817819	<i>Uncultured Geobacter sp. clone</i>	99 %	Bakteri; Proteobacteria; Deltaproteobacteria; Desulfuromonadales; Geobacteraceae; Geobacter;
3	HQ845373	<i>Citrobacter sp.</i>	100 %	Bakteri; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Enterobacteriales; Enterobacteriaceae; Citrobacter.
4	JF817819	<i>Uncultured Geobacter sp.</i>	100 %	Bakteri; Proteobacteria; Deltaproteobacteria; Desulfuromonadales; Geobacteraceae; Geobacter;
5	HM589853	<i>Shewanella sp.</i>	90 %	Bakteri; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Alteromonadales; Shewanellaceae; Shewanella.
6	GU992384	<i>Uncultured bacterium clone</i>	100 %	Bakteri;
7	AB286220	<i>Uncultured Clostridium sp.</i>	98 %	Bakteri; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Clostridiaceae; Clostridium;
8	AB286220	<i>Uncultured Clostridium sp.</i>	100 %	Bakteri Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Clostridiaceae; Clostridium;
9	JN873174	<i>Clostridium sp.</i>	100 %	Bakteri; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Clostridiaceae; Clostridium;
10	HM103350	<i>Shewanella putrefaciens</i>	100 %	Bakteri; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Alteromonadales; Shewanellaceae; Shewanella.
11	FJ393201	<i>Uncultured Clostridiales bacterium</i>	99 %	Bakteri; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales;
12	AB478911	<i>Uncultured Clostridium sp.</i>	100 %	Bakteri; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Clostridiaceae; Clostridium;

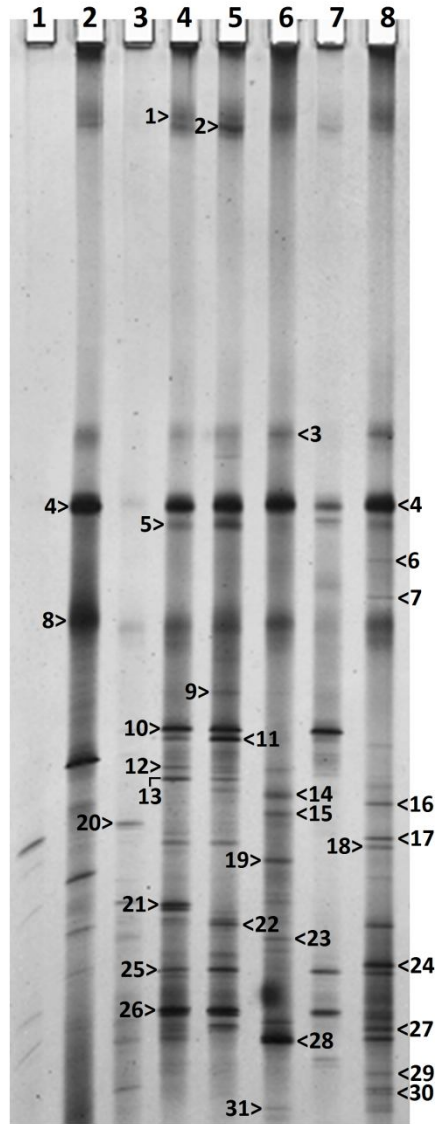
DGGE jel görüntüsünde dikey yöndeki bantlar numaralandırılarak verilmiştir. Bu bantların kesimi yapıldıktan sonra yapılan dizi analizi sonucu elde edilen sekans dizilimlerinin gen bankası erişim numaraları, temsil eden mikrobiyal tür, benzerlik yüzdesi ve organizma sınıfları'de DGGE bant numaraları ile birlikte verilmiştir. Çizelge 5.3'de sızıntı suyu ile beslenen'da MYH reaktörlerinde baskın türlerin filogenetik ağacı verilmiştir. Çizelge 5.5'de görüldüğü üzere Yaşlı sızıntı suyu ile beslenen reaktörlerde türleri temsil eden mikroorganizma sınıflarının önemli bir yüzdesinin yaklaşık olarak eşit yüzdelerle *Firmicutes* (%31), *Deltaproteobakter* (%27) ve *Gamaproteobakter* (%28) ailesine ait türlerden olduğu belirlenmiştir.

5.5.2 Genç Sızıntı Suyunda Mikrobiyal Komünite'de Değişiklik

Genç sızıntı suyu ile beslenen MYH reaktörleri ve anot yüzeyinden alınan numunelere ait bilgiler Tablo 5.11'da verilmiştir. Aynı tablo'da, Şekil 5.56'daki akrilamit jel DGGE görüntüsünün yatay yöndeki 16 adet kuyu numarası da verilmiştir. Şekil 5.56'da DGGE jel görüntüsünde dikey yöndeki bantlar numaralı olarak verilmiş, bu bantların kesimi yapıldıktan sonra yapılan dizi analizi sonucu elde edilen sekans dizilimlerinin gen bankası erişim numaraları, temsil eden mikrobiyal tür, benzerlik yüzdesi ve organizma sınıfları ise Çizelge 5.4'de DGGE bant numaraları ile birlikte verilmiştir. Çizelge 5.5'de genç sızıntı suyu ile beslenen MYH reaktörlerinde baskın türlerin filogenetik ağacı verilmiştir. Genç sızıntı suyu ile beslenen reaktörlerde türleri temsil eden mikroorganizma sınıflarının önemli bir yüzdesinin *Firmicutes* ailesine ait türlerden (%36), %23'unun *Deltaproteobakter*, %20'sinin ise *Gamaproteobakter* (%48) ailesine mensup türlerden olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında az bir yüzdeyle *Betaproteobakter* ve *Epsilonproteobakter* grubu bakterilerin de MYH reaktöründeki gruplardan olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.5)

Çizelge 5.4 Genç sızıntı suyunda DGGE akmilat jel görüntüsü

Kuyu no	Substrat	Besleme şekli	Numune	HRT, gün	KOI, g/L
1	Negatif				
2	Genç çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	2	1
3	Genç çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	2	1
4	Genç çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	1	2
5	Genç çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	1	10
6	Genç çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	1	50
7	Genç çöp suyu	Sürekli	Reaktör ortamı	0,5	50
8	Genç çöp suyu	Sürekli	Anot yüzeyi		



Şekil 5.10 Genç sızıntı suyu ile beslenen MYH reaktörlerinde DGGE Bantları

Çizelge 5.5 Genç sızıntı suyu ile beslenen reaktörde baskın türler

	Gen Bankası, Erişim No	Mikrobiyal tür	Benzerlik, %	Organizma sınıfı
1	JF817819	<i>Uncultured Geobacter sp. clone</i>	97 %	Bacteria; Proteobacteria; Deltaproteobacteria; Desulfuromonadales; Geobacteraceae; Geobacter; environmental samples.
2	JF817819	<i>Uncultured Geobacter sp. clone</i>	99 %	Bacteria; Proteobacteria; Deltaproteobacteria; Desulfuromonadales; Geobacteraceae; Geobacter; environmental samples.
3	HQ845373	<i>Citrobacter sp.</i>	100 %	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Enterobacteriales; Enterobacteriaceae; Citrobacter.
4	JF817819	<i>Uncultured Geobacter sp.</i>	100 %	Bacteria; Proteobacteria; Deltaproteobacteria; Desulfuromonadales; Geobacteraceae; Geobacter; environmental samples.
5	HM589853	<i>Shewanella sp.</i>	90 %	Bacteria; Proteobacteria; Gammaproteobacteria; Shewanellaceae; Shewanella.
6	AP012047	<i>Arcobacter butzleri</i>	100 %	Bacteria; Proteobacteria; Epsilonproteobacteria; Campylobacteriales; Campylobacteraceae; Arcobacter.
7	AP012048	<i>Arcobacter butzleri</i>	100 %	Bacteria; Proteobacteria; Epsilonproteobacteria; Campylobacteriales; Campylobacteraceae; Arcobacter.
8	GU992384	<i>Uncultured bacterium clone</i>	100 %	Bacteria; environmental samples
9	AB478910	<i>Uncultured Clostridium sp.</i>	97 %	Bacteria; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Clostridiaceae; Clostridium; environmental samples.
10	AB286220	<i>Uncultured Clostridium sp.</i>	100 %	Bacteria; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Clostridiaceae; Clostridium; environmental samples
11	JN873174	<i>Clostridium sp.</i>	100 %	Bacteria; Firmicutes; Clostridia; Clostridiales; Clostridiaceae; Clostridium; environmental samples
12	EU638686	<i>Uncultured Firmicutes bacterium clone</i>	97 %	Bacteria; Firmicutes; environmental samples.
13	JF817428	<i>Uncultured Geobacter sp.</i>	100 %	Bacteria; Proteobacteria; Deltaproteobacteria; Desulfuromonadales; Geobacteraceae; Geobacter; environmental samples.

5.6 Membran Analiz Sonuçları

Fourier infrared spektroskopisi (FTIR) kimyasal bileşenlerinin moleküler etkileşimleri hakkında bilgi verir ve kompozit filmlerin mikro-yapısal özelliklerini belirlemek için faydalı bir tekniktir [60]. Bu çalışmada, membran yapısındaki değişiklikler IR spektrumları ile incelenmiş ve membranın özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Daha sonra, membrandaki tıkanmanın belirlenmesi için membran yüzeyinde ATR-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir [60].

Bu çalışmada, CMI 7000 katyon geçiren membranı 24 saat 40°C'de şartlandırılmıştır. ATR-FTIR analizleri ham membran, şartlandırılmış ve MYH reaktöründe kullanıldıktan sonra tıkanmış membranlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, spesifik kimyasal grupların absorpsiyon ve geçirgenliğinde önemli değişimlerin olduğu sonucuna varılmıştır. A çizgisi ham membranı B, genç sızıntı suyunun kullanıldığı reaktörden çıkan membran C ise yaşlı sızıntı suyunun kullanıldığı reaktörden çıkan membrandır.

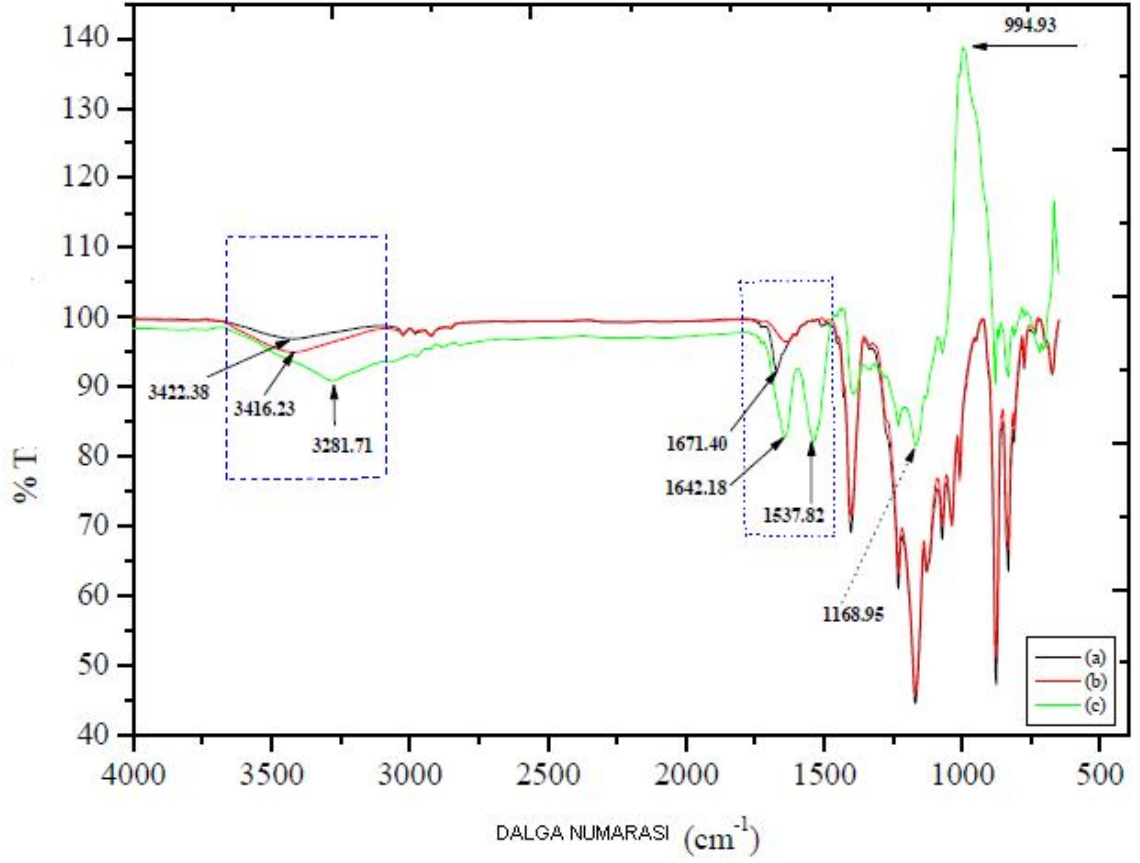
Şekil 5.12'de -OH grubuna ait absorpsiyon bantları 3100-3700 cm^{-1} gibi geniş bir bantta yer almıştır. Bu durum genellikle serbest su molekülleri, SO_3^- grupları nedeniyle oluşmaktadır [61]. SO_3^- grubu katyon değiştirici membranına iyon geçirme özelliği vermektedir. Bu gruba ait bantlar şartlandırılmış ve MYH'nde kullanılmış membranlar için düşük dalga boyuna sahip ve dar bir bantta yer almıştır. Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, kullanılan katyon değiştirici membranın iyon geçirgenliğinin biyolojik tıkanmaya bağlı olarak azaldığı ATR-FTIR analizleri ile belirlenmiştir. 2850-2985 cm^{-1} ve 1446 cm^{-1} dalga boyundaki C-H bağları polietilen grubunu temsil etmektedir [60,61]. 2920 cm^{-1} bandındaki yoğunluk artışı membran yüzeyinin tıkanmışlığının da bir göstergesidir [62]. 1730 cm^{-1} deki bantlar ise karboksil grubunu (C=O) temsil eden humik ve fulvik asit grubunun karakteristik bir bandıdır [62]. MYH reaktöründe kullanılan atıksuyun yaşlı çöp sızıntı suyu olması bu tür organiklerin depolama sahasının yaşlanması ile humifikasyon sürecinde oluşmasına bağlı olarak oluştuğunda bir göstergesidir. Elde edilen sonuçlar, bu gruplara ait bantların yaşlı çöp suyunun arıtıldığı MYH reaktörünün membranında daha belirgin olduğu görülmektedir. 1671 cm^{-1} - 1506 cm^{-1} aralığındaki pikler amin grubunu karakterize

eden bantlardır [63]. Amin grubunun birikim biyolojik kaynaklı membran tıkanmasının da bir göstergesi olarak söylenebilir. Bu grup aynı zamanda protein grubunu temsil ettiğinden mikrobiyal kaynaklı membran tıkanmasını bantların daha yoğun olması bakımından doğrulamaktadır [63]. Sonuçlar, membranların MYH kullanılmasına bağlı olarak performansının ve seçiciliğinin azaldığını da göstermektedir. Şekil 5.11’de kullanılmış membran gösterilmiştir.

Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, MYH reaktörlerindeki membranların kısa sürede tıkanmasını önleyecek yeni reaktör tiplerinin geliştirilmesinin sürdürülebilir bir MYH işletilmesinde önemli bir unsur olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.11 Kullanılmış membran görüntüsü

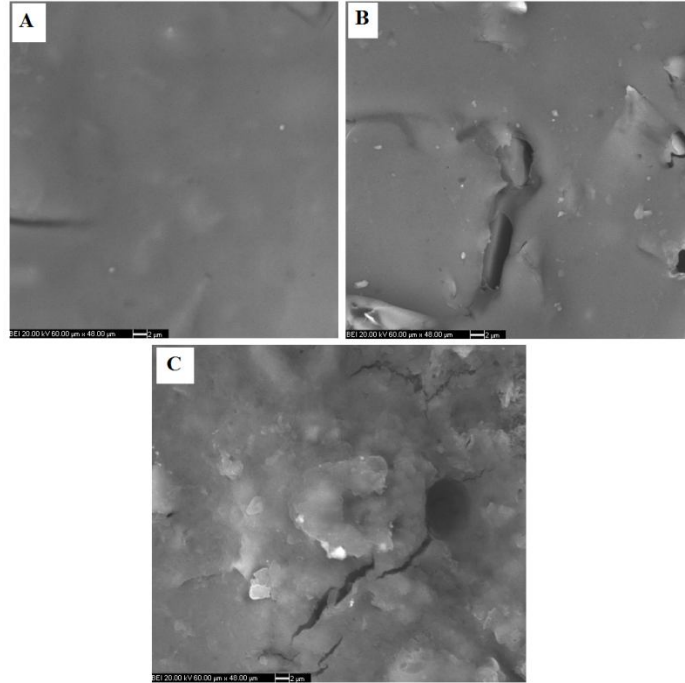


Şekil 5.12 FTIR sonuçları

5.6.1 SEM Sonuçları

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) membran yüzeyinde ayrıntılı araştırma yapmamıza yarar. Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır [52]. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10-4 Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli

elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [61]. Şartlı Membran ile diğer membranların yüzeyleri arasında çok büyük farklılıklar görülmektedir. Membran yüzeyinde birikmeler Şekil 5.13’de görülmektedir.



Şekil 5.13 SEM sonuçları

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez Çalışması kapsamında iki farklı sızıntı suyunun kullanıldığı mikrobiyal yakıt hücreleri devreye alınarak bu sistemin elektrik enerjisi üretimi kapasitesi incelenmiştir. Moleküler Teknikler Kullanılarak MYH'lerdeki tür profili incelenmiştir. MYH Sisteminde kullanılan membranların FTIR ve SEM sonuçlarına bakılarak Membran yüzeyindeki birikmeler araştırılmıştır. Yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda gibidir.

Odayeri düzenli depolama sahasından alınan genç ve yaşlı sızıntı suyu ile 2 farklı sızıntı suyu ile MYH sistemi kurulmuştur.

Genç Sızıntı Suyu ile kurulan reaktörde işletme şartları değiştirilerek farklı hidrolik bekletme sürelerinde ve farklı KOİ oranlarında çalışmalar yapılmıştır. Optimum hidrolik bekletme süresinin 0.5 gün ve optimum KOİ oranının 50000 mg/L olduğu bulunmuştur. Maksimum akım Yoğunluğu 11 A/m^2 ve maksimum güç yoğunluğu 900 mW/m^2 bulunmuştur.

Yaşlı sızıntı suyu ile kurulan reaktörde işletme şartları değiştirilerek farklı hidrolik bekletme sürelerinde ve farklı KOİ oranlarında çalışmalar yapılmıştır. Optimum hidrolik bekletme süresinin 0.5 gün ve optimum KOİ oranının 5000 mg/L olduğu bulunmuştur. Optimum Koşullarda Maksimum Akım Yoğunluğu 6 A/m^2 bulunmuştur.

Genç ve Yaşlı Sızıntı suyu ile kurulan reaktörde atıksudaki farklı pH oranları denenmiş ve optimum pH'ın Atıksuyun ham pH'ı olduğu belirlenmiştir.

MYH'lerdeki Yaşlı sızıntı suyunda tür profilinin belirlenmesi için yapılan moleküler analizler sonucunda sistemde *Uncultured Geobacter sp.* *Uncultured Clostridium sp* ve

Uncultured Clostridiales bacterium clone Uncultured Pseudomonas ve *Uncultured Geobacter* sp. tüm hidrolik bekletme sürelerinde ve biyofilm de görülmektedir.

MYH'lerdeki genç sızıntı suyundaki tür profilinin belirlenmesi için yapılan moleküler analizler sonucunda sistemde Genç sızıntı suyu ile beslenen reaktörlerde türleri temsil eden mikroorganizma sınıflarının önemli bir yüzdesinin *Firmicutes* ailesine ait türlerden (%36), %23'unun *Deltaproteobakter*, %20'sinin ise *Gamaproteobakter* (%48) ailesine mensup türlerden olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında az bir yüzdeyle *Betaproteobakter* ve *Epsilonproteobakter* grubu bakterilerin de MYH reaktöründeki gruplardan olduğu belirlenmiştir.

Membran yüzeyindeki birikimleri gözlemleyebilmek için FTIR analizi yapılmıştır. -FTIR analizleri ham membran, şartlandırılmış ve MYH reaktöründe kullanıldıktan sonra tıkanmış membranlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, spesifik kimyasal grupların absorbanı ve geçirgenliğinde önemli değişimlerin olduğu sonucuna varılmıştır.

SEM analizi sonucunda ise şartlı membran ile diğer membranların yüzeyleri arasında çok büyük farklılıklar olduğu sonucu ortaya çıktığı gözlemlenmiştir.

Yenilenebilir enerjilerden elektrik enerjisi üretimi günümüzde büyük bir öneme sahiptir. Bu açıdan ülkemizde ve dünyamızda sürdürülebilir, rekabetçi ve güvenilir enerji sağlanması açısından alternatif enerji kaynakları büyük önem arz etmektedir. Bu alternatif enerji kaynaklarından biri de Mikrobiyal Yakıt Hücresi (MYH)'dir. MYH sistemlerinin geliştirilmesi, ilk yatırım maliyetinin azatılması için membran yapısı ve reaktör modeli modifiye edilerek, uygun ucuz bir kimyasal mediatör ile enerji üretim veriminin artırılmasına yönelik araştırmaların sürdürülmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Aelterman, P., Rabaey, K., Pham, H.T., Boon, N. ve Verstraete, W., (2006). "Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells", *Environmental Science Technology*, 40: 3388-3394.
- [2] Antonopoulou, G., Stamatelatou, K., Bebelis, S. ve Lyberatos, G., (2010). "Electricity generation from synthetic substrates and cheese whey using a two chamber microbial fuel cell", *Biochemical Engineering Journal*, 50: 10-15.
- [3] Katuri, K.P., Scott, K., Head, I.M., Picioreanu, C. ve Curtis, T.P., (2011). "Microbial fuel cells meet with external resistance", *Bioresource Technology* 102: 2758-2766.
- [4] Chae, K.J., Choi, M.J., Lee, J.W., Kim, K.Y. ve Kim, I.S., (2009). "Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity and bacterial viability in microbial fuel cells", *Bioresource Technology*, 100: 3518-3525.
- [5] Zhuang, L., Zheng, Y., Zhou, S., Yuan, Y., Yuan, H. ve Chen, Y. (2012). "Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment", *Bioresource Technology*, 106: 82-88.
- [6] Kim, J.R., Jung, S.H., Regan, J.M. ve Logan, B.E., (2007). "Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells", *Bioresource Technology*, 98: 2568–2577.
- [7] T.C. Çevre Bakanlığı, Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, (2011). www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/yonetmelikler/kaky.doc, 21 Mart 2012.
- [8] Yerel Yönetimler Portalı, Bildiriler Makaleler, http://www.yerelnet.org.tr/bildiriler_makaleler/bildiri_makale.php?kod=811&tipi=6, 13 Şubat 2011.
- [9] Hasar, H., İpek, U., Kınacı, C., Çakmakçı, M. TÜBİTAK, (2008). "Çöp Sızıntı Sularının Arıtımında Batık Membran Biyoreaktörünün Etkinliğinin Araştırılması", Yayın No:105Y345, Elazığ.
- [10] TUİK, (2003). "Katı Atık Hizmeti Veren Belediye Sayısı, Nüfusu, Yaz ve Kış Mevsimine Göre Ortalama Katı Atık Miktarı", Yayın No: 105, Ankara.

- [11] Danış, Ü., (1996). Çapraz akış ultrafiltrasyon tekniği ile endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [12] Engin, G., Erhan, E., İnce, M., TÜBİTAK, (2007). “Kemerburgaz – Odayeri Düzenli Deponi Sahası Sızıntı Sularının Yüksek Performanslı Kompakt Membran Biyoreaktörlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması”,Yayın No:104Y310, Kocaeli.
- [13] Öztürk,İ., (2005).“Atıksu Arıtımının Esasları sistemlerinin incelenmesi”, <http://web.deu.edu.tr/atıksu/ana58/arityon.html>, 12 Mart 2012
- [14] Özkaya, B., (2006).” Katı Atık Düzenli Depo Sahalarında Atıkların Aerobik ve Anaerobik Ayrışması Üzerine Sızıntı Suyu Geri Devrinin Etkileri”, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] İstanbul Büyükşehir Belediyesi çöp depolama sistemi kurulumu, (2011). <http://www.ibb.gov.tr/tr-TR/Kurumsal/Birimler/IstacAS/Pages/AnaSayfa.aspx>, 13 Mayıs 2012
- [16] Hasar, H., (2001). “Batık Membran – Aktif Çamur Sistemlerinin Arıtma Kapasitesinin Geliştirilmesi ve Modellenmesi”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [17] Ahn, W. Y., Kang, M.S., Yim, S.K., Choi, ve Kim H., (2002). “Advanced Lafill Leachate Treatment Using an Integrated Membrane Process”, Desalination, 149: 109 – 114.
- [18] Tsilogorgis, J., Zouboulis, A., Samaras, P., ve Zamboulis, D., (2008). “Application of a Membrane Sequencing Batch Reactor for Landfill Leachate Treatment”, Desalination, 221: 283 – 493.
- [19] Hasar H., Unsal, S.A., Ipek, U., Karatas, S., Cınar, O., Yaman, C., ve Kınacı, C., (2009). “Stripping/ flocculation/ membrane bioreactor/ reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate”, Journal of Hazardous Materials, 171: 309 – 317.
- [20] Aci, G., (2011). Sızıntı sularının membtran proseslerle arıtılabilirliği: Odayeri Örneği, Yüksek lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Trebouet, D., Schlumpf, J.P., Jaouen, P., ve Quemeneur, F. (2001). “Stabilized Landfill Leachate Treatment by Combined Physicochemical – Nanofiltration Processes”, Water Research, 12: 2935 – 2942.
- [22] Li, H., Han, M., Hou, L., Li, G., ve Sang, N. (2010). “Landfill Leachate Ingestion Induces Protein Oxidation and DNA – Protein Crosslinks in Mouse Visceria”, Journal of Hazardous Materials, 174: 54 – 58.
- [23] Chianese, A., Ranauro R., ve Verdone, N. (1998). “Treatment of Landfill Leachate by Reverse Osmosis”, Water Research, 3: 647 – 652.
- [24] Neczaj, E., Okoniewska, E., Kacprzak, M. (2005). “Treatment of Landfill Leachate by Sequencing Batch Reactor”, Desalination, 185: 357 – 362.

- [25] İ. Koyuncu. (1995). Membran Teknolojisinin Çevre mühendisliğinde kullanım potansiyeli ve ters osmoz ile amonyum iyonu giderimi, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] Koyuncu, İ., ve Topacık, D., (1999). "Sızıntı Sularının Membran Teknolojisi ile Arıtımı" Kent Yönetimi İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu, İstanbul.
- [27] Lloyd D.R., ve Meluch, T.B., (1985). "Selection and evaluation of Membranematerial for liquide separations" In material Science of Synthetic.
- [28] Topacık M., (2006). Çöp Sızıntı sularının nanofiltrasyon ile arıtılması, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Kargı, F. (1993). "Çevre mühendisliğinde biyoprosesler", İzmir 68-79.
- [30] Lefebvre, O., Uzabiaga, A., Chang, I.S., Kim, B.H., ve N.g. H.Y. (2011). "Microbial fuel cells for energy self-sufficient domestic wastewater treatment. A review and discussion from energetic consideration", Applied Microbiology and Biotechnology, 89: 259-270.
- [31] Velasquez-Orta, S.B., Head, I.M., Curtis, T.P., ve Scott, K., (2011). "Factors affecting current production in microbial fuel cells using different industrial wastewaters", Bioresource Technology, 102: 5105–5112.
- [32] Watanabe, K., (2008). "Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy", Journal of Bioscience and Bioengineering, 106: 528-536.
- [33] You, S.J., Zhao, Q.L., Jiang, J.Q., Zhang, J.N. ve Zhao, S.Q., (2006). "Sustainable approach for leachate treatment: Electricity generation in microbial fuel cell", Journal of Environmental Science Heal. Part A, 41: 2721–2734.
- [34] Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S.D., Verhaege, M. ve Verstraete, W., (2004). "Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate", Applied Environmental Microbiology, 70: 5373-5382.
- [35] Schröder, U., Niessen, J. ve Scholz, F., (2003). "A generation of microbial fuel cells with current outputs boosted by more than one order of magnitude", Angewandte Chemie International Edition, 42: 2880–2883.
- [36] Gikas, P., (2008). "Single and combined effects of nickel (Ni(II)) and cobalt (Co(II)) ions on activated sludge and on other aerobic microorganisms: A review", Journal of Hazardous Materials, 159(2-3): 187-203.
- [37] Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde yayınlanmış yayınlar, (2012). <http://www.sciencedirect.com/microbial> fuel cells, 13 Nisan 2013.
- [38] Wei, L., Yuan, Z., Cui, M., Han, H., ve Shen, J., (2012). "Study on electricity-generation characteristic of two-chambered microbial fuel cell in continuous flow mode", International Journal of Hydrogen Energy, 37: 1067–1073.
- [39] Lin, C.K., Katayama, Y., Hosomi, M., Murakami, A. ve Okada, M., (2003). "The characteristics of the bacterial community structure and population dynamics for phosphorus removal in SBR activated sludge processes", Water Research, 37: 2944-2952.

- [40] Shouliang H.U.O, Beidou X.I, Haichan Y.U, Liansheng HE, Shilei F, ve Hongliang, L.I.U. (2008). "Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages" ,Journal of Environmental Sciences, 20: 492-498.
- [41] Kim, H.J, Hyung S, Parka MSH, Changa, I.S., Kima, M., ve Kima, B.H., (2002). "A mediator less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium *Shewanella putrefaciens* ", Enzyme and Microbial Technology, 30: 145–152.
- [42] Chang, I.S., Jae, K.J., Gila, G.C., Kima, M., Joo, H., Chob, B.W., ve Kima, B.H. (2004). "Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor", Biosensors and Bioelectronics, 19: 607–61.
- [43] Puig, S., Serra, M., Coma, M., Cabré, M., M, Balaguer, D., ve Colprima, J., (2011). "Microbial fuel cell application in landfill leachate treatment", Journal of Hazardous Materials, 185: 763–767.
- [44] Jin, D., Wang, P., Bai, Z., Wang, X., Peng, H., Qi, R., Yu, Z. ve Zhuang, G., (2011). "Analysis of bacterial community in bulking sludge using culture-dependent and -independent approaches", Journal of Environmental Sciences, 23(11): 1880–1887.
- [45] Zhang, J.N., Zhao, Q.L., You, S.J, Jiang, J.Q, ve Ren, N.Q. (2012) "Continuous electricity production from leachate in a novel upflow air-cathode membrane-free microbial fuel cel ", Water Science and Technology, 57: 1017-1021.
- [46] You, S.J., Zhao, Q.L., Jiang, J.Q., Zhang, J.N. ve Zhao, S.Q., (2006). "Sustainable approach for leachate treatment: Electricity generation in microbial fuel cell", J. Environmental Science Health Part A, 41: 2721–2734.
- [47] Zhu, N., Cheni, X., Zhang, T., Wu, P., Li, P. ve Wu, J., (2011). "Improved performance of membrane free single-chamber air-cathode microbial fuel cells with nitric acid and ethylenediamine surface modified activated carbon fiber felt anodes". Bioresource Technology, 120: 422-426.
- [48] Ceyhan, C.O., (2005), "Polimeraz Zincir Reaksiyonu", <http://www.gazete.itu.edu.tr/mart/4genetik.pdf>, 13 Mayıs 2012.
- [49] Metcalf ve Eddy, (2003). "Wastewater Engineering Treatment and Reuse", Tata McGraw-Hill, New Delhi.
- [50] Fluke, Dijital Multimetrelere, (2011). <http://www.fluke.com/fluke/trtr/bench-instruments/bench-multimeters/8845a-8846a.htm?PID=55451>, 13 Ocak 2012.
- [51] Membranes International Inc., "CMI-7000 Cation Exchange Membranes", <http://www.membranesinternational.com/tech-cmi.htm>, 13 Mayıs 2012.
- [52] Yongjin, Zou., Cuili, Xiang., Lini, Y., Li-Xian, Sun., Fen, X., ve Zhong, C., (2012) "Mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material" International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33 Issue 18: 4856–4862.
- [53] Yanyan, L., Guohui, W., Jia, H., Xiujuan, L., Xinna, Z. ve Xuedong, W., (2008) "Dispersive liquid–liquid microextraction followed by reversed phase-high

performance liquid chromatography for the determination of polybrominated diphenyl ethers at trace levels in landfill leachate and environmental water samples“ *Analytica Chimica Acta* Volume 615, Issue 1: 96–103.

- [54] Greenman, J., Galvez, A., Giusti, L. ve Ieropoulos, I., (2009). “Electricity from Landfill Leachate Using Microbial Fuel Cells: Comparison with a Biological Aerated Filter”, *Enzyme and Microbial Technology*, 44: 112-119.
- [55] Chae, K.J., Choi, M.J., Lee, J.W., Kim, K.Y., Kim, I.S., (2009). “Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells”, *Bioresourse Technology*, 100: 3518-3525.
- [56] Kim, H.J., Hyung, S., Parka, M.S.H., Changa, I.S., Kima, M., ve Kima, B.H.,(2002). “A mediator less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*”, *Enzyme and Microbial Technology* 30: 145–152.
- [57] Chang, I.S., Jae, K.J, Gila, G.C., Kima, M., Joo, H., Chob, B.W.,ve Kima, B.H. (2004) “Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor”. *Biosensor and Bioelectrochemistry* 19: 607–613.
- [58] Liu, H., Ramnarayanan, R., ve Logan, B.E. (2004). “Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell”. *Environmental Science and Technology* 38: 2281–2285.
- [59] Wei, L., Yuan, Z., Cui, M., Han, H., ve Shen, J. (2012). “Study on electricity-generation characteristic of two-chambered microbial fuel cell in continuous flow mode”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 1067–1073.
- [60] Krivobokov, I.M.Gribov, E.N. Okunev, A.G. Spoto, G. ve Parmon, V.N. (2010). “Transport properties of modified Nafion membranes: Effect of zeolite and precursors”. *Solid State Ionics*, 180: 1694–1701.
- [61] E.W.F. de roever ve I.H. Huisman (2007). “Microscopy as a tool for analysis of membrane failure and fouling”, *Desalination* 207: 35-44.
- [62] K. Boussu, A. Belpaire, A. Volodin, C. Van Haesendonck, P. Van der Meeren, C. Vandecasteele, B. Van der Bruggen (2007), “Influence of membrane and colloid characteristics on fouling of nanofiltration membranes”, *Journal of Membrane Science*, 289: 220–230.
- [63] Mi-Jin Choi Kyu-Jung Chae Folusho F. Ajayi Kyoung-Yeol Kim Hye-Weon Yu Chang-won Kim, ve In S. Kim (2011). “Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance“ *Bioresource Technology* Volume 102, Issue 1: Pages 298–303.
- [64] Ye, F. ve Li, Y., (2009). “Enhancement of nitrogen removal in towery hybrid constructed wetland to treat domestic wastewater for small rural communities”, *Ecological Engineering*, 35(7): 1043-1050.
- [65] Can-Doğan, E. ve Kırılı, L., (2008). “ANAMMOX (anaerobik amonyum oksidasyonu) prosesi”, *C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 4(2): 153-168.

- [66] Yarong, L. Gary K.-C. Lowb, Jason, A. Scott, A. Rose, Amal.(2010). "Arsenic speciation in municipal landfill leachate"Chemosphere, 79: 794–801.
- [67] Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M. ve Buisman, C.J.N. (2006). "Effect of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance", Environmental Science and Technology, 40:5206-5211.
- [68] Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Rabaey, K., Keller, J. ve Cees J.N. (2008). "Towards practical implementation of bioelectrochemical waste water treatment" Trends in biotechnonology, 26:450-459.
- [69] Liu, M., Yuan, Y., Zhang, L., Zhuang, L., Zhou, S. ve Ni, J., (2010). "Bioelectricity Generation by a Gram-Positive Corynebacterium sp. Strain MFCO₃ under Alkaline Condition in Microbial Fuel Cells", Bioresource Technology, 101:1807–1811.
- [70] Liu, M., Yuan, Y., Zhang, L., Zhuang, L., Zhou, S. ve Ni, J., (2010). "Bioelectricity Generation by a Gram-Positive Corynebacterium sp. Strain MFCO₃ under Alkaline Condition in Microbial Fuel Cells", Bioresource Technology, 101:1807–1811.
- [71] Thygesena, A., Poulsenb, F.W. Angelidakic, I., Mind, B., ve Bjerre, B., (2011) "Electricity generation by microbial fuel cells fuelled with wheat straw hydrolysate" Biomass and Bioenergy, 35: 4732-4739.
- [72] Raghavulu, S., Mohan, S.V. , Goud, R.K . ve Sarma P.N., (2009) "Effect of anodic pH microenvironment on microbial fuel cell (MFC) performance in concurrence with aerated and ferricyanide catholytes". Electrochemistry Communications, 11:371-375.
- [73] Oh, S.E. ve Logan, B.E., (2006). "Proton Exchange Membrane and Electrode Surface Areas as Factors that Affect Power Generation in Microbial Fuel Cells", Biotechnological Products and Process Engineering, 70:162-169.
- [74] Selemboa, P.A., Wallis, P., A. Lloyd, ve Logan B. (2009). "High hydrogen production from glycerol or glucose by electrohydrogenesis using microbial electrolysis cells", International Journal of Hydrogen Energy, 34: 5373-5381
- [75] Fana, Y., Xua, S., Schallerb, R., Jiaob, J., Chaplena, F., Liu H.,(2011) "Nanoparticle decorated anodes for enhanced current generation in microbial electrochemical cells"Biosensors and Bioelectronics, 26:1908-1912.
- [76] Ozkaya, B. ve Demir, A., (2011). "Microbial Community Analysis with PCR-DGGE-SEQUENCING Based Molecular Methods in Municipal Solid Waste Management", Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 3: 219

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Afşin Yusuf ÇETİNKAYA
Doğum Tarihi ve Yeri : 16.07.1986, Ankara
Yabancı Dili : İngilizce,
E-posta : afsincetinkaya@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	Cumhuriyet Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Süleyman Demirel Anadolu Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010-Devam Ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi	Çevre Mühendisliği

YAYINLARI

YAYINLARI

Makale

- 2013 **Cetinkaya, A.**, Özkaya, B., Çakmakcı, M., Dentas C. and Sahinkaya, E., (2013). "The Change of Surface and structure properties of cation exchange membrane in microbial fuel cell"Int. J. of Global Warming, 36, 399-405, (2013)
- 2012 Özkaya, B., **Cetinkaya, A.**, Sahinkaya, E., Çakmakcı, M. and Karadag, D., (2012). "Bioprocess and Biosystems Engineering "Electricity Generation from Young Landfill Leachate in a Microbial Fuel Cell",

Bildiri

- 2012 Özkaya, B., Denктаş, C., **Çetinkaya, Y.A.**, Cakmakci, M., Karadağ, D. (2012). "Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Membranların Mikro Yapısındaki Değişimler 2. Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu"
- 2011 Akoğlu, B., Aci, G., **Cetinkaya, A.**, Ozkaya, B., Karadag, D., Cakmakci, M., (2011). "Comparing TiO2 Coated Titanium and Graphite Electrodes for Electricity Generation in two Chamber Microbial Fuel Cell" Int. J. of Global Warming Fuel Cell Seminar & Exposition, Orlando, Florida, USA

Proje

1. Özkaya, B., Denктаş, C., **Çetinkaya, Y.A.**, Cakmakci, M., Karadağ, D."Mikrobiyal Yakıt Hücresi İle Asit Oluşumu ve Metan Oluşumu Safhasındaki Katı Atık Depolama Alanı Sızıntı Sularından Elektrik Üretimi" 109Y269 nolu TÜBİTAK Projesi.
2. Cakmakci, M., Denктаş, C., **Çetinkaya, Y.A.**, Karadağ, D., "Yüzeyi Kaplanmış Ultrafiltrasyon Membranları ile İçme Suyu Kaynaklarındaki Organik Maddelerin Arıtılabilirliği" 111Y022 nolu TÜBİTAK Projesi.
3. Özkaya, B., Cakmakci, M., Karadağ, D., **Çetinkaya, Y.A.**, Köroğlu, E., (2012) "Mikrobiyal Yakıt Hücresi Teknolojisi İle Bira Endüstrisi Atıksularından Elektrik Enerjisi Üretimi" 2012-05-02-KAP06 no.lu YTÜ BAP projesi.

